

2026/27. öa keemiaolümpiaadi lahtise võistluse ülesanded
Vanem rühm (11. ja 12. klass)
2. oktoober 2026

1. Ühe kurikuulsa rühma elemendid

(10 p)

Elemendid **X**, **Y** ja **Z** kuuluvad ühte rühma. Element **X** esineb normaaltingimustes hallikasmustade kristallidena. Elemendi **X** soolasid **A** ja **B** lisatakse söögisoolale, sest **X** on inimesele oluline mikroelement, mida leidub toidus vähe. Sool **A** on binaarne sool, mida saab valmistada soola **B** ($w(\text{X}) = 59,3\%$) kuumutamisel, mille käigus vabaneb hapnik (**reaktsioon 1**). Elemendi **X** vees lahustumatut soola **C** kasutatakse põllumajanduses atmosfääris oleva vee kondenseerimiseks pilvedeks, kutsumaks esile vihmaadu. Soola **C** on laboris võimalik valmistada veeslahustuvate soolade **A** ja **D** ($M(\text{D}) = 169,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) vahelisel reaktsioonil (**reaktsioon 2**), kus tekib kollane sade, mis värvub valguse käes ajapikku tumedamaks (**reaktsioon 3**). Nii element **Y** kui ka **Z** on normaaltingimustes gaasilises olekus. **Y** on kollakasroheline ning **Z** on helekollane. Element **Y** moodustab mitmeid hapnikhappeid, millest **E** ja **F** on tugevad happed. Hape **E** võib tekkida hape **F** disproportsioneerumisel, kus tekib lihtainena ka element **Y** (**reaktsioon 4**). Happed **F** on elemendi **Y** oksüdatsiooniate **V**.

a) Määra ühendite **A–F** keemilised valemid. (3)

b) Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsioonide 1–4** võrrandid. Vihje: *disproportsioneerumine viitab lagunemisele, kus toimub ühe ja sellesama elemendi üheaegne oksüdeerumine ning redutseerumine.* (2,5)

Elemendid **X**, **Y** ja **Z** moodustavad omavahel binaarseid ühendeid. Suurima arvu selliseid ühendeid moodustavad elemendid **X** ja **Z** üldvalemiga XZ_n .

c) Vali neli erinevat n väärtust, mille korral on vastavad binaarsed ühendid stabiilsed, võttes arvesse elementide **X**, **Y** ja **Z** väliskihi elektronstruktuuri. (1)

d) Vali, miks just elemendid **X** ja **Z** moodustavad enim stabiilseid binaarseid ühendeid kõikide elementide **X**, **Y** ja **Z** paaride hulgast. (1)

- ☐ **X** ja **Z** on rühmas enim reaktiivsed elemendid.
- ☐ **X** ja **Z** aatomite väliskihis on kõige rohkem elektrone.
- ☐ Võimalikest paaridest on **X** ja **Z** elektronegatiivsused suurima erinevusega.
- ☐ Võimalikest paaridest on **X** ja **Z** aatomiraadiused suurima erinevusega.

Elemendid **Y** ja **Z** moodustavad omavahel kolm stabiilset binaarset ühendit **G**, **H** ja **I**, kus $M(\text{G}) > M(\text{H}) > M(\text{I})$. Ühendit **H** kasutatakse uraani rikastamisel uraani gaasilisele kujule viimiseks. Selleks viiakse läbi reaktsioon uraani ja ühendi **H** vahel, milles tekib uraani ja elemendi **Z** ühend **J**, kus uraan on oma maksimaalses oksüdatsiooniasemes, ning ühend **I** (**reaktsioon 5**).

e) Määra ühendite **G–J** keemilised valemid. (1)

f) Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsiooni 5** võrrand. (0,5)

g) Järjesta elemendid **X**, **Y** ja **Z**... (1)

- i) ... aatomiraadiuse kasvu järjekorras.
- ii) ... elektronegatiivsuse kasvu järjekorras.

2. Võõrad ja peidetud ühendid

(11 p)

Gaas **X** (ladinakeelse nimetusega "võõras") pandi reageerima halogeeniga Y_2 ning reaktsioonisegu kuumutati niklist anumal temperatuurini 400°C . Kirjeldatud reaktsiooni käigus tekib binaarne ühend **A**, mis sisaldab massi järgi 36,66% halogeeni **Y**. Ühendis **A** on **X** : **Y** moolisuhe vastavalt 1 : 4.

a) Tuvasta gaas **X**, halogeen **Y** ja ühend **A**, kirjutades vastavad keemilised sümbolid või valemid. (2)

Gaas **Z** (ladinakeelse nimetusega “peidetud”) asub perioodilisustabelis **X**-iga samas rühmas. **Z** ja Y_2 ei reageeri omavahel samamoodi nagu **X** ja Y_2 , kuna tekkiv ühend on termodünaamiliselt ebastabiilne ning laguneb kergesti kõrgemal temperatuuril. Üks võimalikest sünteesimeetoditest on UV-kiirguse kasutamine temperatuuril $-196\text{ }^\circ\text{C}$, mille tulemusena tekib tugev binaarne oksüdeerija **B** ($w(\text{Y}) = 31,20\%$) (**reaktsioon 1**). Ühtlasi on **B** kõigi teiste gaasi **Z** ühendite saamise alguspunkt.

