

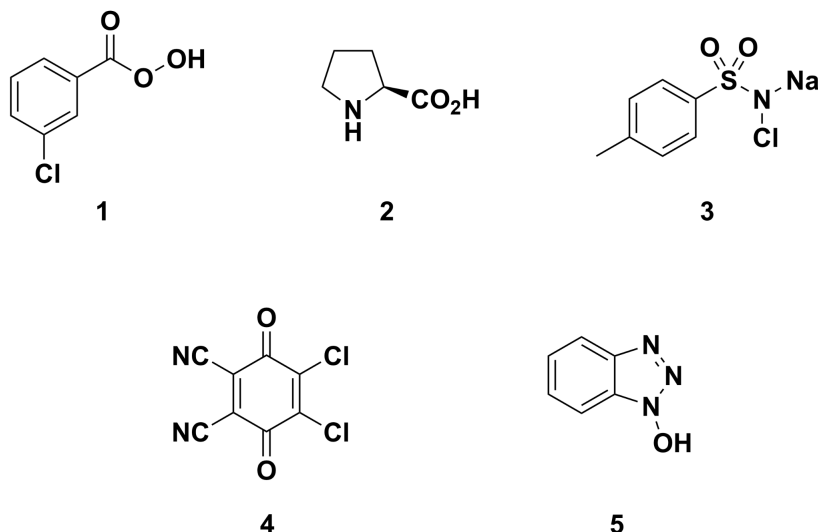
2023/24. õa keemiaolümpiaadi lahtise võistluse ülesanded  
 Vanem rühm (11. ja 12. klass)  
 30. september 2023

1. Haisev amps (8 p)

Küüslaugurikka toidu söömisel jääb suhu ebameeldiv lõhn. See tuleneb küüslaugus sisalduva aminohappe alliin lagunemisel tekkivatest molekulidest. Kõigepealt laguneb alliin küüslaugu söömisel vabaneva ensüümi alliinaasi mõjul allitsiiniks. Allitsiin laguneb omakorda edasi mitmeteks ühenditeks, millest kõige kauem püsib inimorganismis allüülmetüüldisulfiid - ühend **A** -, mis on ka peamine küüslauguhaisu põhjustaja. Ühend **A** laguneb oksüdeerivate ensüümide toimele edasi ning tekivad muuhulgas ka allüülmetüülsulfoksiid (ühend **B**) ja allüülmetüülsulfoon (ühend **C**).



- a) Joonista **allitsiini** ja ühendite **A-C** struktuurivalemid, kui on teada, et allitsiin sisaldab kaht väävliga seotud allüülrühma ( $-CH_2CH=CH_2$ ) ning S-S sidet kahe erinevas oksüdatsiooniastmes väävliaatomi vahel. (3)
- b) Määra iga väävliaatomi oksüdatsiooniaste ühendites **A, B** ja **C**. (2)



- c) Vali, millist ühenditest **1-5** saaks kasutada ühendi **C** laboratoorsel sünteesil ühendist **B**. (1)  
 Ühendi **A** kontsentratsiooni vähenemist inimorganismis kirjeldab võrrand:

$$[A] = [A]_0 e^{-kt}$$

kus  $[A]$  on ühendi **A** kontsentratsioon ajahetkel  $t$  ja  $[A]_0$  on ühendi **A** algkontsentratsioon. Kiiruskonstandi  $k$  väärtuse saab leida võrrandiga  $k = \ln(2)/t_{1/2}$ , kus  $t_{1/2}$  on poolestusaeg.

- d) Arvuta konstandi  $k$  väärtus ( $h^{-1}$ ) kui ühendi **A** poolestusaeg organismis on  $t_{1/2} = 6,1$  h. (1)  
 Küüslaugulõhna on tunda seni, kuni ühendi **A** kontsentratsioon pole organismis langenud alla  $20 \mu g \text{ kg}^{-1}$ .
- e) Arvuta, kui kaua püsib  $m = 62$  kg kaaluva keskmise inimese suus ühendi **A** lõhn, kui allitsiini lagunemisel tekkis  $10 \text{ mg}$  ühendit **A**. (1)

## 2. Draakonikeemia (10 p)

Draakoneid ja lohesid võib kohata paljude kultuuride mütoloogiates. Euroopa maade legendides on draakoneid tihti kujutatud tuldpurskavate, lendavate sisalikelaadsete elukatena. Selles ülesandes uurime natuke üht draakoniliiki, kes kasutavad tule purskamisel kütusena nitroglütseriini ( $C_3H_5N_3O_9$ ). Selle tarbeks toodavad draakonite kehad ise nitroglütseriini, nimelt glütserooli (propaan-1,2,3-trioli) reaktsioonil lämmastikhappega väävelhappe juuresolekul.

**a) i)** Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonivõrrand nitroglütseriini sünteesireaktsiooni kohta ning **ii)** vali, millised joonisel toodud ühenditest võivad tekkida kõrvalproduktidena. (2)

Järgnevas tabelis on toodud termodünaamilised andmed asjakohaste draakonikeemiaga seotud reaktsioonide kohta.

Reaktsioon	$\Delta H$ (kJ mol <sup>-1</sup> )
$0,5N_2 + O_2 \rightarrow NO_2$	+34
$H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O$	-242
$3C + 2,5H_2 + 1,5N_2 + 4,5O_2 \rightarrow C_3H_5N_3O_9$	-145
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394
$C_3H_5N_3O_9 + 2,75O_2 \rightarrow 3CO_2 + 2,5H_2O + 3NO_2$	$\Delta_c H$

**b)** Arvuta nitroglütseriini põlemisreaktsiooni entalpiamuut  $\Delta_c H$ . (3)

Suurte loomadena on draakonite elutegevus väga energiakulukas. Selleks peavad nad päeva jooksul palju sööma. Kuna draakonid on keskkonnateadlikud loomad, siis eeldame, et nad söövad ainult taimi. Päevas sööb draakon  $m = 600$  kg taimi, milles on 45% tselluloosi ning massi järgi konverteeritakse 92% tselluloosist glükoosiks. Glükoosi seedimisel vabaneb  $\Delta_r H = -2840$  kJ mol<sup>-1</sup> energiat ning võib eeldada, et selles kadusid ei esine. Draakonite keskmine päevane baaskaloraaz ehk energiavajadus ilma tuld purskamata on  $E = 5 \cdot 10^5$  kcal. Tule purskamiseks peab draakon ületama aktivatsioonenergia  $E_a = 950$  kJ mol<sup>-1</sup> (eelda, et kogu reaktsiooni käigus vabanenud energia muundub soojuseks).

