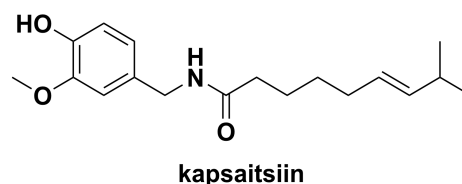


2022/23. õa keemiaolümpiaadi piirkonnavooru ülesanded
11.–12. klass

Ülesanne 1. Kuum keemia (10 p)

Kehavälise keskkonna temperatuuri tajume külma või kuumana tänu inimkehas olevatele retseptoritele, mille avastajad pälvisid 2021. aastal ka Nobeli meditsiinipreemia. Lisaks temperatuurile reageerivad antud retseptorid ka erinevatele keemilistele ühenditele, näiteks pipardes leiduvale kapsaitsiinile.



- a) Lõpeta ja tasakaalusta kapsaitsiini täieliku põlemise võrrand, eeldusel et tekib N_2 . (2)
b) Tähista kapsaitsiini struktuuril järgnevad funktsionaalrühmad: **i)** amiidrühm, **ii)** alkeen, **iii)** eeter, **iv)** hüdroksüülrühm. (2)

Teravusaistingu tekkeks peab kapsaitsiin seonduma TRVP1 retseptoriga. Kapsaitsiin moodustab retseptorivalgu sidumistaskus aminohappejääkidega kaks olulist vesiniksidet, lisaks aitab seandumisele kaasa ka van der Waalsi vastastikmõju retseptori hüdrofoobsete rühmadega.

- c) Kirjuta, millised rühmad kapsaitsiini molekulis **i)** loovad TRPV1 retseptoriga vesiniksidemeid ning **ii)** annavad sellega van der Waalsi interaktsioone. (1,5)

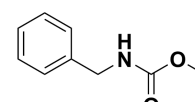
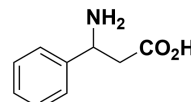
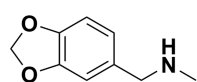
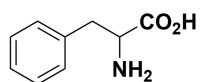
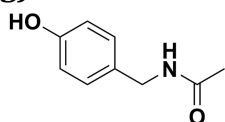
Pipraste toitude söömisel soovitatakse teravustunde leevendamiseks vee asemel peale juua piima, kuna kapsaitsiin lahustub piimas paremini kui vees.

- d) Vali õige vastusevariant, mis selgitab, miks kapsaitsiin lahustub piimas paremini kui vees. (1)
 Kapsaitsiin sisaldab mitut hapniku aatomit.
 Kapsaitsiin sisaldab suuremas osas mittepolaarseid rühmi.
 Kapsaitsiin reageerib kergesti veega.
 Kapsaitsiin on tugevalt happeline aine.

- e) Arvuta kas kapsaitsiini küllastunud vesilahuse kontsentratsioon ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) ületab teravusaistingu tekitava kontsentratsiooni ($0,3 \mu\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), kui kapsaitsiini lahustuvus vees on $15 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. (2,5)

Kapsaitsiini biosünteesis saab alguse kahest aminohapest, valiinist ning fenüülalaniinist ($\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$).

- g) Vali allolevate variantide hulgast fenüülalaniinile vastav struktuur. (1)



Ülesanne 2. Tilkreaktsioonide ABC (10 p)