B reaktsioonil antimonpentafluoriidiga tekib ebastabiilne sool **C** (vihje: toimub halogeeniülekanne), mille kation pärineb ühendist **B** (**reaktsioon 2**). Kui **B** reageerib ühendiga **D** ($w_{\text{halogeen}} = 26,05\%$), moodustub ühe saadusena ühend **E** (**reaktsioon 3**). Nii **D** kui ka **E** on halogeenisoolad ning mõlemad koosnevad samadest elementidest. **D** ja **E** metallikatiooni oksüdatsioonistmed ei ole vastavale metallile tüüpilised, kumbki oksüdatsioonistaste pole kõrgem kui IV ning reaktsiooni käigus muutub see ühe võrra.

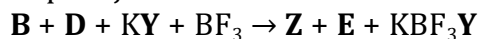
b) Tuvasta gaas **Z** ning ühendid **B–E**. (5)

B reageerimisel soolaga $[\text{HCNH}^+][\text{AsF}_6^-]$ tekib uus sool **F** (**reaktsioon 4**). On teada, et **B** liitub katiooniga $[\text{HCNH}^+]$, moodustades uue lineaarse struktuuriga katiooni, mis sisaldab ühte C–H sidet.

c) Joonista soola **F** katiooni tasapinnaline struktuurivalem. (1)

d) Kirjuta ja tasakaalusta **reaktsioonide 1, 2 ja 4** võrrandid. (2)

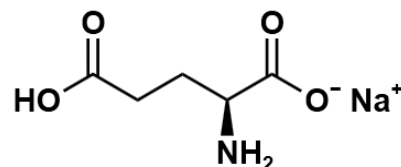
e) Lõpeta ja tasakaalusta **reaktsiooni 3** võrrand. (1)



3. Maitse olemus

(10 p)

MSG (mononaatriumglutamaat) on glutamiinhappe sool, mida leidub näiteks tomatites ja vetikates. Seda kasutatakse toiduvalmistamisel maitsetugevdajana, mis võimendab toidu umamist maitset näiteks hautistes ja lihasuppides. Kuna tegemist on happelise soolaga ja see sisaldab naatriumkatioone, muudab sool lisaks umami maitse tugevdamisele ka toidu tajutavat hapusust ja soolasust.



a) Joonista glutamiinhappe kõikvõimalikud vormid tulenevalt selle dissotsiatsioonist vesilahuses. (2)

Parempoolse karboksüülrühma (C1) dissotsiatsioonikonstant (K_a) on $10^{-2,19}$, vasakpoolse karboksüülrühma (C5) dissotsiatsioonikonstant on $10^{-4,25}$ ning aminorühma (C2) korral $10^{-9,67}$.

b) Arvuta 1 dm^3 lahuse pH, mis valmistati 23,04 g MSG lahustamisel vees. Eelda, et lahuse ruumala MSG lahustamisel ei muutu. (4)

Kui sa ei suutnud eelmist alapunkti lahendada, eelda, et lahuse pH on 6,96.

c) Arvuta kõigi lahuses esinevate glutamiinhappe neutraalsete vormide kontsentratsioonid ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). (1,5)

d) Arvuta söögisooda (NaHCO_3) mass (g), mis tuleb valmistatud glutamiinhappe lahusele lisada, et muuta lahus neutraalseks. Eelda, et CO_2 ei eraldu. Süsihappe dissotsiatsioonikonstandid $K_{a1} = 4,3\cdot 10^{-7}$ ja $K_{a2} = 4,7\cdot 10^{-11}$. (2)

e) Arvutage NaCl mass, mis vastab 23,04 g MSG-le naatriumisisalduse poolest. (0,5)

4. Vee leelisus

(9 p)

Leelisus (L) iseloomustab nende osakeste kontsentratsiooni vees, mis on võimelised siduma vesinikioone. Loodusliku vee leelisuse määravad põhiliselt CO_3^{2-} , HCO_3^- ning OH^- ioonid, kuid seda võivad kõrgema pH korral mõjutada ka teised nõrkade hapete anioonid. Leelisus vastab happe hulga ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), mis kulub leelisust põhjustavate ionide neutraliseerimiseks:

$$L = [\text{OH}^-] + [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}]$$

Keskkonnakeemia laboris uuriti looduslikku veeproovi, mille pH väärtuseks mõõdeti 9,80. On teada, et veeproovis sisalduvate anorgaaniliste süsinikku sisaldavate osakeste üldkontsentratsioon on $5,41 \cdot 10^{-2}$ M ja $K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4,69 \cdot 10^{-11}$. Ülesande lahendamisel on abiks järgmised valemid:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] \quad \text{pOH} = -\log[\text{OH}^-] \quad \text{pH} + \text{pOH} = 14$$

a) Arvuta veeproovi: **i)** $[\text{H}^+]$, **ii)** $[\text{OH}^-]$, **iii)** $[\text{CO}_3^{2-}]$, **iv)** $[\text{HCO}_3^-]$ ning **v)** L ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Vihje: kasuta $[\text{CO}_3^{2-}]$ ja $[\text{HCO}_3^-]$ arvutamiseks K_{a2} avaldise põhjal koostatud võrrandid. (4)

b) Tuleta leelisuse L avaldis veeproovi jaoks, mis sisaldab kõiki karbonaat- ja fosfaatsüsteemi ioone ning hüdroksiid- ja vesinikioone. (0,5)

