

Valikvõistluse ülesannete lahendused

6. aprill 2001, Tartu

1. a) $\Delta G^\circ = -nFE^\circ = -2 \cdot 96458 \cdot 1,35 = -260,5 \text{ kJ/mol}$

b) $E^\circ = (RT/nF)\ln K$; $\log K = nFE^\circ / (2,303RT) = (2 \cdot 96485 \cdot 1,350) / (2,303 \cdot 8,314 \cdot 298) = 45,65$, $K = 4,47 \cdot 10^{45}$

c) $M(\text{HgO}) = 200,6 + 16 = 216,6$; $\begin{array}{r} 216,6 \text{ g} - 260,5 \text{ kJ} \\ 1,0 \text{ g} \quad - x \end{array}$

$x = 1,20 \text{ kJ}$

d) $1 \text{ g HgO} - 1,20 \text{ kJ}$

$3,50 \text{ g} \quad - x \text{ kJ} \quad x = 4,20 \text{ kJ} = 4200 \text{ J} = 4200 \text{ W/s}$

$4200 = 1,350 \cdot 0,01 \cdot t$; $t = 4200 / (1,35 \cdot 0,01) = 311111 \text{ s} \cong 86,4 \text{ h}$

2. α -lagunemisel eraldub ${}^4_2\text{He}$ - mass väheneb 4 ühikut ning laeng 2 ühikut; β -lagunemisel mass ei vähene, kuid laeng suureneb 1 ühiku võrra.

a) Üleminekul ${}^{238}\text{U} \rightarrow {}^{206}\text{Pb}$ väheneb mass $238 - 206 = 322$ ühikut, seega vajalik $322/4 = 80,5$ α -lagunemist. Samaaegselt väheneb α -lagunemiste tõttu laeng $2 \cdot 80,5 = 161$ ühikut, tegelik laengu vähenemine on aga $92 - 82 = 10$ ühikut. Järelikult toimub veel **6 β -lagunemist**.

b) 238 g U lagunemisel tekib 206 g Pb, seega 1,21 g Pb tekkeks pidi lagunema $1,21 \cdot 238 / 206 = 1,4$ g U ning U algkogus oli $4,4 + 1,4 = 5,8$ g.

$\ln(4,4/5,8) = -0,693t/\tau$, siit $t = 1,8 \cdot 10^9$ aastat.

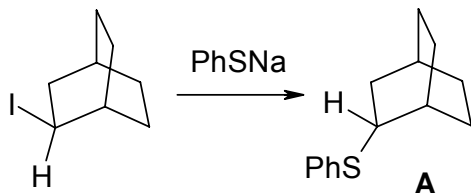
c) 1 g ${}^{238}\text{U}$ on aatomite arv $N = 6,02 \cdot 10^{23} / 238 = 2,53 \cdot 10^{21}$ aatomit.

$v = -dN/Dt = \lambda N$; $\lambda = 0,693/\tau$;

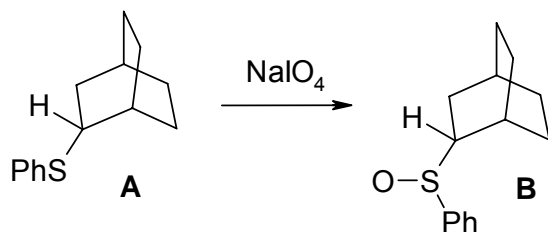
$v = 0,693N/\tau = 0,693 \cdot 2,53 \cdot 10^{21} / (4,5 \cdot 10^9 \cdot 365 \cdot 24 \cdot 60) = 7,45 \cdot 10^5$ lagunemist minutis.

3.