Kuus kolbi vesilahustega on tähistatud **A–F**. Igas kolvis on lahustatud üks sool: soolade koostises on ioonid Fe^{3+} , NH_4^+ , Ba^{2+} , Na^+ , Ag^+ , Al^{3+} , Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , S^{2-} ja CO_3^{2-} , kusjuures on teada, et iga ioon esines vaid ühe soola koostises. Kolvi **A** sisule HCl lahuse lisamisel toimub reaktsioon ning vabaneb lõhnatu gaas (**reaktsioon 1**). Lahusele **C** HCl lahuse lisamisel tekib samuti gaas (**reaktsioon 2**), aga mädamunalõhnaga. Lahusele **E** HCl lahuse lisamisel tekib valge sade (**reaktsioon 3**). NaOH lisamine lahusele **A** põhjustab reaktsiooni, mille käigus eraldub terava lõhnaga gaas (**reaktsioon 4**). Lisades värvitule lahusele **B** tilkhaaval NaOH lahust tekib valge sültjas sade (**reaktsioon 5**). Edasisel NaOH lisamisel sade kaob (**reaktsioon 6**). Helekollasesse lahusesse **D** tekib NaOH lahuse lisamisel samuti sültjas, kollakas sade (**reaktsioon 7**). Lahuse **E** ja NaOH kokkupuutel tekib mustjaspruun tahke sade (**reaktsioon 8**). Lahuste **B** ja **F** reageerimisel tekib piimjasvalge tahke sade (**reaktsioon 9**). Lahuste **E** ja **F** kokku segamine annab kollase tahke sademe (**reaktsioon 10**).

- a) Kirjuta ning tasakaalusta reaktsioonid **1–10**. (10)

Ülesanne 3. Ensüümid (10 p)

Ensüümid on bioloogilised katalüsaatorid, mis kiirendavad keemiliste reaktsioonide toimumist. Tavaliselt on igal ensüümil kindel pH väärtus, mille juures on see kõige aktiivsem. Inimese sülg on tähtsust suhkruteks lagundav ensüüm amülaas, mille optimaalne pH on 7,0. Lisaks leidub sülg ka rasvu lagundav ensüüm lingvaalne lipaas, mille pH optimum on hoopis 4,9. Inimese seedesüsteemis leiduvad pepsiini isoensüümid, mis lagundavad valgud väiksemateks peptiidideks ning mille pH optimum on vahemikus 1,9–3,9.

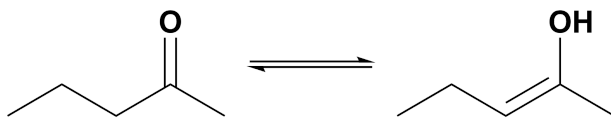
- a) Hinda maavedeliku pH vahemik, kui HCl kontsentratsioon maavedelikus varjeerub vahemikus 0,003–0,03 M. (2)
- b) Kas pepsiini isoensüümid on maomahlas maksimaalselt aktiivsed? (1)
- c) Äädikas on segu veest ning äädikhapest ($K_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$). Söögiäädikas sisaldab mahu järgi 4% äädikhapet, kuid marineerimiseks kasutatakse 18%-list äädikhapet. Arvuta mõlemal juhul lahuste pH. (5)
- d) Kas amülaas ja lipaas on i) 4%-lises ja ii) 18%-lises äädikas maksimaalselt aktiivsed? (2)

Ülesanne 4. Tautomeeria (10 p)

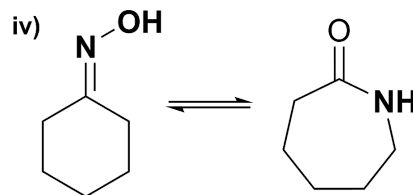
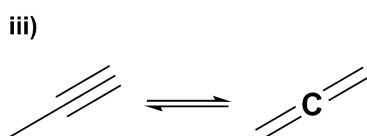
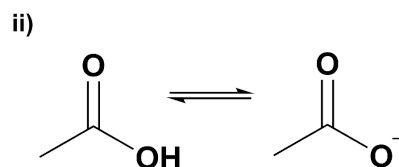
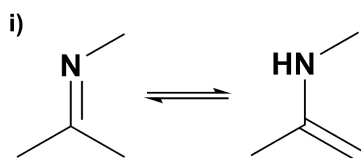
Vaatleme selles ülesandes isomeerid molekulivalemiga $C_3H_6O_2$. Ignoreerime stereoisomeeriat ning isomeere, mis sisaldavad O–O sidemeid.

