

2025/26. öa keemiaolümpiaadi lõppvoorü ülesanded

11.–12. klass

1. Maakidest klastriteni

(10 p)

Volframi leidub looduses tavaliselt volframaatmineraalide kujul keemilise üldvalemiga  $MWO_4$  ( $M$  = teatud metall), millest peamised on volframiit ja šeliit ( $CaWO_4$ ). Volframiit on segu kahest metalli  $M_1$  ning  $M_2$  volframaadist.

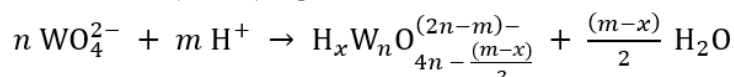
a) On teada, et 1,000 g volframiidi proovis on  $M_1WO_4$  massiprotsent täpselt 30,0%. Ühtlasi sisaldab samas kogus proovi massi järgi 0,6058 g volframiit ja 0,1832 g metalle  $M_1$  ning  $M_2$ . Tuvasta metallid  $M_1$  ja  $M_2$ , näidates vastavaid arvutusi! (2)

Volframi reageerimisel fluoriga tekib ainus teadaolev õhust ( $M = 29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) 10,27 korda raskem toatemperatuuril gaasiline  $d$ -metalliühend  $X$ . Ühend  $X$  on tundlik õhuniiskuse suhtes, moodustades veeauruga reageerimisel kollase oksiidi  $Y$  ( $w_{\text{hapnik}} = 20,71\%$ ).

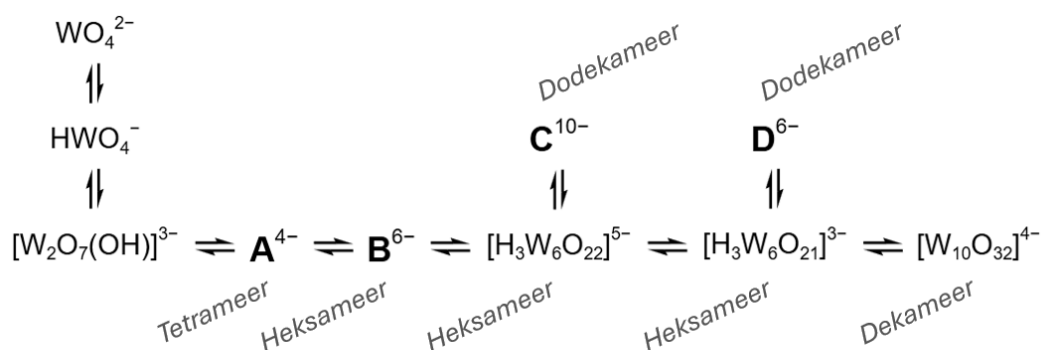
b) i) Määra ühendite  $X$  ja  $Y$  valemid, näidates vastavaid arvutusi! (1)

ii) Arvuta gaasi  $X$  tihedus ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) standardtingimustes ( $T = 298 \text{ K}$  ja  $p = 10^5 \text{ Pa}$ ). Universaalne gaasikonstant  $R = 8,314 \text{ m}^3\cdot\text{Pa}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . (1)

Šeliidi töötlemisel kontsentreeritud lämmastikhape lahusega moodustub vees vähe lahustuva volframhappe kollane sade. Lahuses olevatele volframaatanioonidele on madala pH juures omane polümeriseeruda, mida kujutab järgnev üldreaktsiooni võrrand:



Kondensatsioonireaktsioonide käigus laieneb volframi aatomite koordinatsiooniarv neljalt kuuetele, misjärel toimub edasise agregeerumise käigus kõrgemate polüvolframaatklastrite teke, mille struktuuriüksused on omavahel  $W-O-W$  silksidemete abil seotud.



Vihjed:

- Anioonis  $\text{A}^{4-}$  on vesiniku ja hapniku moolisuhe vastavalt 1 : 4.
- Anioonis  $\text{B}^{6-}$  on võrreldes aniooniga  $\text{A}^{4-}$  kaks korda vähem vesiniku aatomeid.
- Anioonides  $\text{C}^{10-}$  ja  $\text{D}^{6-}$  on volframi aatomeid kuus korda rohkem kui vesiniku aatomeid.

c) Joonista i)  $\text{HWO}_4^-$  ja ii)  $[\text{W}_2\text{O}_7(\text{OH})]^{3-}$  tasapinnalised struktuurivalemid. (1)

d) Tuvasta anioonide  $\text{A}-\text{D}$  keemilised valemid. (2)

e) Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonide järgmiste võrrandid, kasutades eelnevalt toodud üldreaktsiooni esitust: (1)