**c)** Leia aeg  $t$  (s), mille jooksul suudab draakon päevas tuld pursata, kui ta kasutab nitroglütseriini kokkuhoidliku kiirusega  $r = 3$  dm<sup>3</sup> s<sup>-1</sup>. Vedela nitroglütseriini tihedus on  $\rho = 1,6$  g cm<sup>-3</sup> ja molaarmass  $M = 227$  g mol<sup>-1</sup>. (2)

Draakonitel on tule purskamiseks kehas keskmiselt  $V_1 = 0,5$  m<sup>3</sup> vedelat nitroglütseriini. Tule purskamiseks süütab draakon enda eriotstarbelises organis nitroglütseriini ja põlemisproduktid väljuvad temperatuuril  $T_2 = 500$  °C draakoni suust ligikaudu  $d = 30$  m pika tulejoana. Eelda, et tulejoas ühtlustub draakoni suust väljuvate gaaside rõhk  $p_2$  hetkeliselt õhurõhuga  $p_0 = 1$  atm ning tulejuga on ligikaudselt koonusekujuline.

**d)** Hinda arvutustega tulejoa maksimaalset raadiust kaugusel  $d$ . (3)

## 3. Mineraalid (11 p)

Perioodilisustabeli samas rühmas paiknevad elemendid **X** ja **Y** esinevad muuhulgas mineraalide antleriit ning klebelsbergiit koostises. Antleriidi ja klebelsbergiidi kristallstruktuuride ühikrakkude empiirilised valemid on vastavalt  $Cu_3XY_8H_4$  ja  $Sb_4XY_{10}H_2$ . Mõlema mineraali ühikrakud on risttahukakujulised. Ühikrakk on kristallstruktuuri väikseim korduv ühik, milles esineb mineraali empiirilise valemi jagu aatomeid  $\chi$  korda, kus  $\chi$  on täisarv. Teades ühikraku keemilist koostist ja mõõtmeid, saab arvutada mineraali tiheduse, kasutades valemit:

$$\rho = \frac{\chi M}{N_A V},$$

kus  $M$  on mineraali empiirilisele valemile vastav molaarmass,  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$  mol<sup>-1</sup> ning  $V$  on ühikraku ruumala. Kristallograafilised andmed antleriidi ja klebelsbergiidi kohta on toodud allolevas tabelis.

Mineraal	Empiiriline valem	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\chi$	$a$ (Å)	$\beta$ (Å)	$\gamma$ (Å)
Antleriit (A)	Cu <sub>3</sub> XY <sub>8</sub> H <sub>4</sub>	3,950	4	8,24	11,99	6,04
Klebensbergiit (B)	Sb <sub>4</sub> XY <sub>10</sub> H <sub>2</sub>	4,664	4	11,28	14,91	5,77

a) Tuvasta arvutustega elemendid X ja Y.  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ . (4)

b) Tuvasta antleriidi ja klebensbergiidi valemid, kui on teada, et mineraalis A on Cu<sup>2+</sup> katioonid, mineraalis B on ainult Sb<sup>3+</sup> katioonid. (1)

Looduses leiduvad mineraalid pole keemilise koostise vaatenurgast alati täiuslikud, st nende koostises võib leiduda vähesel määral ka teisi ning erinevates oksüdatsiooniastmetes metallikatioone. Oletame, et osa Cu<sup>2+</sup> ioonidest antleriidi koostises on asendunud M<sup>3+</sup> katioonidega. Defektse antleriidi ühikvalemi saab avaldada üldkujul (Cu<sup>2+</sup>)<sub>a</sub>(M<sup>3+</sup>)<sub>b</sub>XY<sub>8</sub>H<sub>4</sub>, kus  $a$  ja  $b$  on vastavad kordajad.

Antleriidiproovi täpse keemilise koostise tuvastamiseks viidi läbi keemiline analüüs. Peenestatud kivimiproov lahustati lahjendatud väävelhappes ning seejärel kanti saadud lahus kvantitatiivselt üle 250,00 mL mõõtekolbi, mis täideti puhverlahusega märgini.

I tiitrimine: Mõõtekolvist võeti  $V_{\text{proov, I}} = 10,00 \text{ mL}$  proov ning sellele lisati paar tilka indikaatorit. Saadud lahust tiitriti  $c_{\text{EDTA}} = 0,0100 \text{ M}$  etüleendiamiintetraädikhappe (EDTA) lahusega. Tiitrimist korrati kolm korda ning keskmiselt kulus tiitrimiseks  $V_{\text{EDTA, I}} = 14,56 \text{ mL}$  EDTA lahust.

II tiitrimine: Mõõtekolvist võeti  $V_{\text{proov, II}} = 30,00 \text{ mL}$  proov, sellele lisati tioglütserooli (HSCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OH) lahust ning paar tilka indikaatorit. Seejärel tiitriti saadud lahust samuti EDTA lahusega. Tiitrimist korrati kolm korda ning keskmiselt kulus tiitrimiseks  $V_{\text{EDTA, II}} = 2,89 \text{ mL}$  EDTA lahust.

c) Kirjuta ja tasakaalusta reaktsioonivõrrand, mis kirjeldab antleriidiproovi üldvalemiga Cu<sub>3</sub>XY<sub>8</sub>H<sub>4</sub> lahustamist väävelhappes. (1)

d) i) Millises suhtes reageerib EDTA Cu<sup>2+</sup> ja M<sup>3+</sup> katioonidega? (0,5)

2:1

1:1

1:2

erinevas suhtes sõltuvalt metallikatiooni laengust

ii) milleks lisatakse lahusele teises tiitrimises tioglütserooli? (0,5)

Cu<sup>2+</sup> maskeerimiseks, et saaks määrata ainult M<sup>3+</sup> sisaldust lahuses

M<sup>3+</sup> maskeerimiseks, et saaks määrata ainult Cu<sup>2+</sup> sisaldust lahuses

Nii Cu<sup>2+</sup> kui ka M<sup>3+</sup> maskeerimiseks

e) i) Millis(t)e iooni(de) sisaldust määratakse I tiitrimises? (0,5)

Metallikatioonide koguhulka

Cu<sup>2+</sup>

M<sup>3+</sup>

H<sup>+</sup>

ii) Millis(t)e iooni(de) sisaldust määratakse II tiitrimises? (0,5)

Metallikatioonide koguhulka

Cu<sup>2+</sup>

M<sup>3+</sup>

H<sup>+</sup>

f) Tuvasta arvutustega kordajate  $a$  ja  $b$  väärtused antud antleriidiproovi jaoks. (3)

#### 4. Metanooliringlus (10 p)

Robert märkas, et öösiti langes elektrihind tihti väga madalale ja otsustas seda ära kasutada. Selleks salvestas Robert elektrenergia metanooli kujul läbi süsihappegaasi elektrolüüsi.