- a) Joonista kõik tsüklilised isomeerid, va 1,1-tsüklopropaandiool. (4)
- b) Joonista kõik karbonüülrühmi sisaldavad isomeerid. (3,5)

Tautomeerid on isomeersed ühendid, mis lähevad kergesti üksteiseks üle tasakaalulise aatomi või rühma migreerumise tõttu. Keto-enool tautomeeria näide on toodud alloleval pildil.



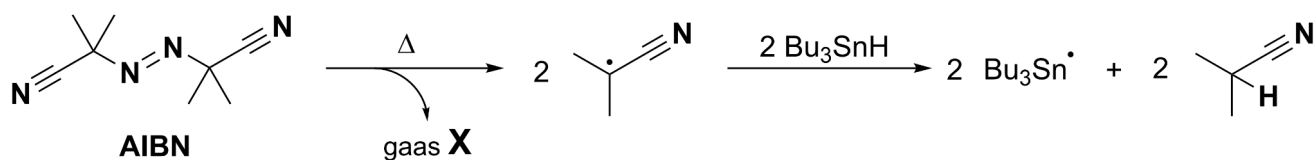
- c) Millised üleminekud järgmistest on tautomeriseerumise näited: i) imiin \rightleftharpoons enamiin ii) karboksüülrühm \rightleftharpoons karboksülaat iii) alküün \rightleftharpoons alleen iv) oksiim \rightleftharpoons amiid? (2)



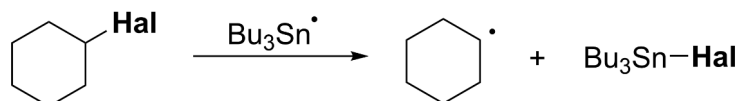
- d) Kaks karbonüülrühma sisaldavat isomeeri võivad tautomeeria kaudu teineteiseks muutuda. Joonista nende ühistautomeer. (0,5)

Ülesanne 5. Radikaalkaskaadreaktsioon (10 p)

2,2'-asobis(2-metüülpropionitril) ehk AIBN ja tributüültina hüdriid (Bu_3SnH) on levinud reagentid orgaanilises sünteesis. AIBN-i kasutatakse radikaalide tekitajana: kergel kuumutamisel laguneb AIBN hõlpsasti kaheks tertsiaarseks süsinikradikaaliks ning eraldub gaas X (vt joonist). Bu_3SnH on hea vesinikuaatomi allikas, millelt eraldab AIBN-ist tekkinud radikaal vesiniku, lõhkudes homolüütiliselt nõrga Sn–H sideme. Tekib tributüültina radikaal, mis reageerib muuhulgas hästi halogeeniühenditega. Butüülrühm (Bu) = $-CH_2CH_2CH_2CH_3$. AIBN lagunemine ning tributüültina radikaalide tekkimine:



Haloalkaani reageerimine tributüülina radikaaliga (**Hal** = halogeen):



a) Tuvasta gaas **X**. (0,5)

Kuumutamine pole ainus võimalus AIBN-ist radikaalide tekitamiseks.

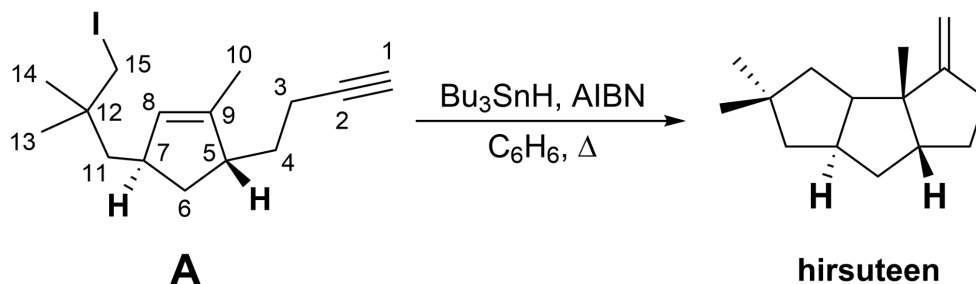
b) Vali õige meetod, kuidas saab lisaks kuumutamisele AIBN lagundada: (0,5)