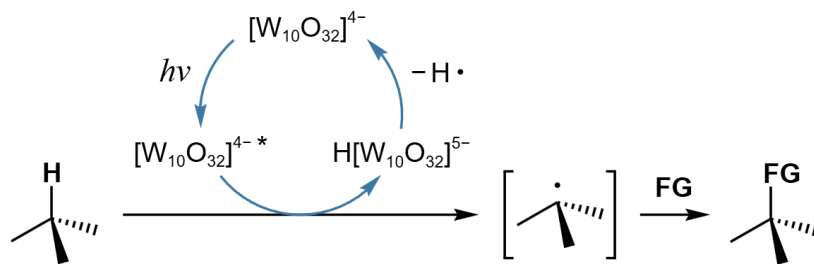
i)  $[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22}]^{5-}$  tekkereaktsiooni võrrand;

ii) ülemineku  $[\text{H}_3\text{W}_6\text{O}_{22}]^{5-} \rightarrow [\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$  üheetapiline reaktsioonivõrrand.

Volframi oksopolümetallaate on ajalooliselt kirjeldatud ka stöhhiomeetriliselt volframaadi ja metallioksiidi  $Y$  sisalduse kaudu, kui ei teatud, milline on vastavate anioonide tegelik struktuur.

f) Esita i)  $\text{D}^{6-}$  ja ii)  $[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]^{4-}$  valemid  $x\text{WO}_4^{2-}\cdot y\text{Y}\cdot z\text{H}_2\text{O}$  kujul. (1)

TBADT ehk  $(n\text{-Bu}_4\text{N})_4[\text{W}_{10}\text{O}_{32}]$  on dekaolframaadi ammooniumsool, mida kasutatakse orgaanilises sünteesis katalüsaatorina. TBADT vahendab fotokatalüütilistes HAT (ingl *Hydrogen Atom Transfer*) ehk vesiniku aatomi ülekandereaktsioonides  $\text{C}(sp^3)\text{-H}$  sidemete funktsionaliseerimist. FG = funktsionaalrühm.



g) Vasta küsimustele, valides sobivad vastusevariandid. (1)

i) Millise reaktsioonitüübiga on tegemist üleminekul  $[W_{10}O_{32}]^{4-} \rightarrow H[W_{10}O_{32}]^{5-}$ ?

- Oksüdeerumine  
 Redutseerumine  
 Komproportsioneerumine  
 Disproportsioneerumine

ii) Millise C( $sp^3$ )-H sidemega toimub katalüüsitsükli HAT-reaktsioon kõige kiiremini?

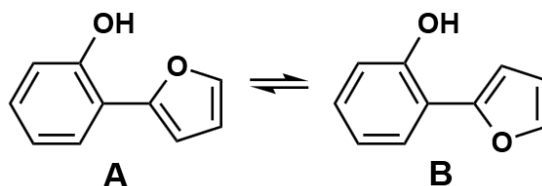
- 1° ehk primaarne C-H  
 2° ehk sekundaarne C-H  
 3° ehk tertsiaarne C-H  
 HAT-reaktsioon toimub kõigil eelmainitud juhtudel sama kiiresti

## 2. Konformeeride mõistatus

(10 p)

Konformeerid on omavahel dünaamilises tasakaalus olevad molekulide erinevad 3D-kujud. Erinevalt isomeeridest, mille vastastikuse ülemineku jaoks on vaja lõhkuda kovalentseid sidemeid, toimub konformatsiooniline üleminek molekuli rühmade pöörlemisel üksiksidemete ümber. Erinevates lahuse keskkondades võib konformeeride stabiilsus (ja seeläbi osakaal) olla erinev.

Järgnevalt on toodud 2-(furaan-2-üül)fenooli kaks konformeerit (lihtsuse mõttes võime ignoreerida OH-rühma pöörlemist ümber C-O sideme). Konformeerit A osakaal kloroformis on 80%, tetrahüdrofuraanis 1% ning bensüülalkoholis 5%.



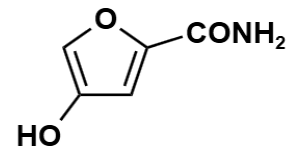
a) Määra, milline konformeer (A või B) on ülekaalus igas järgnevas lahustis. (2)

Lahusti	Eelistatud konformeer
Atsetoon	
Dimetüülsulfoksiid	
Dodekaan	
Isopropüülatsetaat	
Lakibensiin	
Metanool	
Tolueen	
Trietüülamiin	