Leelisuse määramisel happe-aluse tiitrimisel kasutatakse kahte kindlale pH väärtusele vastavat lõpp-punkti, mis tehakse kindlaks näiteks fenoolftaleiini ja metüüloranžiga. Veeproovi tiitritakse esmalt pH väärtuseni 8,3, mille saavutamiseks kulunud happe hulk iseloomustab *fenoolftaleiinset leelisust* x_1 ($\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$), ning seejärel pH väärtuseni 4,3, mille saavutamiseks kulunud happe hulk väljendab *üldleelisust* x_0 ($\text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Leelisust avaldatakse sageli tiitrimiseks kulunud happe hulgale vastava CaCO_3 või HCO_3^- massikontsentratsioonina ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Ümberarvutamisel lähtutakse CaCO_3 või HCO_3^- ja happe vaheliste reaktsioonivõrrandite stöhiomeetriast.

Laborandile anti tiitrimiseks 100 cm^3 nõrgalt aluselist veeproovi. Proovi tiitriti $0,100 \text{ M}$ HCl lahusega ning tulemused kanti alltoodud tabelisse:

Katse nr	pH 8,3-ni kulunud titrandi ruumala V (cm^3)	pH 8,3-st pH 4,3-ni kulunud titrandi ruumala V (cm^3)
1	3,87	8,24
2	3,85	8,25
3	3,77	8,31

c) Kirjuta, millist värvi on veeproovi lahus **i)** pH = 8,3 ja **ii)** pH = 4,3 juures. (1)

Indikaator	Fenoolftaleiin	Metüüloranž
Pöördeala (pH)	8,2–10,0	3,2–4,4

d) Arvuta keskmised **i)** fenoolftaleiinse leelisuse x_1 ja **ii)** üldleelisuse x_0 väärtused. (2)

e) Esita alapunktis **d)** leitud leelisuse väärtused x_1 ja x_0 vastava CaCO_3 massikontsentratsioonina ($\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$). Anna vastused kolme tüvenumbriga. Juhul, kui Sa ei leidnud alapunktis **d)** x_1 ja x_0 väärtuseid, kasuta arvutuse läbiviimisel $x_1 = 3$ ja $x_0 = 11$. (1)

Puhvermahtuvus iseloomustab tugeva happe või aluse moolide hulka, mida tuleb lisada 1 dm^3 puhverlahusele, et muuta selle pH väärtust 1 ühiku võrra.

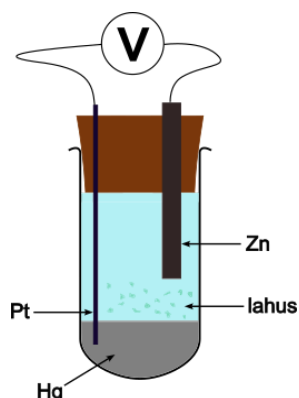
f) Vali, millise pH juures on karbonaathapete puhvermahtuvus kõige suurem. (0,5)

- ☐ 4,3
☐ 7,0
☐ 8,3
☐ 10,3

5. Vanad elektrokeemilised rakud

(8 p)

Joonisel on näidatud J. L. Clarki valmistatud elektrokeemiline rakk, mida kasutati 19. sajandi lõpus, et rakus toimuvast isevoollisest reaktsioonist saada stabiilset pinget. Sellega oli võimalik kalibreerida voltmeetreid. Rakus kasutati vedelat elavhõbedat, millesse ulatus inertne plaatina elektrood. Elavhõbeda kihi peal oli küllastunud tsinksulfaadi lahus, milles oli ka tahkeid elavhõbe(I)sulfaadi ja tsinksulfaadi kristalle (joonisel kujutatud väikeste täppidena). Teine elektrood oli tsinkpulk.



Isevooluliste reaktsioonide korral väheneb Gibbsi energia, G , mis iseloomustab võimet teha kasulikku tööd. Standardse Gibbsi energia muutuse, ΔG° , ja standardse raku nullvoolupotentsiaali, E° , seob järgmine valem, milles n on reaktsioonis osalevate elektronide arv ja F on Faraday konstant, $F = 96485 \text{ A}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$.

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$$

Tabelis on antud asjakohaste redokspaaride standardsed redutseerimispotentsiaalid. aq, t ja v tähistavad vastavalt lahusefaasi, tahket ja vedelat olekut.