- UV-kiirgusega ($\lambda < 380 \text{ nm}$) kiiritamisel
- nähtava valgusega ($380 < \lambda < 700 \text{ nm}$) kiiritamisel
- infrapunakiirgusega ($\lambda > 700 \text{ nm}$) kiiritamisel
- kenasti paludes

Nii AIBN kui ka Bu_3SnH on ühendid, millega töötamisel peab olema eriti ettevaatlik. Mõlemad reagentid on muuhulgas tuleohtlikud, kuid peamiselt kujutavad need ohtu elusorganismidele hoopis erinevatel põhjustel.

c) Milles seisnevad ohud inimese tervisele AIBN-i ja Bu_3SnH -ga töötades? Võttes arvesse ülensande sissejuhatavat teksti, kirjuta mõlema ühendi jaoks üks erinev väide nende keemilistest omadustest tulenevate ohtude kohta. (2)

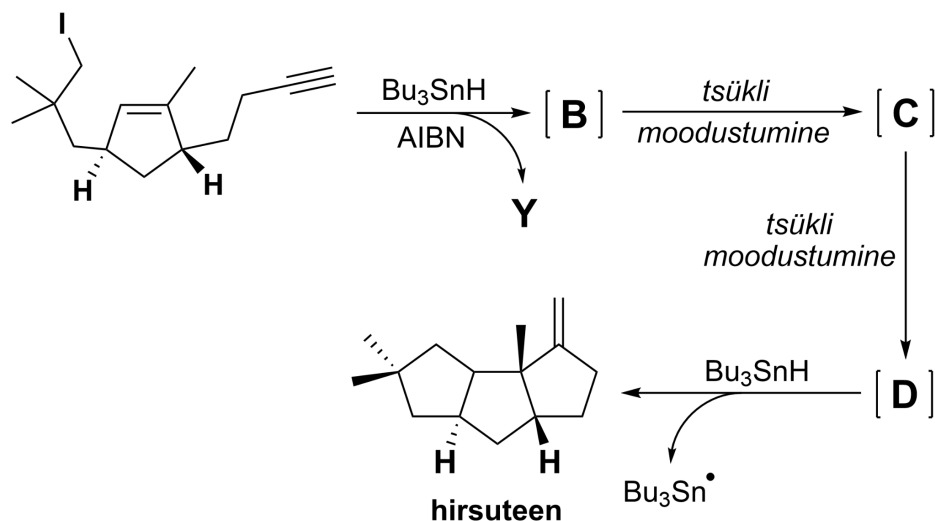
Kaskaad- ehk doominoreaktsioonid on mitmeetapilised keemilised muundused, mille igas sammus peale esimese võtab osa eelmise sammu lõpptulemusel moodustunud keemiline funktsionaalsus. Kaskaadreaktsioon kulgeb peale reaktsiooni algatamist iseeneslikult kuni lõppsaaduseni, mistõttu selle käigus vaheühendeid ei eraldata. Alloleval joonisel on kujutatud hästi tuntud radikaaliline kaskaadreaktsioon, mida kasutas D. P. Currani uurimisrühm ühendist **A** loodusliku ühendi hirsuteeni saamiseks.



d) Tuvasta, võrreldes ühendi **A** ja hirsuteeni struktuure, milliste süsinikuaatomite (nummerdatud 1 kuni 15) vahel tekib antud kaskaadreaktsiooni tulemusel keemiline side.

Esita vastus kujul "x ja y", kus x ja y tähistavad vastavate aatomite numbreid. (2)

Hirsuteeni moodustumine ühendist **A** kulgeb läbi vaheühendite **B-D**. Ühendi **A** lahuse kuumutamisel AIBN-i ja Bu_3SnH juuresolekul moodustuvad primaarne radikaal **B** ning kõrvalprodukt **Y** ($M_Y = 416,94 \text{ g mol}^{-1}$). Vaheühend **B** tsükliseerub tertsiaarseks radikaaliks **C**, mis omakorda tsükliseerub vaheühendiks **D**. Ka **D** on primaarne radikaal, kuid selles paikneb paardumata elektron sp^2 hübridorbitaalis. Bu_3SnH -lt vesinikku eraldades moodustub vaheühendist **D** hirsuteen ning kõrvalproduktina tekkinud tributüültina radikaal võib alustada uut kaskaadi.