- b) Skeemil näidatud ülemineku Gibbsi energia teatud lahustis temperatuuril 20 °C on  $-0,66 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  (1 cal = 4,184 J). Arvuta konformeeride **A** ja **B** osakaalu väärtused (%) antud tingimustes. Universaalne gaasikonstant  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . (2)
- c) Osakese Gibbsi energia vedelikus on summa selle energiast gaasifaasis ja solvatatsioonienergiast. Konformeeride **A** osakaal gaasifaasis temperatuuril 28 °C on 93%. Arvuta, mitme  $\text{kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$  võrra tugevamini peab olema solvateeritud konformeer **B** kui konformeer **A**, et olla ülekaalus lahuses samal temperatuuril. (2)
- d) Sobita järgmised ained tabelisse vastavalt nende omadustele: albumiin (valk), benseen, dietüüleeter, diklorometaan, fenoolftaleiin, tetrabutüülammoonium, tsükloheksaan. Iga ainet tuleb kasutada vähemalt 1 kord, sama ainet võib panna mitmesse lahtrisse. (2)

Omadus	Ained
Molekuli ruumiline kuju muutub lahuse pH langemisel 7 → 3	
Molekuli ruumiline kuju muutub lahuse pH tõusmisel 7 → 10	
Aine mitme konformeeride suhtelised stabiilsused praktiliselt ei sõltu keskkonna pH-st	
Ainel on ainult üks konformeer	

- e) Määra, mitu võimalikku konformeeride on 4-hüdoksüfuraan-2-karboksamiidil, kui on teada, et kõik konformeerid on planaarsed. Arvesta C–O ja C–N sidemete pöörlemisega. (1)
- f) 1,3-Propaandiooli konformeeride eluaeg vesilahuses toatemperatuuril on mõni ps (pikosekund) kuni mõnikümmend ps. Märki üks või mitu õiget väidet. (1)

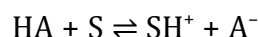


- Selle aine konformeeride segu võib lahutada kromatograafiliselt ja niimoodi mõõta iga konformeeride kogust.
- Lahjas lahuses esinevate konformeeride uurimiseks võib aurutada lahus kokku ja uurida konformeeride sadestunud kristallides.
- Madalamal temperatuuril konformeeride eluaeg pikeneb.
- Kõrgema Gibbsi vabaenergiaga konformeeridel on pikem eluaeg.

### 3. Happe tugevus vees ja mittevesilahuses

(9 p)

Happe HA tugevust lahustis S iseloomustab happe dissotsiatsioonireaktsiooni tasakaalukonstandi  $K_a$  väärtus.



Happe dissotsiatsioonireaktsiooni võib kirjeldada standardse Gibbs'i energia muudu kaudu:

$$\Delta_{\text{diss}}G^\circ = -RT \ln K_a$$

$K_a$  ja  $\text{p}K_a$  väärtused sõltuvad olulisel määral lahusti võimest ioone (ja ka neutraalseid molekule) solvateerida/stabiliseerida ja seeläbi ionide teket soodustada. Vesi on kõrge polaarsusega protoonne lahusti ja solvateerib tugevalt nii katioone kui ka anioone ning happed dissotsieeruvad vees ulatuslikumalt kui enamikus mittevesilahustites. Sellele vastavalt, kuna ioonsed osakesed on happe dissotsiatsioonireaktsiooni võrrandis paremal pool, on vesilahuses hapete  $K_a$  väärtused enamasti kõrgemad kui madalama polaarsusega mittevesilahustes. Lahusti efekt  $\Delta_{\text{diss}}G^\circ$  väärtusele ja seeläbi ka  $K_a$  ning  $\text{p}K_a$  väärtusele on (mõnevõrra lihtsustatult) avaldatav järgmiselt:

$$\Delta_{\text{diss}}G^\circ(\text{HA}, \text{S}) = \Delta_{\text{diss}}G^\circ(\text{HA}, \text{gaasifaas}) + \Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{H}^+, \text{S}) + \Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{A}^-, \text{S}) - \Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{HA}, \text{S})$$

$\Delta_{\text{diss}}G^\circ(\text{HA}, \text{S})$  ja  $\Delta_{\text{diss}}G^\circ(\text{HA}, \text{gaasifaas})$  on happe dissotsiatsioonireaktsiooni standardse Gibbs'i energia muut vastavalt lahustis S ja gaasifaasis.  $\Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{X}, \text{S})$  on osakese X standardse solvatatsiooni Gibbs'i energia lahustis S ehk Gibbs'i energia muut osakese X paigutamisel gaasifaasist lahusti S keskkonda. Kuna solvatatsiooni alati stabiliseerib vastavaid osakesi, on  $\Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{X}, \text{S})$  väärtused alati negatiivsed.

Dimetüülsulfoksiid (DMSO)  $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$  on polaarne aprotoonne lahusti, mida tema suurepärase lahustavate võimete ja kõrge polaarsuse tõttu kasutatakse laialdaselt happe-aluse tasakaalude uurimisel. Ioonide solvateerimise võime poolest erineb DMSO veest oluliselt, mida kajastab Tabel 1.

