

2006/2007 õa keemiaolümpiaadi lõppvooru ülesanded
12. klass

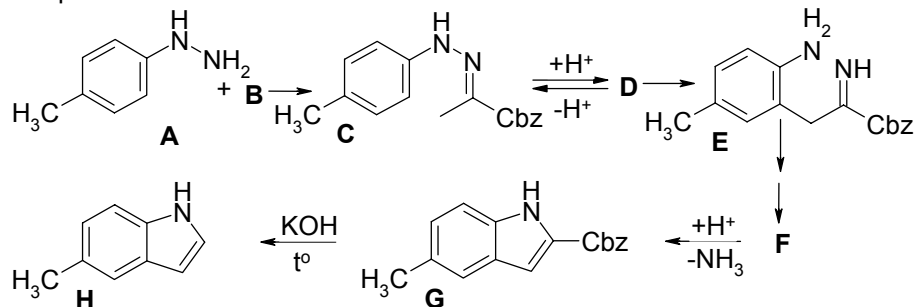
Elutegevuse energetika (9 p)

1. Inimorganismis saadakse elutegevusprotsesside läbiviimiseks vajalik energia **ATP** (adenosiintrifosfaadi) hüdroolüüsist **ADP**-ks (adenosiindifosfaat) järgmise võrrandi järgi: $\text{ATP} = \text{ADP} + \text{P}_i$ (P_i - fosfaatioon). **ATP** varu organismis on kõigest mõnikümmend grammi ning vajadusel sünteesitakse seda juurde. **ATP** süntees toimub energia arvelt, mis vabaneb toitainete lõhustamisel saadud kõrgenergeetilise ühendi **NADH** (nikotiinamiidadeniindinukleotiidi) oksüdeerimisel sissehingatud hapnikuga. Vastav reaktsioon koosneb kahest poolreaktsioonist: $\text{NAD}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{NADH}$, mille $E_1^0 = -0,32 \text{ V}$ ja $\frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$, mille $E_2^0 = 0,82 \text{ V}$.

- a) Leidke **i) ATP** hüdroolüüsi reaktsiooni $Q = [\text{Saadused}]/[\text{Lähteained}]$ tüüpilistel elusrakus valitsevatel tingimustel (37°C), kus $[\text{ATP}] = 3,4 \text{ mM}$, $[\text{ADP}] = 1,3 \text{ mM}$ ja $[\text{P}_i] = 4,8 \text{ mM}$ ning **ii) vabaenergia muut reaktsioonis** (ΔG) samadel tingimustel, kui reaktsiooni $\Delta G^0 = -30,5 \text{ kJ/mol}$. $\Delta G = -RT \ln K + RT \ln Q$ (3)
- b) Kirjutage **i) NADH** oksüdeerimisreaktsiooni summaarne võrrand ja leidke selle protsessi **ii) standardpotentsiaal** ja **iii) standardne vabaenergia muut**. (5)
- c) Mitu molekuli **ATP**-d saab sünteesida ühe molekuli **NADH** oksüdatsioonil vabaneva energia arvelt, kui antud protsessi kasutegur on 63 %? (1)

Indoolisüntees (6 p)

2. Indoolid - aromaatsed heterotsükliilised ühendid on lähteühenditeks paljudele bioloogiliselt aktiivsetele ainetele (ravimid, narkootilised ained jmt). Üheks tuntumaks meetodiks indoolitsükli „konstrueerimisel“ on klassikaline Fischeri indoolisüntees. Selle meetodi loojaks oli 19. sajandi keemik Emil Fischer, hilisem Nobeli preemia laureaat. Vaatleme selle sünteesi moodsamat varianti:



Etapil **D-E** toimub ümbergrupeering, mille tulemusena katkeb muu hulgas N-N side ja moodustub C-C side. Ühend **F** sisaldab $-\text{NH}_2$ rühma. Etapil **E-F** tekib C-N sideme moodustumise tulemusel viielüliline tsükkel. Cbz on kaitserühm struktuuriga $-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{Ph}$ (Ph tähistab fenüülrühma).