- a) Vali õiged anoodi ja katoodi poolreaktsioonide võrrandid ning summaarne tasakaalustatud reaktsioonivõrrand, mis kirjeldavad happelises keskkonnas süsihappegaasist metanooli saamist. Üks mool  $\text{CO}_2$  muudetakse üheks mooliks metanooliks ning anoodil tekib  $\text{O}_2$ . (3)

Gibbsi vabaenergia muutu saab arvutada valemiga:

$$\Delta G = -nFE,$$

kus  $n$  tähistab antud (osa)reaktsioonis osalevate elektronide arvu,  $E$  tähistab antud (osa)reaktsiooni potentsiaali ning  $F = 96485 \text{ C mol}^{-1}$ . Meeldetuletuseks: 1 volt on pinge, mille korral teeb elektrivool ühe džauli jagu iga kuloni laengu liigutamise kohta.

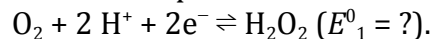
- b) Arvuta standardne elektrolüüsiraku pinge ( $E^0_{\text{rakk}}$ ) ja summaarne Gibbsi vabaenergia muut, kui ühe süsihappegaasi molekuli redutseerimise korral on anoodi standardpotentsiaal  $E^0_{\text{anood}} = 1,23 \text{ V}$  ja katoodi standardpotentsiaal  $E^0_{\text{katood}} = 0,05 \text{ V}$ . (2)

Kui Robert läks matkale, otsustas ta kasutada toodetud metanooli telefoniaku laadimiseks. Selleks kasutas ta Pt katalüsaatori ja prootoneid juhtiva membraaniga varustatud isetehtud kütuseelemendi.

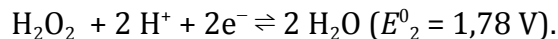
- c) Kasutades metanooli tootmise Gibbsi vabaenergia muutu, arvuta metanooli vabaenergia ( $\Delta G_{\text{metanool}}$ ) ühikutes  $\text{kJ g}^{-1}$ . (1)

- d) Arvuta mitu ml kütust (metanooli 80% vesilahust) kulus, et laadida täis  $q_{\text{aku}} = 5000 \text{ mA}\cdot\text{h}$  aku pinge  $U = 4,00 \text{ V}$  juures. Metanooli 80-mahuprotsendilise vesilahuse tihedus on  $\rho = 0,847 \text{ g cm}^{-3}$ . Eelda, et kogu metanool oksüdeerus süsihappegaasiks, kuid vaid 40% metanoolis sisalduvast energiast muundus elektriliseks energiaks. (2)

Lisaks soovitud neljalelektronilisele hapniku redutseerimisreaktsioonile (neli elektroni hapnikumolekuli kohta) võib Roberti kütuseelemendis toimuda ka kahe elektroniga hapniku redutseerimine, mille tulemusel tekib vesinikperoksiid vastavalt valemile



Seejärel saab vesinikperoksiidi edasi redutseerida veeks vastavalt valemile



- e) Vali õige teisendus alapunktis a) tuvastatud kuue elektroniga hapniku redutseerimist kirjeldavast reaktsioonivõrrandist üht hapnikumolekuli sisaldavaks reaktsioonivõrrandiks. (1)

- f) Kasutades vesinikperoksiidi redutseerimisreaktsiooni standardpotentsiaali ( $E^0_2$ ), elektrolüüsielemendi anoodreaktsiooni standardpotentsiaali ( $E^0_{\text{anood}}$ ) ning Gibbsi vabaenergia muutu sõltuvust potentsiaalidest, arvuta kaheelektroonse hapniku redutseerimisreaktsiooni standardpotentsiaal ( $E^0_1$ ). Eelda, et neljalelektroonse hapniku redutseerimisreaktsiooni potentsiaal ei muutu, kui minna üle kuue elektroniga reaktsioonivõrrandilt nelja elektroniga reaktsioonivõrrandile. Meeldetuletuseks: 1 amper on võrdne 1 kuloni laengu liikumisega 1 sekundis. (1)

#### 5. Põrgulik ühend (9 p)

Gaas **A** on väga tugev oksüdeerija, mis süütab põlema isegi näiteks asbesti ja vee. Gaasi **A** kasutatakse pooljuhtide tööstuses ning tuumakütuse taaskasutamisel. Kuigi 20. sajandi keskpaigas uuriti ka **A** rakendamist raketikütuse oksüdeerijana, leegiheitjates ja orgaanilises sünteesis, loobuti nendest ideedest gaasi liigse ohtlikkuse tõttu. Näiteks raketiuuringutel lekkinud **A** põletas betoonpõrandasse ja selle all olnud kruusakihti enam kui meetrisügavuse augu. Elementidest **X** ja **Y** koosneva binaarse ühendi **A** (elemendi **X** massiprotsent  $w_X(\mathbf{A}) = 61,65\%$ ) aurude tihedus on 3,19 suurem kui õhu tihedus (õhu keskmine molaarmass on  $29,0 \text{ g mol}^{-1}$ ).

- a) Tuvasta arvutustega ühendi **A** valem. (2)

Ühend **A** annab veega reageerimisel kaks binaarset hapet ning ühe lihtaine. Ränidioksiidiga reageerimisel annab **A** kaks lihtainet ja ühendi **B** ( $w_x(\mathbf{B}) = 73,01\%$ ), räniga reageerimisel ühe lihtaine ja ühendi **B**.

**b)** Kirjuta tasakaalustatud reaktsioonivõrrandid **i)**  $\mathbf{A} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \dots$ , **ii)**  $\mathbf{A} + \text{SiO}_2 \rightarrow \dots$ ,  
**iii)**  $\mathbf{A} + \text{Si} \rightarrow \dots$  (1,5)

Gaasi **A** kasutatakse pooljuhtide tootmisel pindade söövitamiseks ja plasmavabaks puhastamiseks madalatel temperatuuridel. Ráni söövituskiiirus  $v_{\text{söövitus}}$  ( $\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$ ) sõltub **A** kontsentratsioonist  $C_A$  ( $\text{mol m}^{-3}$ ) järgmise võrrandi järgi:

$$v_{\text{söövitus}} = k \cdot (C_A)^n,$$

kus  $k$  on reaktsiooni kiiruskonstant ja  $n$  reaktsiooni järk. Si söövituskiirust uuriti erinevate aine **A** kontsentratsioonide juures (segus inertgaasiga). Saadi järgmised tulemused:

Söövituskiiirus ( $\mu\text{m min}^{-1}$ )	1,5	5,2	12,3	23,8
Aine <b>A</b> mahuprotsent gaasis (%)	1	5	11	20

**c) i)** Määra reaktsiooni järk (astendaja  $n$ ), mis sobib andmetega kõige paremini (võid eeldada, et  $n$  on täisarvuline).

**ii)** Kindlates tingimustes oli söövituskiiirus  $v_{\text{söövitus}} = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . Arvuta söövituskiiirus ühikutes  $\mu\text{m min}^{-1}$ , kui ráni tihedus on  $\rho_{\text{Si}} = 2,33 \text{ g cm}^{-3}$ . (2)

Ainet **A** hoitakse tavaliselt veeldatuna teraskonteinerites.