Osake X	$\Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{HA}, \text{H}_2\text{O}),$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{solv}}G^\circ(\text{HA}, \text{DMSO}),$ kJ·mol <sup>-1</sup>
H <sup>+</sup>	-1105	-1124
CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup>	-325	-270
CH <sub>3</sub> COOH	-28	-35

Tabel 1. Vesinikiooni, äädikhappe aniooni ja äädikhappe molekuli hinnangulised  $\Delta_{\text{solv}}G^\circ$  väärtused vees ja DMSO lahuses.

- a) Äädikhappe  $pK_a$  vesilahuses on 4,76. Arvuta selle väärtuse ning Tabelis 1 toodud andmete põhjal äädikhappe hinnanguline  $pK_a$  DMSO lahuses.  $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  ja  $T = 298 \text{ K}$ . (4)
- b) Uuritakse 1,00 millimolaarset (mM) äädikhappe lahust vees ja DMSO-s. Arvuta mõlemas lahuses äädikhappe **i)** dissotsiatsioonikonstant  $K_a$ , **ii)** vesinikioonide kontsentratsioon ning **iii)** äädikhappe dissotsiatsiooniaste  $\alpha$  (%) (s.t, milline osa lahuses olevatest äädikhappe molekulidest on dissotsieerunud). (4)

CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>2</sub> O	DMSO
<b>i) <math>K_a</math></b>		
<b>ii) <math>[\text{H}^+]</math></b>		
<b>iii) <math>\alpha</math></b>		

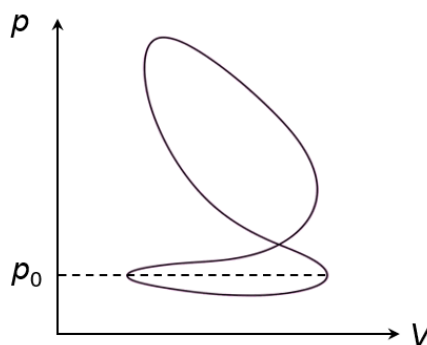
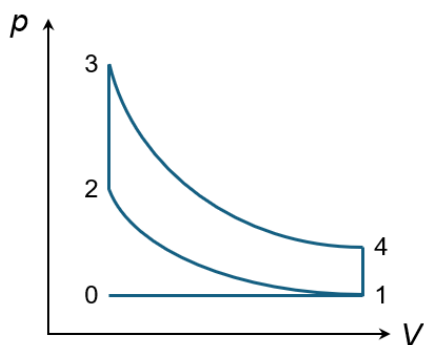
- c) **i)** Kummas lahustis (vees või DMSO-s) käitub äädikhape tugevama happena? **ii)** Põhjenda lühidalt, miks. (1)

#### 4. Otto tsükkel

(11 p)

1876. aastal leiutas saksa insener Nikolaus Otto neljataktilise sisepõlemismootori, mis kasutas kütusena õhu ja söest toodetud gaasi segu. Hiljem täiendas mootorit ettevõtte Daimler nii, et seda sai kasutada autodes. Tänapäeval töötavad sama põhimõttega bensiinimootorid. Alltoodud parempoolsel joonisel on kujutatud mootoris toimuva protsessi rõhu ja ruumala diagramm. Vasakpoolsel joonisel on sama protsessi ideaalkuju. Protsessi **0** → **1** käigus võetakse mootorisse õhu ja kütuse segu. **1** → **2** käigus toimub gaasi kokkusurumine, kusjuures punktis **2** süüdatakse segu süüteküünla abil. Protsessi **3** → **4** käigus surub tekkinud gaas kolbi ning teeb tööd. **4** → **1** eraldub üleliigne soojus ning **1** → **0** käigus põlemisproduktid. Ideaalse tsükli korral ei toimu protsesside **1** → **2** ja **3** → **4** korral soojusvahetust väliskeskkonaga ning need on pöörduvad. Ülesande lahendamisel võib minna vaja ideaalgaasi olekuvõrrandit:

$$pV = nRT, \text{ kus } R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}.$$



a) Märki tabelis, mis tüüpi protsessidega on ideaaljuhul tegu. (1,5)

	0 → 1	1 → 2	2 → 3	3 → 4	4 → 1
Isokooriline					
Isobaariline					
Isotermiline					
Isentroopiline					
Isentalpiline					
Adiabaatiline					

Kui Gibbsi vabaenergia  $G$  iseloomustab protsesside maksimaalset kasulikku tööd konstantsel rõhul ja temperatuuril, iseloomustab Helmholtzi vabaenergia  $F$  maksimaalset kasulikku tööd konstantsel ruumalal ja temperatuuril. Helmholtzi vabaenergia definitsioon on:

$$F = H - TS - pV$$

b) Kuidas muutub tsükli käigus **i)** siseenergia **ii)** Helmholtzi vabaenergia? Määra **i)**  $\Delta U$  ja **ii)**  $\Delta F$ . (1)