- a) Kirjutage ühendite **B, D, F** tasapinnalised struktuurivalemid. (4)
- b) Kaitserühmade kasutamine on orgaanilises sünteesis tavaline võte. Käesoleval juhul kasutatav Cbz on tugevalt elektronegatiivne rühm, mis soodustab sellega seotud süsinikul positiivse laengu suurenemist ja tsükliisatsiooni $\text{E} \rightarrow \text{F}$. Kaitserühmad peavad olema kergesti eemaldatavad ja andma seejuures soovitatavalt lenduvaid ja madala reaktsioonivõimegaprodukte. Millised ühendid moodustuvad Cbz kaitserühmast selle eemaldamisel protsessis $\text{G} \rightarrow \text{H}$? (2)

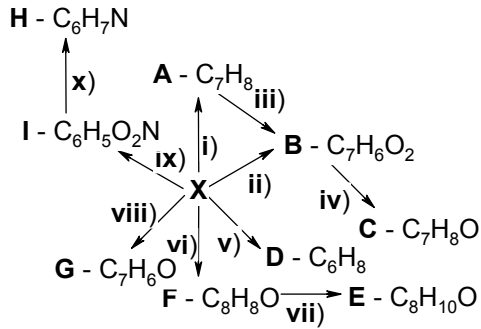
Puutetundlik ekraan (12 p)

3. Jaapanlastel õnnestus valmistada uut tüüpi puutetundlik ekraan, mis on täpsem ja läbipaistvam kui senised tooted. Ekraani struktuuri kindlaks tegemiseks pommitasid konkurendid ekraani pinda argooni ioonidega ja detekteeriti mass-spektromeetriga lendunud osakeste massid. Ioonide kimp süvendas aegamööda pinda augu ja nii oli võimalik kindlaks teha eri kihtide koostis. Ekraan koosnes viiest kihist ja asetati omakorda LCD ekraani peale. **I** (välimine) kiht koosnes **A** sisaldas seitset elementi aatommassidega 28, 27, 11, 40, 137, 88 ja 16, massi sisalduste suhtega vastavalt 280 : 79 : 31 : 36 : 45 : 42 : 486. **II** kiht koosnes ühendist, mille eesmärgiks oli ilmselt liimida välimine kiht alumiste külge ja seega ei hakatud selle koostist täpsemalt uurima. **III** kihist saadi mõningates kohtades ioone massiarvuga 108 ja need kohad juhtisid ka elektrit (mis tuvastati elektronmikroskoobiga) ning põhiosa moodustas ilmselt orgaaniline polümeer **B**, mille ühe lüli molekulmass on 192 ja mille struktuuranalüüsi andmed viitasid para-asendatud fenüülrühmale, kahele sümmeetrilisele estersidemele ning etüleenrühmale. **IV** kiht oli vaid $5 \mu\text{m}$ paksune ja koosnes peamiselt ühendist **B**, millele oli kantud pooljuhtiv materjal **D**, mis sisaldas elemente massiarvudega 115, 119 ja 16, piikide põhjal võis järeldada, et kahe suurema aatommassiga elemendi koostise moolsuhe oli 9 : 1. **V** (alumine) kiht koosnes jällegi ühendist **B**. Selle üle, milline otstarve neil kihtidel täpselt on, murravad nad siiani pead.

- a) Nimetada puutetundliku ekraani **I** kihi materjal **A** ja selgitada välja selle kvalitatiivne ja kvantitatiivne oksiidne koostis. (6)
- b) Milline aine moodustab kihis **III** juhtivaid alasid ja mispärast võidi just seda ainet kasutada? (1)
- c) Milline on polümeeri **B** võimalik elementaarlüli valem? (1)
- d) Milline on materjali **D** kvalitatiivne ja kvantitatiivne koostis (elementide oksüdatsiooniasendmed vastavad rühmanumbrile)? (4)

Benseeni derivaadid (11)

4. Aine **X** on küllastamata tsükiline ühend, mida võib saada etüüni trimerisatsioonil. **X** kasutatakse orgaanilises keemias laialt ning on lähteaineks paljude ühendite sünteesil. Seda iseloomustab järgnev muundumiste skeem. Reaktsioonide teostamiseks võib kasutada järgmisi reagente ja tingimusi: KMnO_4 , OH^- , t° ; H_2 (kat.); $\text{CH}_3\text{COBr}/\text{FeBr}_3$; HNO_3 , H_2SO_4 ; Na/NH_3 ; LiAlH_4 ; CO , HCl , AlCl_3 ; $\text{CH}_3\text{Cl}/\text{AlCl}_3$; algul NaOH , CO_2 (rõhu all), siis H^+ ; Sn , HCl ; $\text{CH}_3\text{ONa}/\text{CH}_3\text{OH}$. Ühte toodud reagentidest ei kasutata.