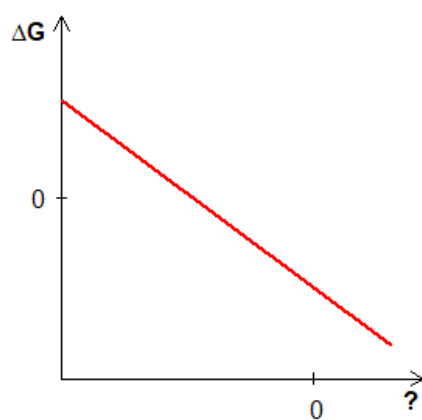
Redokspaar	$E^\circ \text{ (V)}$
$\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Zn}(\text{t})$	-0,76
$\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{t}) + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg}(\text{v}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$	+0,62

- a) Kirjuta reaktsioonivõrrandid, mis kirjeldavad rakus toimuvat isevoollist reaktsiooni **i)** anoodil ja **ii)** katoodil aset leidvaid protsesse ning **iii)** vastav üldreaktsioon. (1,5)
- b) Määra, kuidas (+/-) on isevoollise reaktsiooni korral laetud **i)** anood ja **ii)** katood. (1)
- c) Arvuta raku standardne nullvoolupotentsiaal E° . (1)

Elektrokeemilise raku potentsiaal sõltub temperatuurist. Erinevatel temperatuuridel rakupotentsiaali mõõtmisega on võimalik leida erinevaid termodünaamilisi suuruseid.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \Delta G = -nFE$$

Alloleval graafikul on näidatud Gibbsi energia muutumine mingi reaktsiooni jaoks mingi teise parameetri muutumisel.



- d) Vali kõik graafikul toodud küsimärgi asemele sobivad suurused. (1)
- ☐ T (absoluutne temperatuur)
 - ☐ t (Celsiuse temperatuur)
 - ☐ E (rakupotentsiaal)
 - ☐ n (reaktsioonis osalevate elektronide arv)

E. Weston patenteeris 1891. aastal üsna sarnase koostisega elektrokeemilise raku. Põhiliseks erinevuseks oli see, et tsinkelektroodi asemel kasutati kaadmiumelektroodi ning ZnSO_4 asemel CdSO_4 . Westoni elemendi temperatuurikonstant on väga väike, mis tähendab, et potentsiaal ei sõltu eriti suurel määral temperatuurist. Sõltuvus E ja t vahemikus $0 \dots 40^\circ\text{C}$ on järgmine:

$$E_t = 1,01864 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20) - 9,5 \cdot 10^{-7}(t - 20)^2 + 1 \cdot 10^{-8}(t - 20)^3$$

kus E_t [V] on potentsiaal temperatuuril t [$^\circ\text{C}$] ning väärtus 1,01864 V on potentsiaali väärtus temperatuuril 20°C . Eelda, et entalpia, H , ja entroopia, S , ei sõltu temperatuurist.

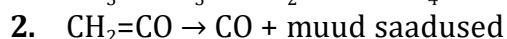
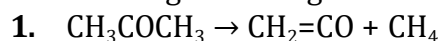
e) Leia Westoni elemendis toimuva reaktsiooni entalpia muut, ΔH . Eelda, et $E_t \approx 1,01864 - 4,06 \cdot 10^{-5}(t - 20)$. (2,5)

f) Leia Westoni elemendis toimuva reaktsiooni entroopia muut, ΔS . Eelda, et potentsiaali sõltuvust temperatuurist kirjeldab veel rohkem lihtsustatud valem, $E_t \approx 1,01864$. (1)

6. Atsetooni lagunemise kineetika

(11 p)

Atsetoon laguneb kõrgemal temperatuuril ($\sim 600^\circ\text{C}$) järgmise mehhanismi järgi:



Lähteaine algkontsentratsiooni c_0 ja kontsentratsiooni c ajahetkel τ seovad integreeritud kiiruse võrrandid. Nende võrrandite kuju sõltub reaktsiooni järgust n .

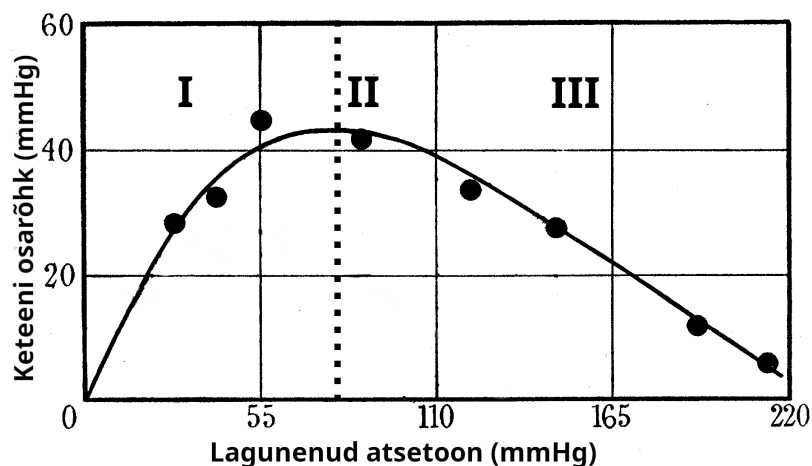
$$\frac{1}{1-n} \left(c_0^{1-n} - c^{1-n} \right) = k(\tau - \tau_0), \quad n \neq 1 \quad \ln c_0 - \ln c = k(\tau - \tau_0), \quad n = 1$$

Kui ruumala on konstantne, siis võib kontsentratsioonid asendada osarõhkudega ja vastupidi.

a) Kirjuta kiirusevõrrandid reaktsioonide 1. ja 2. jaoks. Avalda kiirused v_1 ja v_2 lähteainete kadumise kaudu. Tähistä kiiruskonstant k vastava alaindeksiga. (2)

b) Temperatuuril 595°C ja atsetooni algrõhul 200 mmHg vähenes atsetooni osarõhk pooleni algsest 132 sekundiga. Arvuta kiiruskonstant k_1 1. reaktsiooni jaoks. (1)