Temperatuuri, rõhu ja ruumala (olekuparameetrite) omavaheliste seoste tuletamiseks protsessi **1** → **2** jaoks saab lähtuda termodünaamika I seadusest.

c) Allpool on näidatud üks fragment olulisest vahetulemusest olekuparameetrite omavaheliste seoste saamisel protsessis **1** → **2**. Tuleta see tulemus, alustades termodünaamika esimesest seadusest. Punktirile käivad erinevad muutujad ning konstandid. (2,5)

$$\dots \frac{\Delta V}{V} = \dots \frac{\Delta T}{T}$$

Selleks, et eelmisest tulemusest oleks mingit kasu, peab vaatlema lõpmatult väikest ruumala ja temperatuuri muutust ning seejärel liitma kõik saadud tulemused omavahel kokku. Tulemuseks on (punktirile lähevad täpselt samad liikmed, mis alapunktis **c**):

$$\dots \ln \frac{V_{lõpp}}{V_{alg}} = \dots \ln \frac{T_{lõpp}}{T_{alg}}$$

Oletame, et mootor kasutab kütusena butaani ja neopentaani (pentaani ahelaisomeer) segu ja kütusesegu surutakse kokku 10 korda. Punkti **1** siseneb 1 mool segu temperatuuril 25 °C, milles butaani, neopentaani ja õhu ruumalasuhted on 2 : 1 : 107. Segu soojusmahtuvuste suhe on  $\gamma = 1,363$ . Eelda, et õhk on hapniku ja lämmastiku 1 : 4 segu ruumalade järgi ja entalpiate väärtused ei sõltu temperatuurist.

d) Leia temperatuur (K) punktis 2.

(1)

	$\Delta_c H_{298}$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	Keemistemperatuur (°C)
Butaan	-2877	-0,5
Neopentaan	-3514	9,5

	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O (g)	CO <sub>2</sub>
$C_V$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	21,0	20,8	29,2	41,3

e) Arvuta, kui palju energiat (kJ) eraldub 1 mooli **i**) butaani **ii**) neopentaani põlemisel püsiva ruumalaga reaktoris temperatuuril 298 K. Kasuta leitud tulemusi edasistes arvutustes. (1,5)

f) Punktis 3 on temperatuur kõrgeim. Arvuta, kui kõrge on temperatuur (K) punktis 3. (3,5)

### 5. Mida rohkem rõngaid, seda parem

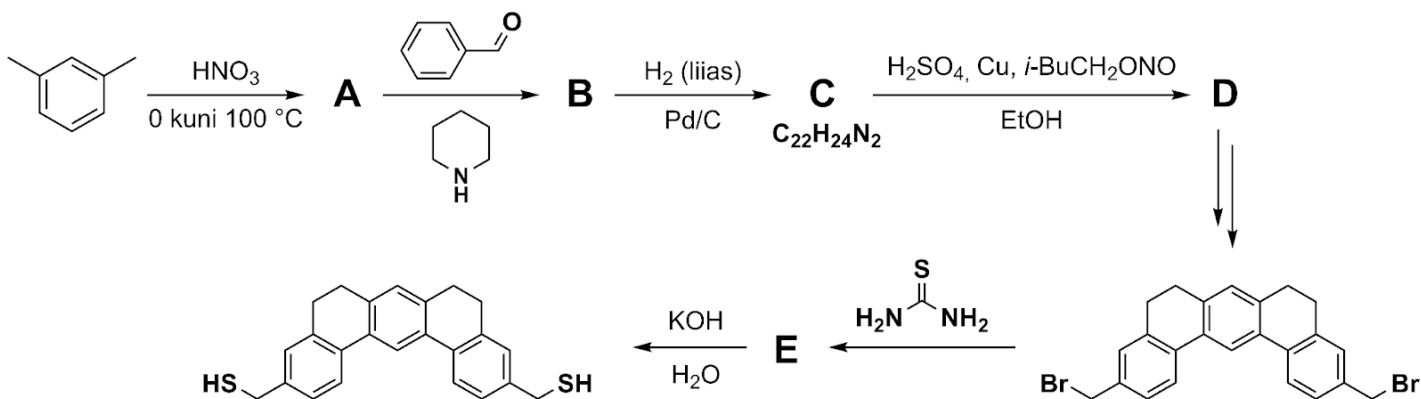
(10 p)

August Kekulé peetakse sageli benseeni struktuuri väljamõtlejaks. Nagu legend räägib, jõudis Kekulé benseeni kujutiseni 1865. aastal pärast unenägu maost, kes sööb oma saba. Tegelikult jätkusid vaidlused molekuli täpse struktuuri üle veel aastakümneid. Benseeni tsüklilise struktuuri kinnitas alles kristallograaf Kathleen Lonsdale 1928. aastal, enam kui sajand pärast ühendi esmakordset eraldamist 1825. aastal Michael Faraday poolt.