**d)** Miks saab ainet **A** hoida teraskonteineris?

- Veeldatud kujul on aine **A** reaktsioonivõime palju väiksem kui gaasilisel kujul.
- Terase pind on kaetud õhukese tiheda oksiidikihiga, mis muudab selle väga stabiilseks.
- Terase pind passiveerub aine **A** toimel, kattudes tiheda õhukese edasist reaktsiooni takistava kihiga. (0,5)

Aine **A** moodustab tugevate Lewisi hapetega **C** ( $w_x(\mathbf{C}) = 43,82\%$ ) ja **D** ( $w_x(\mathbf{D}) = 55,91\%$ ) ebaharilikke ühendeid, kus leidub katioon  $\mathbf{E}^+$  ( $M(\mathbf{E}^+) = 73,45 \text{ g mol}^{-1}$ ).

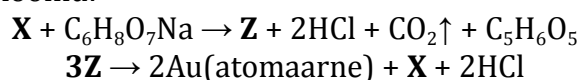
**e)** Kirjuta ainete **C** ja **D** ning katiooni  $\mathbf{E}^+$  valemid. (3)

## 6. Kullast nanoosakesed (10 p)

Nanoosakesed on tahke aine osakesed mõõtmetega suurusjärgus 1-100 nm. Näiteks kulla nanoosakesed leiavad oma eriliste omaduste pärast kasutust muuhulgas katalüüsis, optikas, elektroonikas ja ka meditsiinis. Nende sünteesimiseks kasutatakse tihti nn "alt-ülesse" (ingl. *bottom-up*) meetodit, kus atomaarne kuld on esialgu lahuses disperseeritud ning nanoosakeste kasv algab nukleerumisega, mille käigus aatomid koonduvad iseeneslikult tõmbejõudude tõttu kokku. Kulla dispersiooni moodustamiseks tuleb esialgu metalliline kuld lahustada, milleks kasutatakse eriti tugevat hapete segu: kuningvett, mis koosneb ruumalavahekorras 1:3 kontsentreeritud lämmastikhapest ja soolhapest. Kulla kuningvees lahustamise tasakaalustatud reaktsioonivõrrand on:



Seejärel lisatakse saadud kulda sisaldav ühend **X** keevasse naatriumtsitraadi vesilahusesse, kus toimuvad järgmised reaktsioonid:



Kulla massiprotsendid kloori sisaldavates ühendites **X** ja **Z** on vastavalt  $w_{\text{Au}}(\mathbf{X}) = 57,97\%$  ja  $w_{\text{Au}}(\mathbf{Z}) = 73,53\%$ . Gaasi **Y** molaarmass on  $46,01 \text{ g mol}^{-1}$ .

**a)** Tuvasta **X**, **Y** ja **Z**. (3)

Pärast lahuses kulla aatomite tekkimist toimub nn nukleerumine, kus aatomid koonduvad iseeneslikult kokku: algab nanoosakeste kasvamine. Iga eraldiseisev nukleerumine on edukas ainult siis, kui kujunenud osakese raadius on suurem kui nn piirraadius  $r_{\text{piir}}$ , vastasel juhul ei suuda nanoosake koos püsida. Nanoosakese stabiilsus sõltub selle vabaenergiast. Sfäärilise nanoosakese vabaenergia dispersioonis koosneb kahest osast: sisemise tahkise vabaenergia ja välispinna vabaenergia. Esimene tuleneb nanoosake sees esinevatest aatomitevahelistest vastastikmõjudest ning vabaenergia ruumalaühiku kohta on  $-\Delta G^*$  ( $\text{J m}^{-3}$ ). Osake välispinna vabaenergia tuleneb sellest, et pindmised aatomid saavad luua vähem vastastikmõjusid kui nanoosakese sisemised aatomid ning vabaenergia pindalaühiku kohta on  $\gamma$  ( $\text{J m}^{-2}$ ). Piirraadius  $r_{\text{piir}}$  on antud võrrandiga:

$$r_{\text{piir}} = 2\gamma / \Delta G^*$$

Tsitraatioonidega kaetud nanoosakeste vabaenergia pindalaühiku kohta on  $\gamma = 0,100 \text{ J m}^{-2}$ .

**b)** Kirjuta avaldis kerakujulise nanoosake vabaenergia piirraadiusel ( $\Delta G_{\text{piir}}$ ) arvutamiseks läbi  $r_{\text{piir}}$  ja  $\gamma$  ning leia selle väärtus, kui antud segus  $r_{\text{piir}} = 1,00 \text{ nm}$ . *Vihje: kera ruumala ja pindala on antud vastavalt valemitega  $V_{\text{kera}} = \frac{4}{3}\pi r^3$  ja  $S_{\text{kera}} = 4\pi r^2$ .* (2)

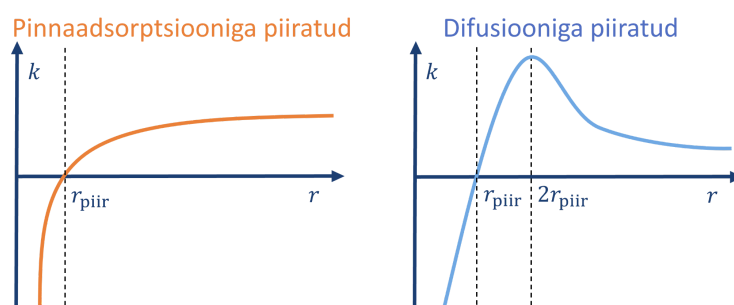
Nukleerumiste sagedus sõltub väga tugevalt aatomite kontsentratsioonist. Kui kulla-aatomite kontsentratsioon ületab teatud piirväärtuse, toimub nukleerumine näiliselt pea koheaselt terves lahuses samaaegselt. Nukleerumiste sagedus sõltub lineaarselt Arrheniuse tegurist  $e^{-\Delta G_{\text{piir}}/k_B T}$ . Piirraadiuse saab lisaks väljendada ka võrrandiga:

$$r_{\text{piir}} = 2\gamma v / [k_B T \ln(C / C_{\text{lah}})],$$

kus  $v$  on ühe aatomi ruumala (kulla jaoks  $17,0 \text{ \AA}^3$ ),  $T$  on temperatuur,  $C$  on aatomite kontsentratsioon lahuses ning  $C_{\text{lah}}$  on aatomite lahustuvus.  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ .

**c)** Arvuta, mitu korda erineb nukleerumiste sagedus tingimuste  $C = 2C_{\text{lah}}$  ja  $C = 3C_{\text{lah}}$  vahel toatemperatuuril ( $T = 298 \text{ K}$ ). (3)

Pärast nukleerumist hakkavad stabiilsed osakesed järkjärguliselt kasvama. Kasvu kiirus sõltub sellest, kui kiiresti uued aatomid adsorbeeruvad osakese pinnale, ning sellest, kui kiiresti need aatomid pinna juurde liiguvad (difundeeruvad). Tavaliselt on üks nendest protsessidest teisest tunduvalt aeglasem ning on seega faktor, mis piirab nanoosakeste kasvu kiirust. Allolevatel joonistel on toodud nanoosakese kasvukiiruste ( $k$ ) sõltuvused osakese raadiustest adsorptsiooniga ja difusiooniga piiratud juhtudel:



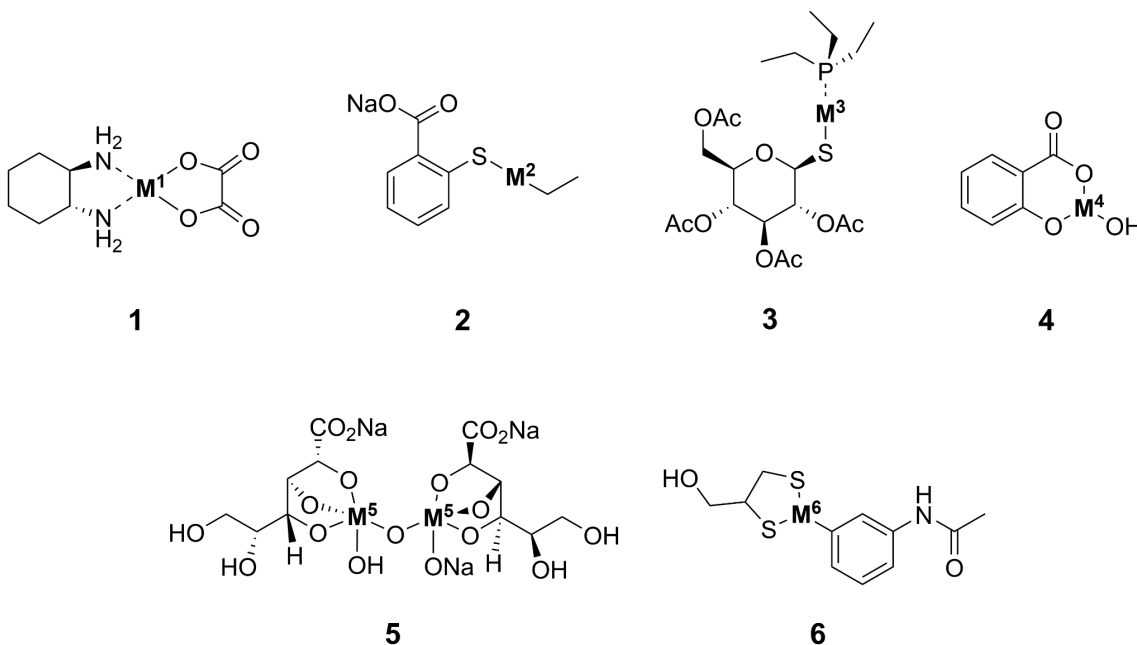
Nanoosakeste kasvamisel tekib paratamatult erinevate suurustega nanoosakesi. Üks tähtsamatest nanoosakeste segu omadustest on polüdisperssus, mis kirjeldab, kui palju osakeste suurus segus varieerub.

**d)** Märki õiged väited, kui algses segus on sümmeetriline osakeste suuruste jaotus keskmisega  $r_{\text{kesk}}$  ning uus nukleerumine ei toimu: (2)

- Polüdisperssus väheneb pinnaadsorptsiooniga piiratud juhul siis, kui  $r_{\text{kesk}} \gg r_{\text{piir}}$ .
- Polüdisperssus väheneb difusiooniga piiratud juhul siis, kui  $r_{\text{kesk}} \gg 2r_{\text{piir}}$ .
- Kui  $r_{\text{kesk}} = 2r_{\text{piir}}$ , siis difusiooniga piiratud juhul on pika kasvuaja pärast polüdisperssus sama kui nanoosakeste kasvu alguses.
- Kui  $r_{\text{kesk}} = r_{\text{piir}}$ , siis pärast pikka kasvuaega on segus kaks korda vähem osakesi.

## 7. Ebaharilikud ravimid (12 p)

Eluks vajalikke metallilisi elemente (Na, K, Ca, Mg, Fe, Zn jpt) saab küll tervislikust toidust ja vajadusel toidulisanditest, kuid enamikke perioodilisustabeli elemente inimene oma toidulaul märkimisväärses koguses ei kohta. Kuigi paljud bioloogiliselt vähem tähtsamad elemendid ning nende moodustavad ühendid on elusorganismidele üldjoones kahjulikud või koguni mürgised, leidub mitmeid näiteid sellest, kuidas antud elemendid võivad inimestele siiski kasulikud olla. Selles ülesandes uurime lähemalt kuut ravimit ning nende toimeaineid, mis sisaldavad ravimite jaoks ebaharilikke elemente.



Toimeained **1–6** sisaldavad elemente **M<sup>1</sup>–M<sup>6</sup>**, mis suvalises järjekorras on: Sb, Bi, Hg, As, Au ja Pt. Ravimit *Pepto-Bismol* kasutatakse *kõrvetiste leevendamiseks*. *Endeemilise süüfilise* vastane ravim sisaldab elementi, mille ühendeid kasutati esimeses maailmasõjas keemiarelvadena. Katalüütilisel hüdrogeenimisel kasutatava elemendi oksalaatkompleks on *vähiravis* kasutatava ravimi toimeaine. *Antiseptikuna* kasutatava ravimi toimeaine ning ravim *Pentostam* on naatriumisoolad. Tioglükoosi derivaat on toimeaine ravimis *Auranofin*. Üht raskemetalli sisaldavat ravimit kasutatakse *liigesehaiguste ravis*. Ravim *Thiomersal* sisaldab elavhõbedat. Ravim *Arsthinol* sisaldab benseenitsükliit. Ainult üks salitsüülhappe derivaatidest sisaldab raskemetalli. *Parasiithaiguste ravis* kasutatakse antimoni sisaldavat ravimit. Elemendi **M<sup>5</sup>** aatommass on suurem kui elemendil **M<sup>6</sup>**, kuid väiksem kui elemendil **M<sup>4</sup>**.