- e) Vali õige variant. (1)
- AIBN-i tuleb ühendile **A** lisada stöhhiomeetrilises koguses
- AIBN-i tuleb lisada stöhhiomeetrilises koguses väikeste portsjonite kaupa pika aja vältel
- piisab, kui lisada AIBN-i ühendile **A** vähem kui stöhhiomeetrilises koguses
- AIBN-i tuleb lisada mitmekordses liias
- f) Kirjuta kõrvalprodukti **Y** molekulivalem. (1)
- g) Joonista vaheühendite **B–D** struktuurivalemid, võttes arvesse stereotsentrete konfiguratsioone ning tähistades selgelt radikaaltsentrid. (3)

Ülesanne 6. Kvanttäpid (20 p)

Kvanttäpid on kolloidsed ligikaudu sfäärilised nanokristallid, mille diameetrid on vahemikus 2–20 nm. Kvanttäpid on keemiliselt koostiselt pooljuhid, kuid nanokristallide omadused erinevad oluliselt makroskoopilistest pooljuhtmaterjalidest. See tuleneb kvanttäppide mõõtmetest, sest antud suurusjärgus avalduvad kvantefektid, mistõttu sõltuvad kvanttäppide omadused lisaks keemilisele koostisele ka nende läbimõõdust.

Üks esimesi uuritud kvanttäppe koosnes binaarsest materjalist **XY**, mida moodustavad 12. ja 16. rühma elemendid. On teada, et **XY** lahustamisel HCl lahuses eraldub terava lõhnaga gaas (H_2Y , tihedusega $3,26 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ $p = 10^5 \text{ Pa}$ ja $T = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}$ juures) ning saadud lahusest 1,00 g metalli **X** elektrosadestamiseks kuulub $t = 28,6 \text{ min}$ voolutugevuse $I = 1,00 \text{ A}$ juures.

$$\text{Ideaalgaasi olekuvõrrand: } n = \frac{pV}{RT},$$

kus n on gaasi hulk, p on rõhk, V on gaasi ruumala, T on temperatuur Kelvinites ja $R = 8,314 \text{ dm}^3\cdot\text{kPa}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

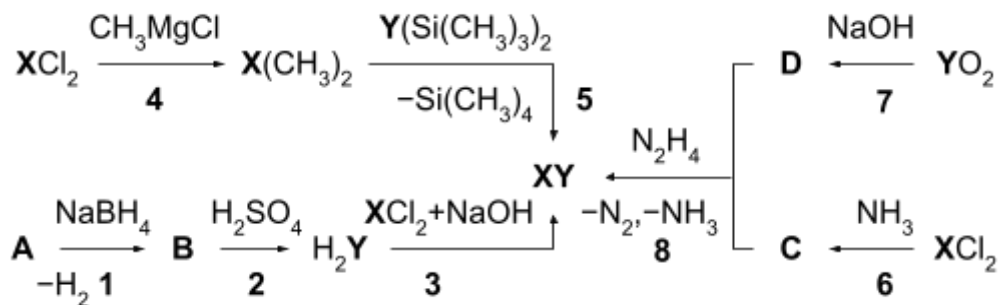
$$\text{Faraday elektrolüüsiseadus: } n = \frac{It}{zF},$$

kus n on sadenenud elemendi hulk, I on voolutugevus, t on aeg, z on sadestatava metallikatiooni laengu absoluutväärtus ja $F = 96495 \text{ A}\cdot\text{s}\cdot\text{mol}^{-1}$.