Alloleval graafikul on näha keteeni (vaheprodukti) osarõhu sõltuvust atsetooni osarõhust. Horisontaaltelje väärtused näitavad, kui palju atsetooni on lagunenud.



c) Võrdle graafikul tähistatud piirkondades (I, II ja III) reaktsioonide 1. ja 2. kiiruseid v_1 ja v_2 . Piirkond II asub tegelikult punktiirjoone peal! Pane võrratustesse õige märk ($<$, $>$, $=$). (1,5)

I	II	III
$v_1 \dots v_2$	$v_1 \dots v_2$	$v_1 \dots v_2$

Graafikult on näha, et maksimaalne keteeni osarõhk on 44 mmHg. Selleks hetkeks on atsetooni osarõhk vähenenud 72,5 mmHg võrra. See olukord saavutati 85,6 sekundit pärast reaktsiooni algust.

- d) Arvuta algne atsetooni osarõhk. Juhul, kui Sa ei leidnud alapunktis **b)** kiiruskonstanti k_1 , kasuta väärtust $3 \cdot 10^{-3}$ (õige ühikuga). (1)
- e) Arvuta kiiruskonstant k_2 . Juhul, kui Sa ei leidnud alapunktis **b)** kiiruskonstanti k_1 või alapunktis **d)** atsetooni algrõhku, kasuta väärtusi $k_1 = 3 \cdot 10^{-3}$ (õige ühikuga) ja $p_0 = 300$ mmHg. Vihje: graafikul on piirkond, kus $v_1 = v_2$; asenda selles avaldises kiirused neile vastavate võrranditega. (2,5)

Reaktsiooni kiiruskonstandi k sõltuvust erinevatest teguritest kirjeldab järgmine võrrand:

$$k = A \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{E_a/(0,693RT)}$$

E_a tähistab aktivatsioonienergiat ehk vähimat energiat, mis tuleb süsteemile anda selleks, et kulgeks reaktsioon. A on konstant, mis on seotud osakeste omavaheliste põrgete sagedusega. $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ on universaalne gaasikontant. T on temperatuur.

Atsetooni lagunemise kiirust mõõdeti erinevatel temperatuuridel. Saadud andmed on tabelis:

Temperatuur (t) [$^{\circ}\text{C}$]	Kiiruskonstant (k) [s^{-1}]
542	0,000415
552	0,000693
562	0,00116
582	0,00301
602	0,00730
612	0,0116
622	0,0182

- f) Vali, millises teljestikus annavad mõõdetud andmed lineaarse seose. T tähistab absoluutset temperatuuri, t aga Celsiuse temperatuuri. (1)

☐ k vs t	☐ $\ln k$ vs t	☐ $\ln k$ vs $\ln T$	☐ $\log(k^{-1})$ vs T^{-1}
☐ $\log k$ vs t^{-1}	☐ k^{-1} vs T	☐ $\ln k$ vs t^{-1}	☐ $\ln k$ vs T^{-1}

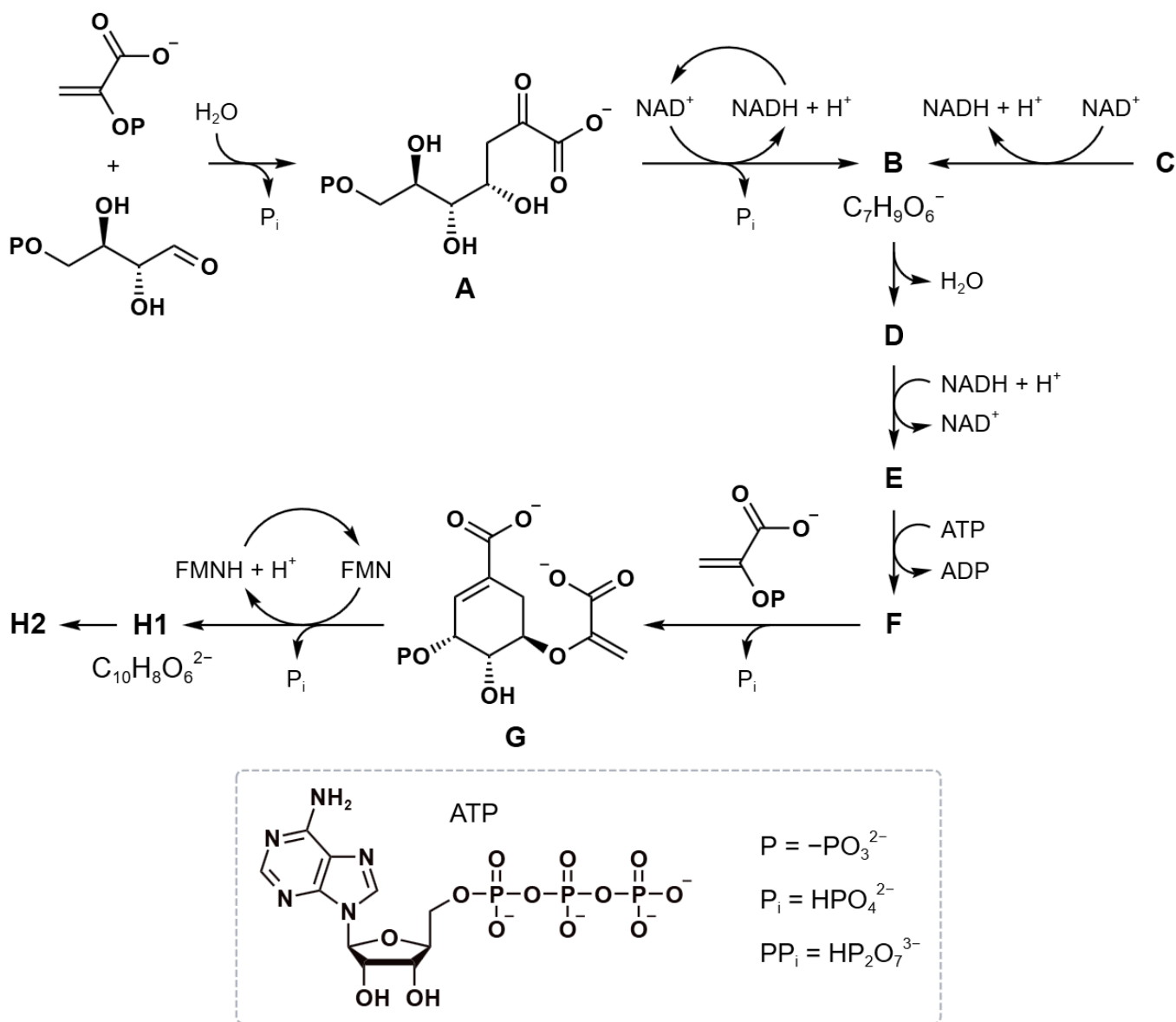
- g) Arvuta reaktsiooni aktivatsioonienergia E_a . Eelda, et see ei sõltu mõõdetud vahemikus temperatuurist. (2)