- a) Tuvasta elementide **M<sup>1</sup>–M<sup>6</sup>** oksüdatsiooniastmed ühendites **1–6**. (3)  
 b) Täida tabel. Tuvasta elemendid **M<sup>1</sup>–M<sup>6</sup>** ning vii neid sisaldavad toimeained kokku vastava ravimi tootenimega. (9)

Ühend	Element M	Kasutusala	Ravimi nimi
1			
2			
3			
4			
5			
6			

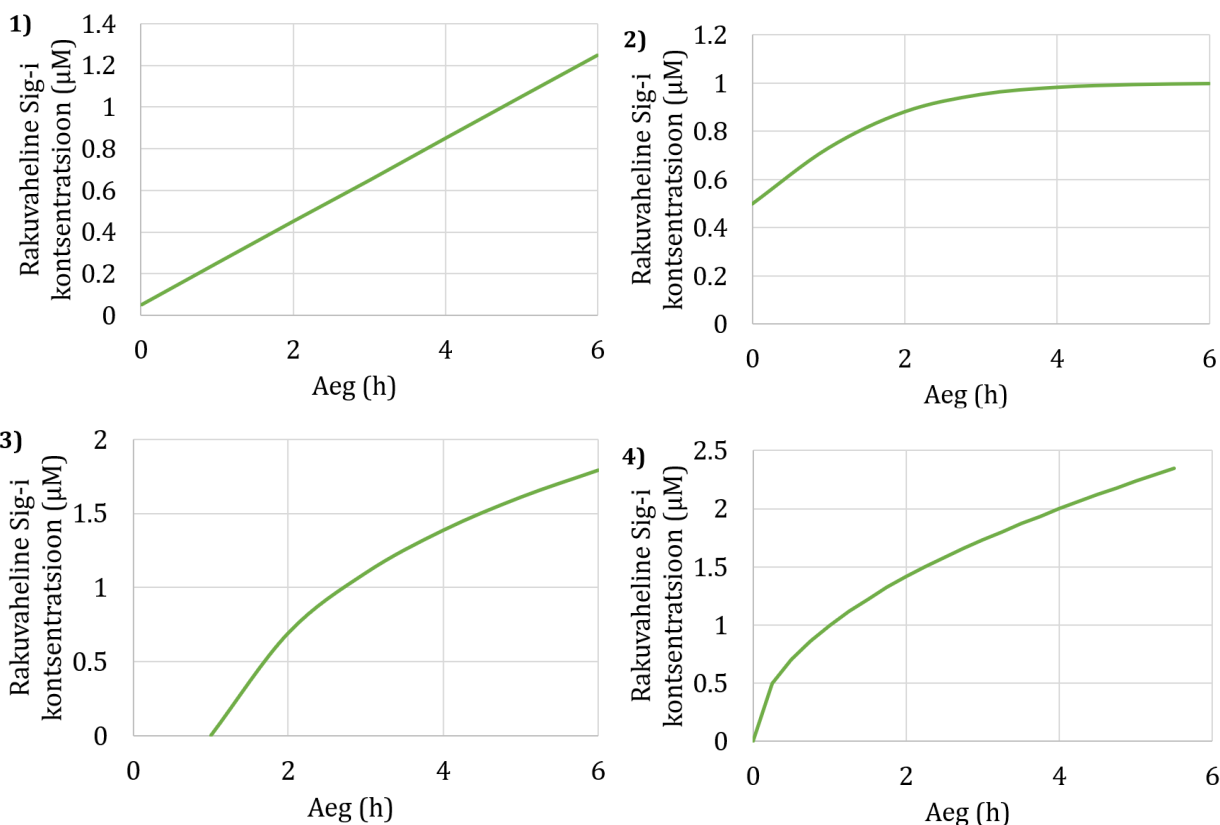
## 8. Helendav bakter (11 p)

Teadlane Bats Illus tahtis uurida bakteri *Geobacillus kaustophilus* "suhtlemisoskust". *Geobacilluse* populatsioonid moodustuvad tavaliselt ekstreemtingimustega keskkondades, nt Mariaani süviku sügavates veekihtides, ning neis hakkamasaamiseks kasutavad nad omavahel kavalat signalisatsioonisüsteemi, mille aluseks on signaalmolekulide difusioon. Nimelt toodab *Geobacillus* vaikumisi valke (Syn), mis sünteesivad signaalmolekule (Sig), mis omakorda difundeeruvad vabalt rakkudest sisse ja välja. Samal ajal sünteesivad rakud ka retseptorvalke (Rec), mis seonduvad alatasa Sig molekulidega. Kui bakteripopulatsioon on piisavalt tihedaks kasvanud, ületab Sig molekulide rakuvaheline kontsentratsioon piirväärtuse ning Rec-Sig kompleksid seostuvad pärilikkusainega, reguleerides seeläbi geeniavaldumist ja populatsiooni käitumist.

### Difusioonisüsteemi alustalad

Bats modifitseeris looduslikku *Geobacillust* nii, et Rec-Sig kompleks aktiveeriks fluorestseeruva pigmendi tootmise ning pani 50 mL sellist kultuuri kasvama. *Geobacilluse* kultuur kasvab kiirusega  $N_t = N_0 2^{kt}$ , kus  $N_t$  on rakkude arv ajavahemiku  $t$  möödudes,  $N_0$  on rakkude arv ajahetkel  $t_0 = 0$  min ja  $k$  on populatsiooni kasvukonstant ( $k = 3 \text{ h}^{-1}$ ).

- a) i) Leia, kui tihedaks (rakk  $\text{cm}^{-3}$ ) on kasvanud *Geobacilluse* kultuur  $t = 25$  min pärast, eeldades, et kultuuri ruumala jääb samaks ning esialgu oli  $N_0 = 1,5 \cdot 10^4$ . (1)
- ii) Tuvasta, milline graafik kujutab kõige tõetruumalt Sig molekuli difusiooni rakkudevahelisse ruumi *Geobacilluse* kultuuri kasvamisel. (1)

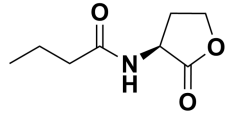


### Signaalmolekul kui sõnumitooja

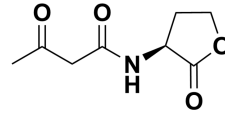
*Geobacilluse* looduslik signaalmolekul on *N*-butanoüülhomoseriinlaktoon (C4-HSL), ent üldine bakteririigis kasutatavate signaalmolekulide repertuaar on lai, varieerudes nii struktuuri kui omaduste vallas. Kavala geeniinsenerina valmistas Bats neli *Geobacilluse* Syn valguvarianti nii, et iga muteerunud valk tootis uut Sig\* molekuli (vt allpool).