On ka teada, et 3,30 nm raadiusega kvanttäpp sisaldab 2730 **X** aatomit ja $\rho(\text{XY}) = 5,81 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Sfääri ruumala on $V = 4/3\cdot\pi\cdot r^3$, kus r on raadius. $N_A = 6,022\cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

- a) Leia arvutustega pooljuhtmaterjali **XY** brutovalem. (3)

Pooljuhtmaterjali **XY** saab sünteesida järgmiste meetodite järgi:



b) Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonid **1–8**. (8)

Kvanttäpi juhtivustsooni ning valentstsooni energiatasemete vahe ehk keelutsooni laiuse (E_g^{kt}) sõltuvust kvanttäpi raadiusest (r) kirjeldab ligikaudselt Brusi võrrand:

$$E_g^{kt} = E_g^{mp} + \frac{h^2}{8r^2\mu} - 2 \cdot \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

kus E_g^{mp} on makroskoopilise pooljuhtmaterjali keelutsooni laius, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J·s, $e = 1,60 \cdot 10^{-19}$ C, $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ F·m⁻¹, ϵ on suhteline dielektriline läbitavus, μ on taandatud elektronide ja aukude mass. Keelutsoon on seotud kvanttäpi luminestsensi maksimumi lainepikkusega (λ) läbi võrrandi:

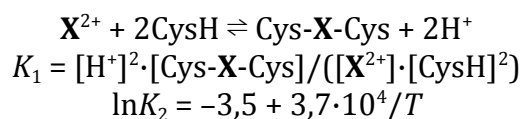
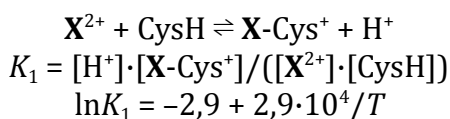
$$E_g^{kt} = h \frac{c}{\lambda}$$

kus $c = 3,00 \cdot 10^8$ m·s⁻¹.

c) Leia arvutustega, millist värvi luminesseeruvad **i)** makroskoopiline pooljuhtmaterjal ja **ii)** 2,00 nm raadiusega kvanttäpi luminesentsvärv, kui 3,30 nm raadiusega kvanttäpi luminesentsmaksimum on lainepikkusel 593 nm. $E_g^{kt} = 3,35 \cdot 10^{-19}$ J, $\epsilon = 10,6$ ja $\mu = 0,730 \cdot 10^{-31}$ kg. (5)

Värvus:	violetne	sinine	roheline	kollane-oranž	punane
λ (nm):	380–440	440–500	500–570	570–620	620–750

XY-põhised kvanttäpid on huvipakkuvad nende optiliste omaduste tõttu. Samas on **XY** kvanttäppide kasutamine elektroonikas piiratud elemendi **X** mürgisuse tõttu. See tuleneb **X**²⁺ katioonide omadusest koordineeruda väävlit sisaldavate aminohappejääkidega, mis segab ensüümide normaalset talitlust. Lihtsaim väävlit sisaldav aminohape on tsüsteiin (C₃H₇NO₂S, lühendatult Cys-H), milles esineb väävel merkatorühma (-SH) koostises. Katioon **X**²⁺ võib pöörduvalt seonduda kuni kahe tsüsteiinijäägiga, moodustades esialgu kompleksi **X**-Cys⁺ ning seejärel ditsüsteinkompleksi Cys-**X**-Cys. Antud kompleksühendite tasakaal lahuses sõltub temperatuurist (T):



kus K_x on vastav tasakaalukonstant. Nurksulud tähistavad vastava osakese kontsentratsiooni lahuses.

d) Arvuta mõlema tasakaalu vabaenergia (ΔG_1 ja ΔG_2) 298 K juures. Vabaenergia on leitav valemiga $\Delta G = -RT \ln K$. (2)

e) Joonista peamise kompleksühendi stukturivalem, mille koostises esinevad **X**²⁺ ja tsüsteiin **i)** pH = 9 ja **ii)** pH = 12 juures. Tsüsteiini jaoks $pK_a(-\text{COOH}) = 1,9$, $pK_a(-\text{NH}_3^+) = 10,4$ ning $pK_a(-\text{SH}) = 8,2$. (2)