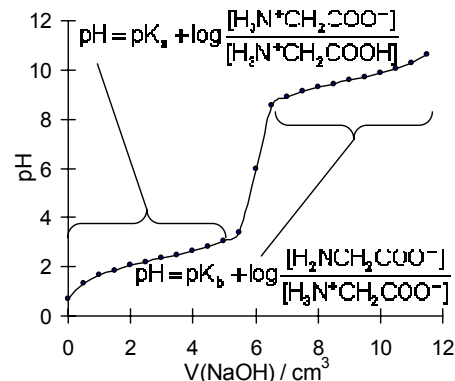


- Millisesse orgaaniliste ühendite klassi kuuluvad kõik skeemis näidatud ühendid? (1)
- Joonistage ainete **A-I** ja **X** tasapinnalised struktuurivalemid ja andke neile nimetused. (5)
- Kirjutage reaktsioonide **i-x** toimumiseks vajalikud reagentid. (5)

Glütsiini happe-aluselised omadused (12 p)

5. Aminohappe glütsiini (vormis $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COOH}$) happe-aluseliste omaduste kirjeldamiseks kasutatakse tiitrimiskõverat, mis saadakse glütsiini tiitrimisel leelisega. Happe-aluselised omadused on määratud karboksüül- ja aminorühmaga. Aminorühma mittedissotsieerunud vormiks loetakse $-\text{NH}_3^+$ ja dissotsieerunud vormiks $-\text{NH}_2$. Mõlemad rühmad omavad teatud pH-vahemikus puhverdavat toimet, seetõttu tuleb pH arvutamiseks kasutada Henderson-Hasselbachi valemit.

- Kirjutage NaOH glütsiiniga reageerimise ioonsed võrrandid kahes astmes. (2)
- Milline vorm esineb lahuses peamiselt **i**) tiitrimiskõvera algul ($\text{pH} < \text{pK}_a$), **ii**) tiitrimiskõvera lõpul ($\text{pH} > \text{pK}_b$)? (2)
- Isoelektrilises punktis $\text{pH} = (\text{pK}_a + \text{pK}_b)/2$ on glütsiini molekuli laeng null, lahuses on nn tsvitterioon. Kirjutage neutraalse glütsiini molekuli



valem (NB! Tähistage laengud selgelt). (1)

- d) Arvutage mitu protsenti glütsiini on vormis $\text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, kui **i**) $\text{pH} = (\text{pK}_a + \text{pK}_b)/2$, **ii**) $\text{pH} = 2,817$ ($\text{pK}_a = 2,34$), **iii**) $\text{pH} = 10,057$ ($\text{pK}_b = 9,58$). (7)

Bakterite aeroobne ja anaeroobne hingamine (10 p)

6. Anaeroobsel hingamisel kasutavad mikroorganismid hapniku asemel tugeva happe **B** aniooni **A** (elektronide aktseptor), kus element **X** on kõrgeimas oksüdatsiooniastmes. Sellise hingamisviisi korral toimub **A** astmeline redutseerimine: esimeses etapis väheneb **X** oksüdatsiooniaste 2 ühiku võrra ja moodustub nõrga happe **D** anioon **C**. Edasi võib anioon **C** minna ümbritsevasse keskkonda. Teised bakterid redutseerivad aniooni **C** terava lõhnaga värvituks gaasiks **F**, mis moodustab vesilahuses katiooni **E**. Kolmas bakterite liik redutseerib aniooni **C** astmeliselt värvituks gaasiks **G**, mis seejärel läheb üle magusavõitu lõhnaga gaasiks **I** ja lõpuks eraldub lihtaine **K** (inertgaas).

Samal ajal kasutatakse elementi **X** aeroobses hingamises energiaallikana. Siin on kaks võimalust: ühed bakterid oksüdeerivad **F** aniooniks **C**, teised aga oksüdeerivad aniooni **C** aineks **A**, mis eraldub pinnasesse. **B** lagundab mineraale ja põhjustab ehitiste korrosiooni. Kuni viimase ajani arvati, et elemendi **X** baasil toimub ainult aeroobsete organismide toitumine, kuid siis leiti bakteriliik *Brocardia anammoxidans*, mis kasutab energiaallikana **F** ja hingamiseks ainet **C** ning selle käigus eraldub gaas **K**.

- Kirjutage ainete **A, B, C, D, E, F, G, I, K, X** valemid ja nimetused. (5)
- Kirjutage järgmiste reaktsioonide võrrandid (lisage vajadusel vett): **i**) $\text{A} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{C}$, **ii**) $\text{C} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{F}$, **iii**) $\text{C} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{G}$, **iv**) $\text{G} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{I}$, **v**) $\text{I} + \text{e}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{K}$, **vi**) $\text{E} + \text{C} \rightarrow \text{K}$, **vii**) $\text{F} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C} + \text{H}^+$ ja **viii**) $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{A}$. (4)
- Määrake *Brocardia anammoxidans* toitumisprotsessi elektronide doonor ja aktseptor. (1)