- b) Eeldades, et Rec-Sig\* kompleksi mõju pigmenti tootva geeni avaldumisele ei muutunud, reasta allpool toodud Sig/Sig\* molekulid kahanevas järjekorras alates sellest, mis põhjustab rakukultuuri värvuse muutust kõige kiiremini. Võta arvesse, et Sig molekuli difusioonikiirus sõltub selle struktuurist. (2)

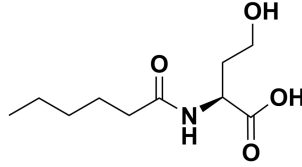




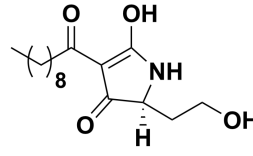
C4-HSL



3-okso-C4-HSL



C6-HSL

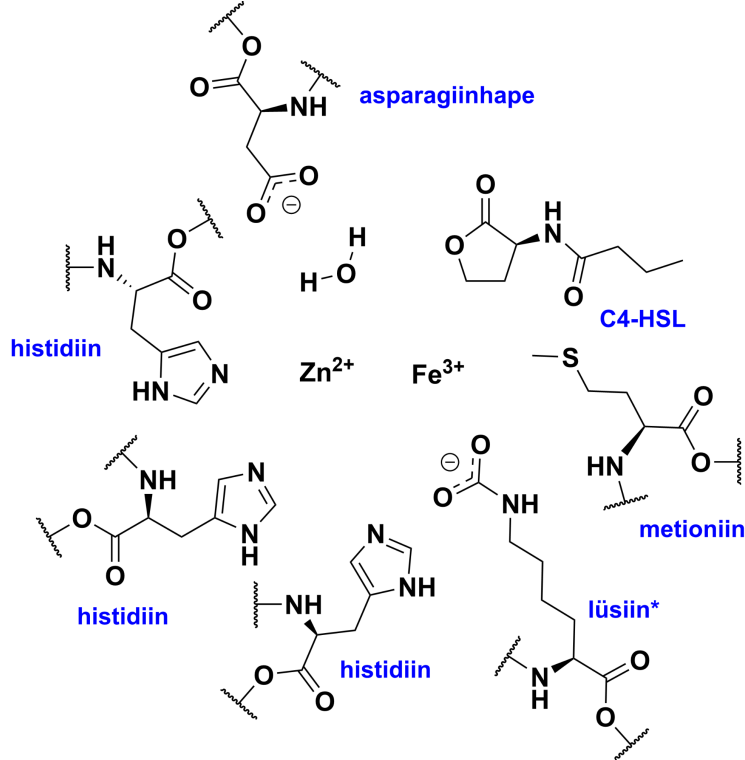


tetraamhape

### Laktonaas kui suhtluse inhibiitor

Et populatsioonis valitseks tasakaal ja bakterirakk ennast ära ei mürgitaks, on *Geobacillus* välja kujunenud mehhanismid Sig molekulide paralleelseks lagundamiseks. Ühe sellise eest vastutab *Geobacillus* ensüüm laktonaas, mis katalüüsib Sig molekuli hüdrolüüsi. Allpool on toodud laktonaasi reaktsioonitasku, kuhu C4-HSL seondub.

c) Otsusta, mis rolli mängivad allpool väljatoodud molekulid ja ioonid taskus. (3)



Rolli valikvastused: substraat ehk lähteaine, nukleofiil, polariseerib signaalmolekuli, stabiliseerib metallioone (2x), loob hüdrofoobse keskkonna, ajutine prootonikandja.

Molekul/Ioon	Roll	Molekul/Ioon	Roll
C4-HSL		metioniin	
asparagiinhape		Zn <sup>2+</sup> ja Fe <sup>3+</sup>	
H <sub>2</sub> O		lüsiin*	
histidiin (x3)			

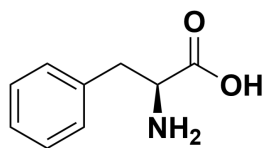
### Muteerunud laktonaas

Et Bats oli sügavalt vaimustuses rohelistest *Geobacilluse* kultuuridest, asus ta veel geeniinseneeria katseid tegema. Nüüd muutis ta laktonaasi reaktsioonitaskut, asendades asparagiinhappe ja metioniini teiste aminohapetega ja soovides sel moel varieerida laktonaasi katalüüsikiirust, mida väljendab kiiruskonstant  $k_{\text{Sig}}$ . Et ta oli aga eelmisel õhtul liiga kaua tähesadu jälginud, ajas ta väsimuse tõttu segi muteerunud laktonaaside kineetilised andmed. Allpool on toodud tabel Batsi genereeritud mutatsioonidega, aminohapete kõrvalahelate struktuurivalemid ja katsest kogutud kineetilised andmed.

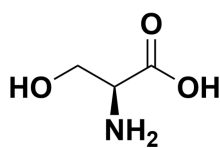
d) i) Aita tähesajuhuvilist geeniinseneri ja vii kokku mutatsioonid vastavate kineetiliste andmetega ning vali sobiv põhjendus igale tehtud valikule. (3)

Looduslik aminohape	Mutatsioon
asparagiinhape	alaniin
metioniin	seriin
metioniin	fenüülalaniin

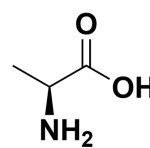
Mutatsiooni number	$k_{\text{Sig}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$
Looduslik	$10^5$
1	$10^{-6}$
2	$10^7$
3	$10^2$



fenüülalaniin



seriin



alaniin

Põhjenduste valik rippmenüüs: loob hüdrofoobsema keskkonna, loob hüdrofiilsema keskkonna, tugevam nukleofiil, nõrgem nukleofiil, tugevam hüdroolüüsija, nõrgem hüdroolüüsija

Mutatsioon	Looduslik → muteerunud aminohape	Põhjendus
1	__ → __	
2	__ → __	
3	__ → __	

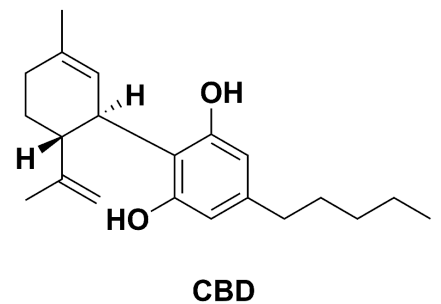
ii) Tuvasta, milline mutatsioon põhjustaks aeglasemat värvuse muutust bakterikultuuris, kui võrrelda loodusliku laktonaasiga.