1978. aastal sünteesitud polütsükliline aromaadne süsivesinik **kekuleen** (C<sub>48</sub>H<sub>24</sub>) sai oma nime August Kekulé järgi. Kekuleeni kaheosaline laboratoorne süntees on toodud järgmistel sünteesiskeemidel.

#### 1. osa



Vihjed:

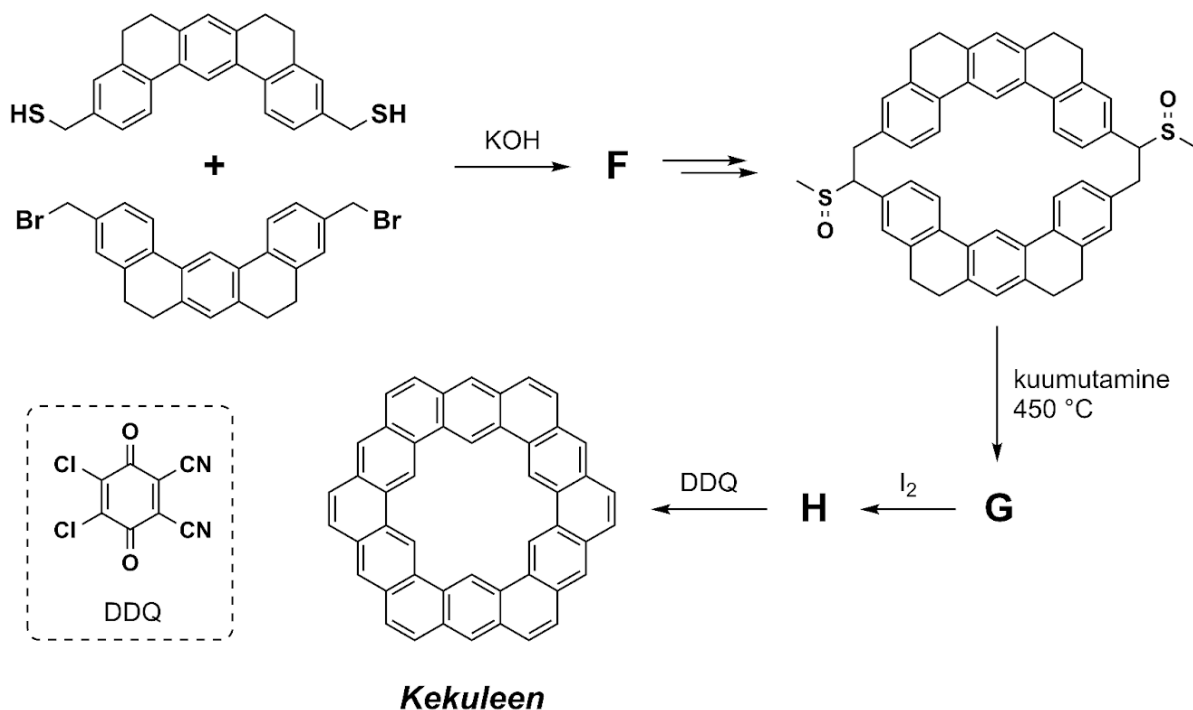
- Etapis **A** → **B** käitub piperidiini molekul mõõduka alusena.
- Etapis **C** → **D** moodustub kõigepealt diasooniumsool ( $R-N_2^+$ ), misjärel toimub vaskkatalüsaatori juuresolekul intramolekulaarne tsükliseerimine, kus eralduvad kaks N<sub>2</sub> molekuli.
- Viimane etapp on aluseline hüdrolüüs.

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

(2,5)

Esimeses osas saadud produkte ja vaheühendeid kasutatakse lõppsaaduse sünteesiks:

**2. osa**



Vihjed:

- 1. etapis toimub nukleofiilne asendusreaktsioon ( $S_N2$ ).
- **G** on süsivesinik.
- **DDQ** on tugev oksüdeerija.

**b)** Joonista ühendite **F–H** struktuurivalemid. (1,5)

Kekuleeni klassifitseeritakse [12]-tsirkuleeniks, kus täisarv 12 kirjeldab seda, mitu benseenitsüklit ümbritsevad molekuli keskosa avauses tekkitav hulknurka. Lisaks kekuleenile on teised stabiilsed tsirkuleenid ka [5]-, [6]- ja [7]-tsirkuleenid.