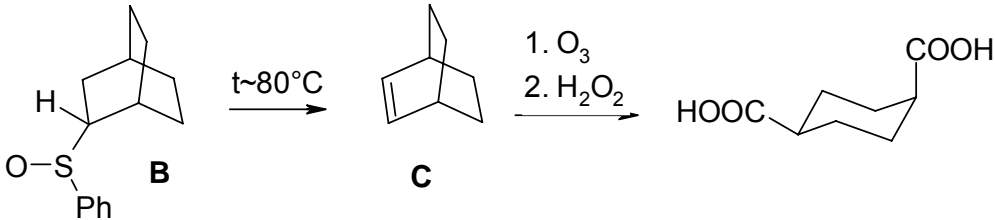
a. Ühend **B** tekib S_N2 mehhanismi järgi:



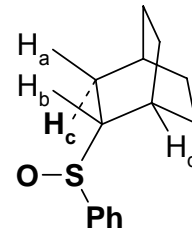
b. $M(\mathbf{A}) = 218,36 \text{ g/mol}$. $M(\mathbf{B}) - M(\mathbf{A}) = 0,0733 \cdot 218,36 = 16,0 \text{ g/mol}$. Teatavasti on NaIO_4 oksüdeerija, sellepärast võib arvata, et tioeeter **-S-** oksüdeerub sulfoksiidiks **-SO-**.



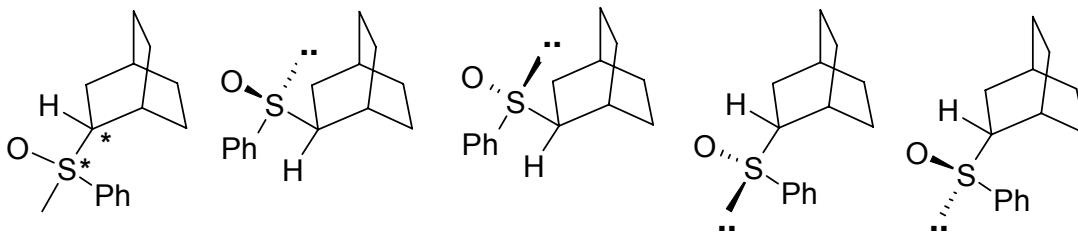
c. Ühend **D** sisaldab 25.41% väävlit. Ilmselt on **D** molekulis üks väävliaatom. Siis ühend **D**=**X**S, kus **X** on **D** väävlit mittesisaldav osa. $M(X)=32.066\text{g/mol}\times(100-25.41)/25.41=94.1\text{ g/mol}$. Ilmselt koos väävliga elimineerub ka Ph-rühm (vt ühendi **C** struktuuri). $M(\text{Ph})=77.1\text{g/mol}$, $94.1-77.1=17\text{ g/mol}$, mis vastab OH-rühmale. Seega elimineeruv ühend **D** on Ph-S-OH. Elimineerimisel tekib alkeen (ühend **C** valastub broomi lahust metanoolis) mille osonolüüsil ja sellele järgneval oksüdeerival töötlemisel tekib *cis*-tsükloheksaan-1,4-dikarboksüülhape.



d. Elimineerub PhSO rühm ja H_c vesinikuaatom. Syn-elimineerimise tõttu ei saa elimineeruda H_a või H_b vesinikuaatomid. Vesinikuaatom H_d ei saa ka elimineeruda, kuna siis tekib vähempüsiv alkeen kaksiksidemega väikese tsükli silla alguses.



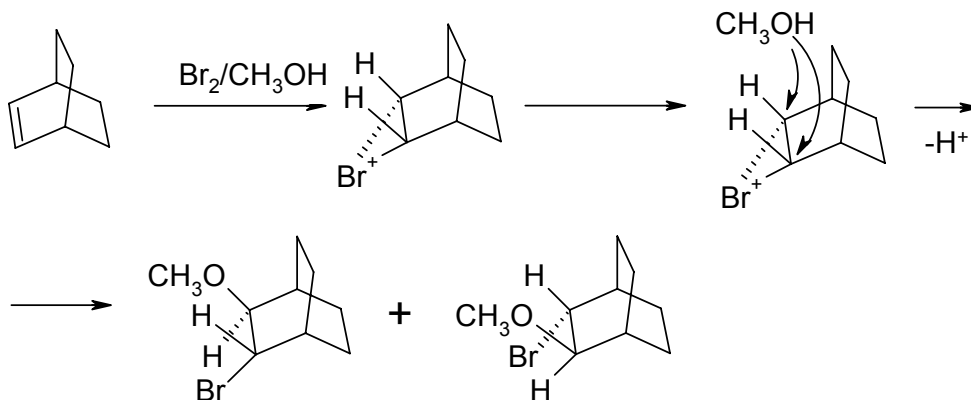
e., f. Sulfoksiidi väävli konfiguratsioon on püsiv ja väävliaatom on kiraalne. Ühendis **B** on kaks kiraalsuse tsentrit