7. Erilised metaboliidid

(10 p)

Paljude bakterite, arhede, seente ning vetikate elutegevuseks vajalike metaboliitide biosüntees hõlmab alltoodud skeemil kujutatud reaktsioone, mille lõppsaadused **H1** ja **H2** on lähteaineks mitmetele aromaatsetele aminohapetele ning lipiidsetele vitamiinidele.

Biokeemilisi reaktsioone katalüüsivad valgulise ehitusega ensüümid, mille talitlust toetavad mittevalgulised koensüümid, nagu ATP (adenosiin\text{NAD}^+ (nikotiinamiid-adeniindinukleotiid) ning FMN (flaviinmononukleotiid). ATP on fosforüülrühma P ($-\text{PO}_3^{2-}$) doonor, mis käitub hüdrolyütilistes asendusreaktsioonides hea lahkuva rühmana P_i (HPO_4^{2-}). ATP võib hüdrolyüsuda nii ADP-ks (adenosiindifosfaat), loovutades ühe fosforüülrühma kui ka AMP-ks (adenosiinmonofosfaat), mille käigus tekib pürofosfaatrühm PP_i ($\text{HP}_2\text{O}_7^{3-}$). NAD^+ ja FMN osalevad redoksreaktsioonides vesiniku kandjatena, olles seejuures redutseerijateks – NAD^+ hüdrüidioonina (H^-), FMN aga vesiniku radikaalina ($\text{H}^\cdot$).



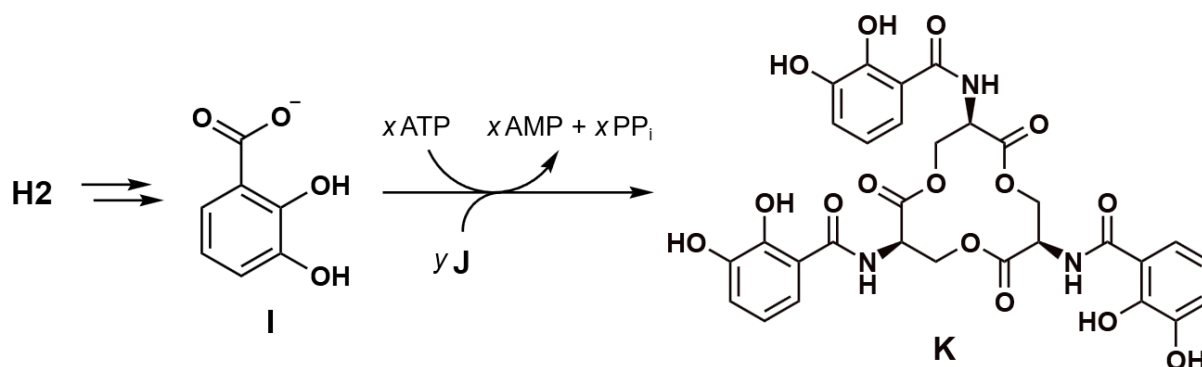
Vihjed:

- $A \rightarrow B$ käigus moodustub kolme kiraalse tsentriga tsükkel.
- Ühendis C on neli kiraalset tsentrit.
- Reaktsioonides $A \rightarrow B$ ja $G \rightarrow H1$ käituvad koensüümid NAD^+ ning FMN esmalt vesiniku aktseptorina ja hiljem uuesti vesiniku doonorina.
- $H1 \rightarrow H2$ katalüüsib ensüüm hüdroksümutaas, viies läbi hüdroksüülrühma ümberasetumist.
- $H1$ ja $H2$ on asendiisomeerid.