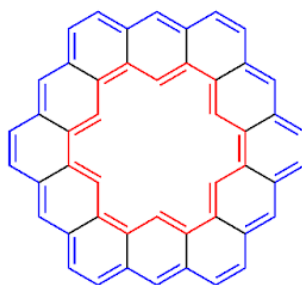
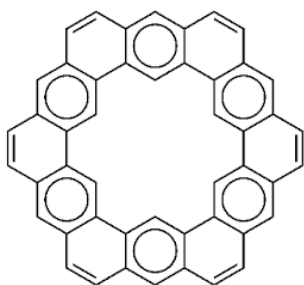
**c)** Joonista [5]-, [6]- ja [7]-tsirkuleenide struktuurivalemid. (1,5)

**d)** Arvestades punktis **c)** joonistatud tsirkuleenide struktuure, märgi tabelis, milline on nende geometria. (1,5)

Geomeetria	[5]-tsirkuleen	[6]-tsirkuleen	[7]-tsirkuleen
Tasapinnaline			
Kausi- või sadulakujuline			

**Aromaatsed** süsteemid ja molekulid vastavad **Hückeli reegelile**, mille kohaselt peavad nende  $\pi$ -orbitaalsüsteemid sisaldama  $4n + 2$  elektroni (täisarv  $n = 0, 1, 2, 3, \dots$ ). **Antiaromaatsed** süsteemid sisaldavad seevastu  $4n$  elektroni. Kekuleeni  $\pi$ -orbitaalsüsteemis on 48  $\pi$ -elektroni, mis tähendab, et see peaks eelmainitud reegli järgi olema antiaromaatne. Eksperimentaalselt on aga tõestatud, et kekuleen käitub nagu aromaadne ühend. Selle nähtuse kirjeldamiseks on kaks võimalikku põhjendust ja resonantsstruktuuri. Kekuleeni molekuli **Clar'i** konfiguratsioonis on benseenituumad ja C=C kaksiksidemed paigutatud vaheldumisi. Teine võimalik põhjendus on nn "**annuleen annuleenis**" konfiguratsioon, mis kujutab kekuleeni molekuli kahe rõngana: 18  $\pi$ -elektroniline sisemine rõngas (punane) ja 30  $\pi$ -elektroniline välimine rõngas (sinine).

**Clar'i**  
konfiguratsioon



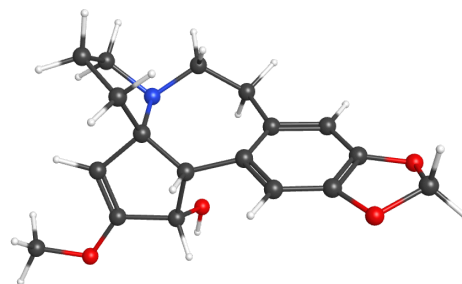
**"annuleen annuleenis"**  
konfiguratsioon

- e) [5]-, [6]- ja [7]-tsirkuleenide aromaatsus on eksperimentaalselt tõestatud. Joonista vastavatele tsirkuleenidele **Clar'i** ja/või **"annuleen annuleenis"** konfiguratsioon, mis selgitab nende aromaatsust. (3)

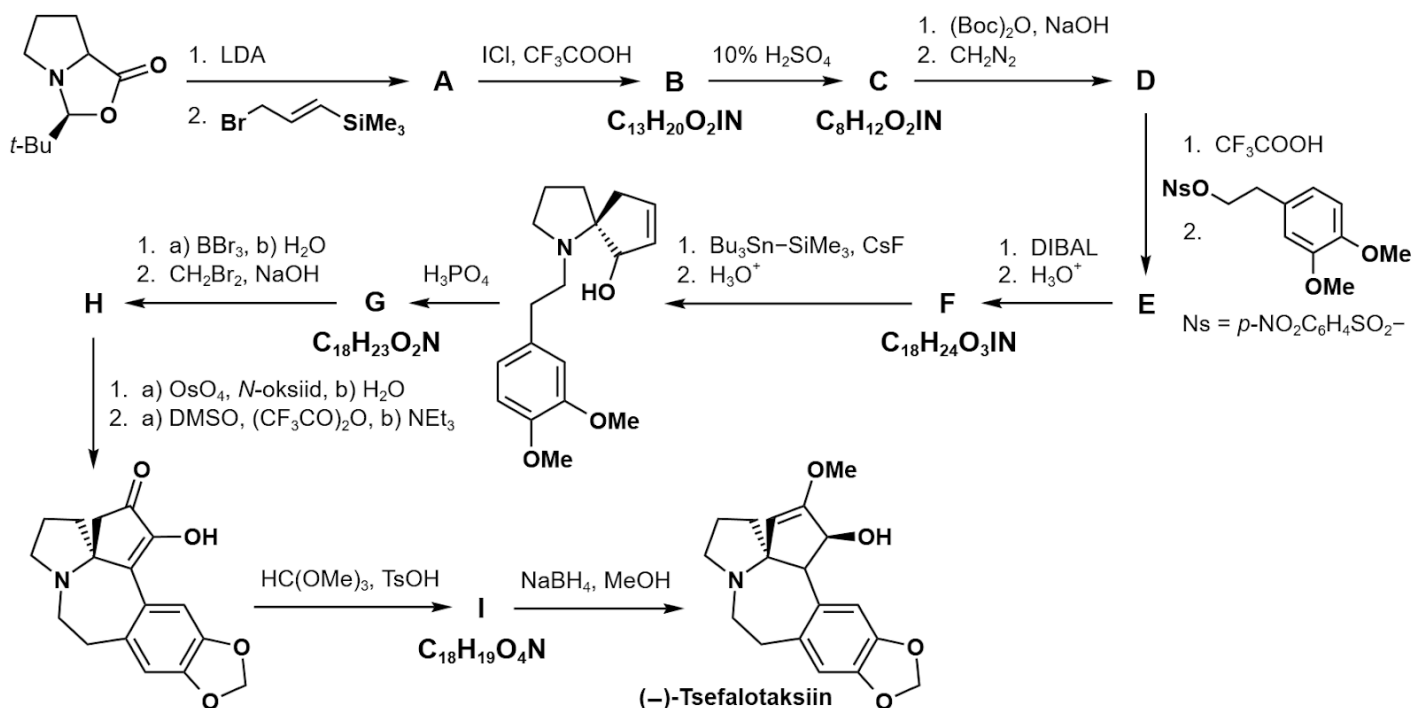
## 6. Sünteesime tsefalotaksiini!