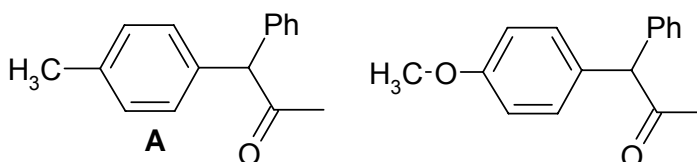
Reaktsioonis tekkinud isomeerid

g. Broomi lahjendatud metanoolilahuses tekib suurema tõenäosusega

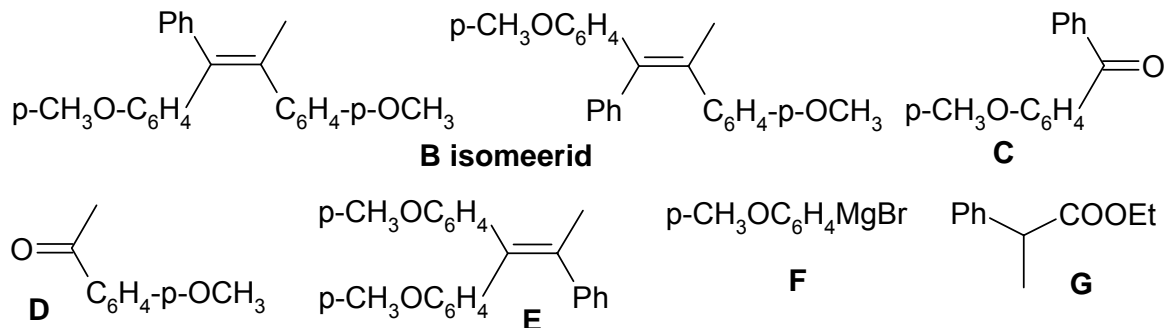
1-metoksü-2-bromoderivaat kui dibromiid.



4. a.), b). Ühend **A** on tavalise Friedel-Craftsi asenduse produkt ja reaktsioonis anisooliga teoreetiliselt võiks tekkida tema analoog:

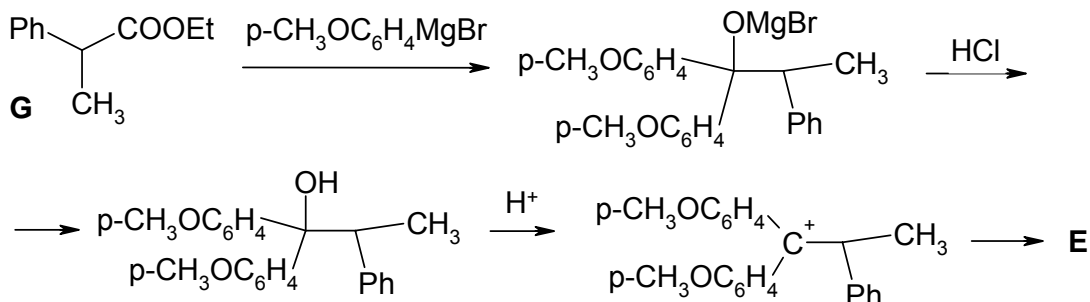


c). Aine **B** (ning **E**) brutovalem on $C:H:O = 83.6/12.0 : 6.71/1.00 : 9.68/16.0 = 6.97:6.71:0.605 = 23:22:2$ ehk $C_{23}H_{22}O_2$. Ühend **D** on ester ning selle reaktsioonil Grignard' reagentiga $CH_3OC_6H_4MgBr$ peaks tekkima tertsiaarne alkohol $(CH_3OC_6H_4)_2COH-CHCH_3C_6H_5$ ehk $C_{23}H_{24}O_3$. Brutovalemite võrdlemisel järeldame et eraldus vesi ja tekkis vastav alkeen. **B** ja **E** 1H TMR spektrid on ühesugused ning järelikult võiksid need molekulid sisaldada ühesuguseid fragmente. Osonolüüsi tulemused on antud ainult lahenduse kinnitamiseks ning ülesannete tingimusi rahuldavad järgmised ühendid:

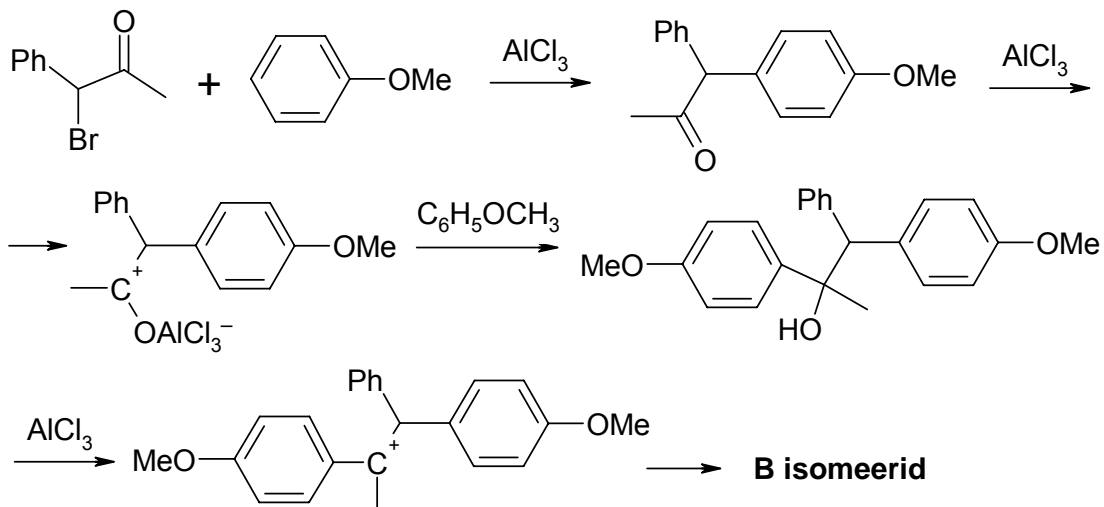


d). Aromaatikale vastab multipllett 6.77-7.42, CH_3O rühma protonile singlett 3.73 juures ning allüülsele CH_3 singlett 1.71 juures.

e). Ühendi **E** moodustumine alkoholist on seletatav asjaoluga et happelisel töötlemisel tekib karbokatioon. See on stabiliseeritud kahe fenüültuumadega seda enam et nende *p*-asendites on +R-rühm:

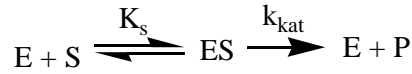


Ühendi **B** tekib kahes Friedel-Craftsi etapis, kus esimesel etapil on elektrofiiliks C-Hal süsinik ja teisel – C=O süsinik. Mõlemaid rühmi saab $AlCl_3$ toimel polariseerida ja tekitada peaaegu karbokatioonse oleku:



5 Ülesanne.

a) ♦ I skeem

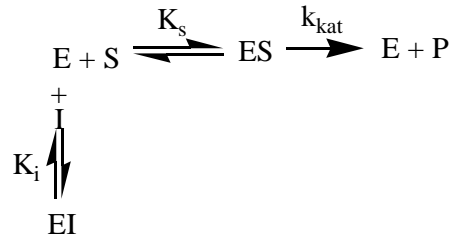


$$K_s = \frac{[E] \cdot [S]}{[ES]} \quad \frac{dP}{dt} = k_{kat} \cdot [ES]$$

$$[E_0] = [E] + [ES] = \frac{K_s [ES]}{[S]} + [ES] = [ES] \cdot \left(\frac{K_s}{[S]} + 1 \right) \Rightarrow [ES] = \frac{[E_0]}{\frac{K_s}{[S]} + 1} = \frac{[E_0] \cdot [S]}{K_s + [S]}$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{k_{kat} \cdot [E_0] \cdot [S]}{K_s + [S]} = \frac{V_{max} [S]}{K_m + [S]}, \quad V_{max} = k_{kat} [E_0] \quad K_s \approx K_m \text{ - Michaelis-Menten}$$