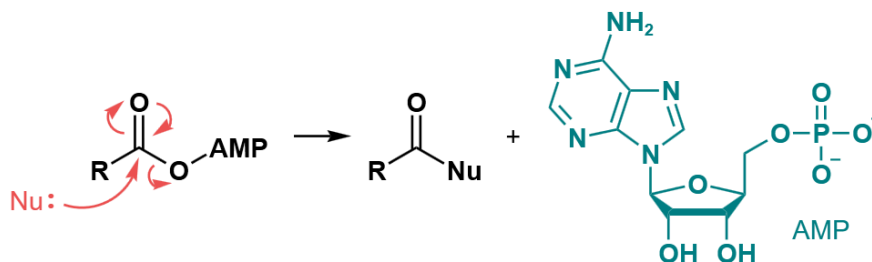
a) Vali, millise nimelise reaktsiooniga sarnaneb ühendi A biosünteesireaktsioon. (0,5)

- ☐ Aldoolreaktsioon
- ☐ Claiseni kondensatsioon
- ☐ Dieckmanni kondensatsioon (intramolekulaarne Claiseni kondensatsioon)
- ☐ Michaeli 1,4-liitumisreaktsioon

Teatud bakterid sünteesivad ühendist $H2$ sekundaarset metaboliiti K , mis aitab neil ümbritsevast keskkonnast rauda (Fe^{3+} ionide kujul) siduda ja omastada. Metaboliit K moodustub katehhooli I reageerimisel L -aminohappega J .



Järjestikustes reaktsioonides aktiveeritakse ATP abil karboksüülrühmad (s.t muudetakse need parema lahkuva rühma abil nukleofiili suhtes reaktiivsemaks) edasisteks nukleofiilseteks atsüülasendusteks. Nu = nukleofiil.

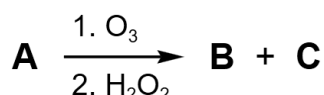


- b) Joonista **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **H1**, **H2** ning **J** struktuurivalemid. Struktuurivalemite joonistamisel ei pea keemiliste sidemete stereokeemiat näitama. (8)
- c) Määra, mitmedendaatne on ühend **K**, kui ühe rauaiooniga kelateerumisel osalevad kõik katehhoolrühmad. (0,5)
- d) Määra reaktsioonis $I \rightarrow K$ kordajate x ja y väärtused. (1)

8. Karboksüülhapete mõistatus

(9 p)

Teatud monoproteonse karboksüülhappe **A** oksüdeerimisel osonolüüsi teel saadi kaks uut karboksüülhapet: monoproteonne hape **B** ja diproteonne hape **C**.



Reaktsioonisegust eraldatud 2,000 g **C** tiitrimiseks kulus 17,44 cm³ 10%-list KOH lahust ($\rho = 1,090 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). On teada, et **A** sisaldab hargnemata süsinikahelat ning reageerib broomiga moolisuhtes 1 : 1, moodustades ühendi **D** ($w_{\text{broom}} = 52,92\%$).

- a) Arvuta:
- karboksüülhappe **A** molaarmass ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). (1,5)
 - KOH-ga reageeriva karboksüülhappe **C** hulk (mol). (1,5)
- b) Kirjuta karboksüülhapete i) **C** ja ii) **A** summaarsed molekulivalemid. (4)
- c) Joonista karboksüülhapete **A**, **B** ning **C** struktuurivalemid. (1,5)
- d) Vali, milline reagent või reagentide kombinatsioon sobib broomi asemel karboksüülhappe **A** kvalitatiivseks tõestamiseks. (0,5)
- ☐ Jonesi reagent ($\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$)
- ☐ Lahjendatud HCl lahus
- ☐ Jahe lahjendatud KMnO_4 lahus
- ☐ 1. LiAlH_4 , 2. H_3O^+

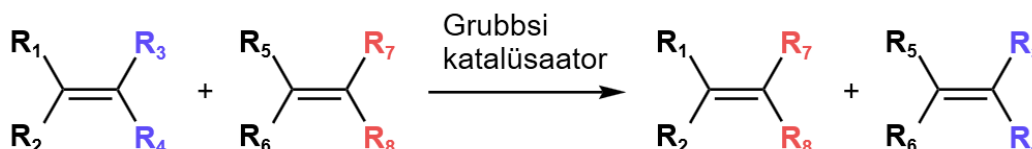
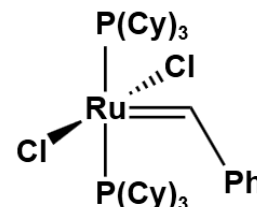
9. Siirdemetallid orgaanilises keemias

(12 p)

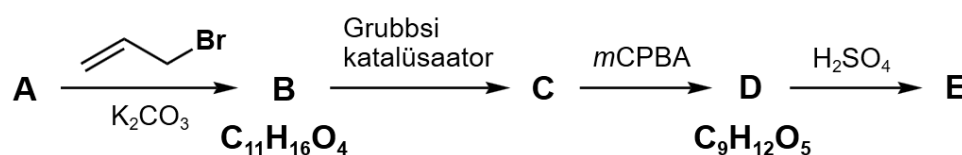
Uute süsinik–süsinik sidemete loomine on tänapäeva orgaanilise keemia üheks alustalaks. Seda on võimalik saavutada näiteks organometalliliste ühendite abil. Selles ülesandes tutvume mõnega neist.