- 1  
 2  
 3

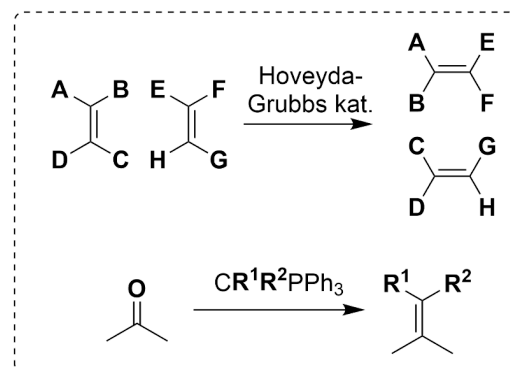
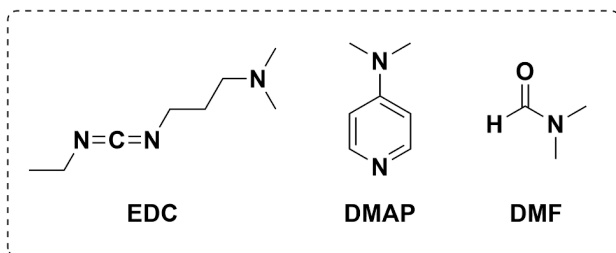
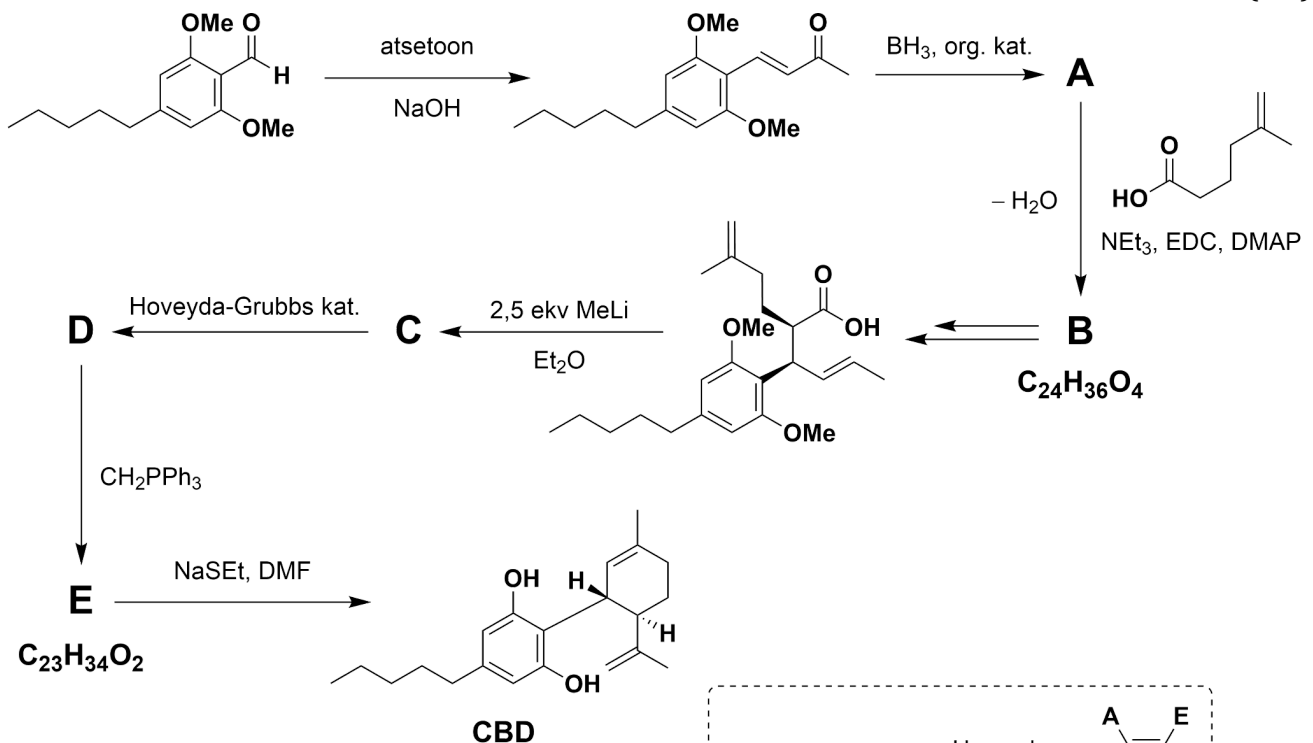
(1)

### 9. Rahulik süntees (9 p)

Kanepitaimedes esinevad mitmed huvitavad orgaanilised ühendid, mille hulgast kõige tuntum ühendite klass on kannabinoidid. Nende hulka kuuluvad ka inimestele psühhoaktiivse toimega  $\Delta^9$ -tetrahydrokannabinool (lühendatult **THC**) ja psühhoaktiivset toimet mitteomav kannabidiool (**CBD**, joonisel). Meditsiinis kasutatakse nii **THC**-d kui ka **CBD**-d rahustina või valuvaigistina ning mõningaid **CBD**-d sisaldavaid ravimeid kasutatakse ka epilepsia või depressiooni leevendamiseks. **THC**-d sisaldavat ravimit Dronabinol kasutatakse näiteks keemiaravist põhjustatud iivelduse leevendamiseks.



a) Vali, millised funktsionaalrühmad esinevad **CBD** molekulis: alküün, benseenituum, epoksiid, alkeen, ester, eeter, laktoon, hüdroksüülrühm, karboksüülrühm, aminorühm, amiid. (1,5)



b) Kuidas nimetatakse antud sünteesijada esimest reaktsiooni, milles kasutatakse atsetooni ja naatriumhüdroksiidi?

- Aldoolkondensatsioon
- Diels-Alderi reaktsioon
- Friedel-Crafts alküülimine
- Swerni oksüdeerimine
- Osonolüüs

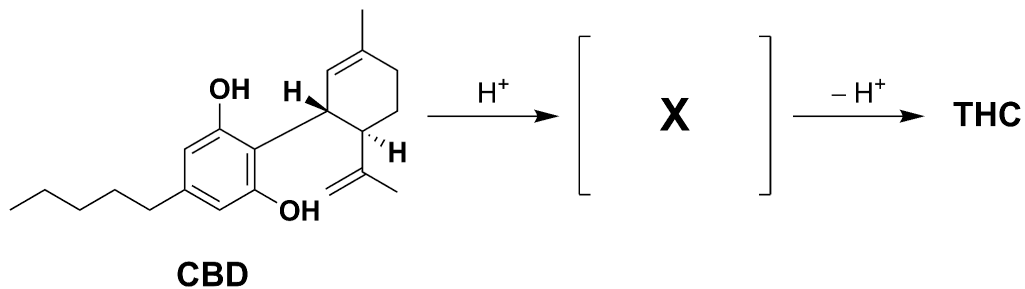
(0,5)

c) Miks ei saa ühendi **A** saamiseks kasutada  $\text{NaBH}_4$  või  $\text{LiAlH}_4$ ?

- $\text{NaBH}_4$  ja  $\text{LiAlH}_4$  on selleks otstarbeks liiga nõrgad redutseerijad: nad ei suuda ketooni redutseerida.
- $\text{NaBH}_4$  ja  $\text{LiAlH}_4$  on selleks otstarbeks liiga tugevad redutseerijad: tekivad soovimatud kõrvalproduktid. (0,5)

d) Joonista ühendite **A-E** struktuurivalemid. *Vihje: sünteesijada viimasel sammul toimub kaitsvate rühmade eemaldamine.* (5)

Happelises keskkonnas, näiteks maohappes, tsükliiseerub **CBD** molekul **THC**-ks, kuid peamine produkt on  $\Delta^8$  isomeer, mis ei oma psühhoaktiivset toimet. Sama üleminek on võimalik ka pürolüüsi (**CBD** sisaldava tubaka suitsetamise) ajal, kus ligikaudu veerand **CBD**-st muutub  $\Delta^8$ - ja  $\Delta^9$ -**THC** isomeerideks.



e) Joonista vaheühendi **X** ja **THC** struktuurivalemid. Eelda, et tekib ainult  $\Delta^9$  isomeer. (1,5)