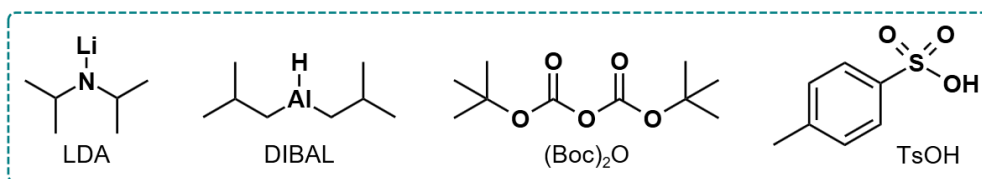
(10 p)

Tsefalotaksiin on polütsükline alkaloid, mille struktuur sisaldab asaspiraanset tetratsükklilise süsinikskeleti motiivi. Tsefalotaksiini-tüüpi alkaloidid on bioaktiivsed vähivastase toimega ühendid, mis pärivad valgusünteesi, soodustades seeläbi apoptoosi ehk "programmeeritud" rakusurma kasvajakarades.



Optiliselt aktiivse (-)-tsefalotaksiini süntees algab aminohappe *D*-(+)-proliini laktoonse derivaadi alküülimisega, andes ühendi **A**, mis muudetakse elektrofiilses asendusreaktsioonis vinüüljodiidiks **B**. Edasisel hapekatalüütilisel hüdrolüüsil, millele järgneb kaitserühma sisestamine ja metüleerimine (metüülrühma sisestamine), saadakse ühend **D**. Peale kaitserühma eemaldamist viiakse taas läbi alküülimine, moodustades ühendi **E**, mille edasisel töötlemisel DIBAL-iga saadakse **F**. Asaspiraanset tetratsükklilist süsinikskeleti sisaldav **G** tekib kahe järjestikuse intramolekulaarse ehk molekulisese tsükliseerumise (tsükli moodustumise) järgselt. **F**-i reageerimisel  $\text{Bu}_3\text{SnSiMe}_3$ -ga saadakse esmalt *Stille-tüüpi silüleerimisreaktsioonis* nukleofiilne silüül (ränüühend), mis annab läbi liitumisreaktsiooni alkoholi (vt joonist). Vastav alkohol osaleb järgmises etapis *Friedel-Craftsi alküülimisreaktsioonis*. **G** derivatiseeritakse üle mitme etapi enooleetriks **I**, mille redutseerimisel saadaksegi soovitud lõppsaadus.





Vihjed:

- Happelabiilset (Boc)<sub>2</sub>O kasutatakse aminorühma kaitsmiseks (R-Boc).
- CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (diasmetaan) ja HC(OMe)<sub>3</sub> on funktsionaalrühmasid metüleerivad reagentid.
- Etapis **G** → **H** toimub kõigepealt demetüleerimine, mille käigus tekib katehool (1,2-dihüdrosübenseen).

a) Määra, milline mõiste kirjeldab **kõige paremini** järgmiste ühendite rolli vastavates reaktsioonides sünteesiskeemil. (1)

	Elektrofiil	Nukleofiil	Tugev alus	Oksüdeerija	Redutseerija
LDA					
BrCH <sub>2</sub> CH=CHSiMe <sub>3</sub>					
ICl					
DIBAL					
OsO <sub>4</sub>					

b) Joonista ühendite **A–I** struktuurivalemid. Struktuurivalemite joonistamisel ei pea keemiliste sidemete stereokeemiat näitama. (9)