Grubbsi katalüsaatorid

Grubbsi katalüsaatorid on seeria erinevaid ruteeriumikomplekse, mis on oma nime saanud Robert H. Grubbsi järgi. Esimese generatsiooni Grubbsi katalüsaator (toodud paremal) sünteesiti 1995. aastal. See katalüseerib alkeenide metateesi reaktsiooni, mille üldkuju on toodud allpool, kus R_1 – R_8 tähistavad erinevaid alküülrühmasid.



Grubbsi katalüsaatorit kasutatakse näiteks ühendi **E** sünteesil.



Vihjed:

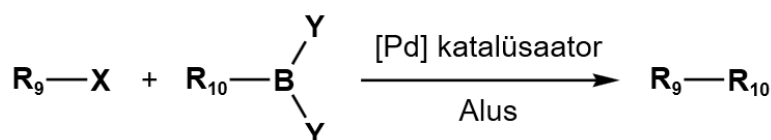
- Ühendi **A** nomenklatuurne nimetus on dimetüülpropaandiaat.
- Reaktsioon **B** → **C** on intramolekulaarne.
- *mCPBA* (meta-kloroperoksübensoehape) "liidab" hapniku aatomi alkeeni kaksiksidemele, moodustades kolmelülilise epoksiidi tsükli.
- Reaktsioon **D** → **E** on hüdroolüüsireaktsioon.

a) Joonista ühendite **A**–**E** struktuurivalemid.

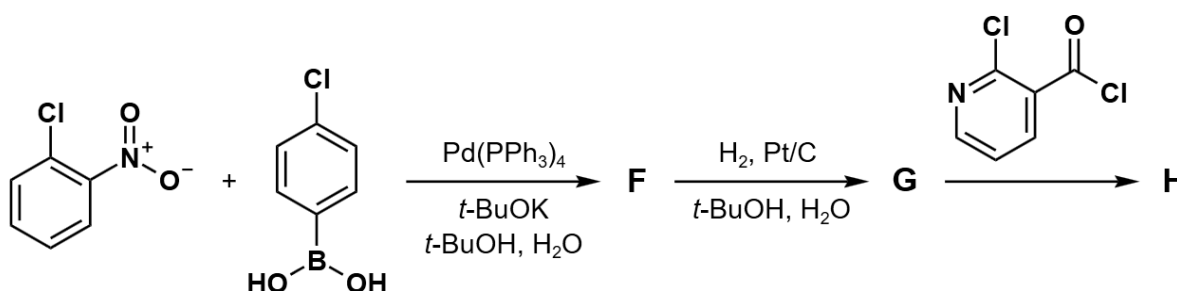
(4)

Suzuki reaktsioon

Suzuki reaktsioonis kasutatakse katalüsaatorina pallaadiumikompleksi, et luua uus süsinik–süsinik side halogeniidi (RX) ja orgaanilise booriühendi (BY_2R) vahele. Reaktsiooni avastas esmakordselt Akira Suzuki 1974. aastal ning ta sai 2010. aastal vastava töö eest Nobeli preemia. Reaktsiooni skeemil on X halogeeni aatom (Cl , Br või I), Y teatud asendusrühmad ning R_9 ja R_{10} alküülrühmad.



Ühend **H** on tuntud fungitsiid, mis kaitseb taimi seenhaiguste eest. Selle süntees algab 1-kloro-2-nitrobenseenist.



b) Joonista ühendite **F**–**H** struktuurivalemid.

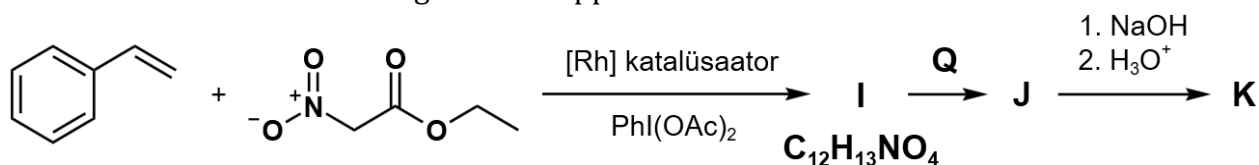
(3)

c) Vali, milline uus funktsionaalrühm moodustub reaktsioonis **G** → **H**. (1)

- ☐ Alküülrühm
- ☐ Aminorühm
- ☐ Amiid
- ☐ Aldehüüd

Roodiumi katalüsaatorid

Roodium moodustab erinevates oksüdatsiooniastmetes mitmed kompleksühendeid, mida kasutatakse alkeenidega seotud reaktsioonides katalüsaatorina. Ühte nendest katalüsaatoritest saab kasutada erilise struktuuriga aminohappe **K** sünteesimiseks.



Vihje:

- Ühend **I** sisaldab kolmelülilist tsüklit.

d) Joonista ühendite **I–K** struktuurivalemid. (3)

e) Vali, milline/millised järgnevatest reagentidest sobiks **Q**-ks. (1)

- ☐ Zn, HCl
- ☐ KMnO_4
- ☐ O_3
- ☐ KCl