konstant



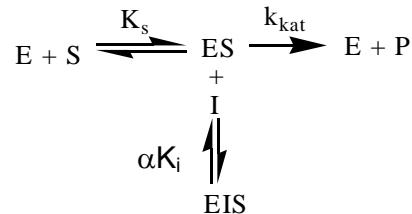
♦ II skeem $K_s = \frac{[E] \cdot [S]}{[ES]} \Rightarrow [E] = \frac{K_s [ES]}{[S]}$

$$K_i = \frac{[E] \cdot [I]}{[EI]} \Rightarrow [EI] = \frac{[E] \cdot [I]}{K_i} = \frac{K_s [ES] \cdot [I]}{K_i [S]}$$

$$[E_0] = [E] + [ES] + [EI] = \frac{K_s [ES]}{[S]} + [ES] + \frac{K_s [ES] \cdot [I]}{K_i [S]} = [ES] \cdot \left(\frac{K_s}{[S]} + 1 + \frac{K_s [I]}{K_i [S]} \right)$$

$$\frac{dP}{dt} = k_{kat} [ES] = \frac{k_{kat} [E_0]}{\frac{K_s}{[S]} + 1 + \frac{K_s [I]}{K_i [S]}} = \frac{k_{kat} [E_0] \cdot [S]}{K_s \left(1 + \frac{[I]}{K_i} \right) + [S]} = \frac{V_{max} [S]}{K_m^I + [S]}, \quad V_{max} = k_{kat} [E_0], \quad K_m^I = K_s \left(1 + \frac{[I]}{K_i} \right)$$

♦ III skeem $K_s = \frac{[E] \cdot [S]}{[ES]} \Rightarrow [E] = \frac{K_s [ES]}{[S]}$

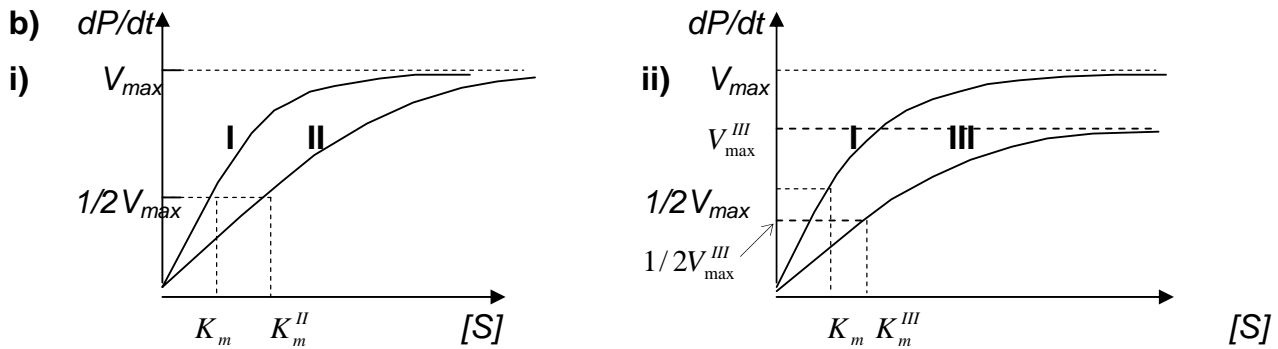


$$\alpha K_i = \frac{[ES] \cdot [I]}{[EIS]} \Rightarrow [EIS] = \frac{[ES] \cdot [I]}{\alpha K_i}$$

$$[E_0] = [E] + [ES] + [EIS] = \frac{K_s [ES]}{[S]} + [ES] + \frac{[ES] \cdot [I]}{\alpha K_i} = [ES] \cdot \left(\frac{K_s}{[S]} + 1 + \frac{[I]}{\alpha K_i} \right)$$

$$\frac{dP}{dt} = k_{kat} [ES] = \frac{k_{kat} [E_0]}{\frac{K_s}{[S]} + 1 + \frac{[I]}{\alpha K_i}} = \frac{k_{kat} [E_0] \cdot [S]}{K_s + [S] \cdot \left(1 + \frac{[I]}{\alpha K_i} \right)} = \frac{\frac{k_{kat} [E_0]}{1 + \frac{[I]}{\alpha K_i}} [S]}{\frac{K_s}{1 + \frac{[I]}{\alpha K_i}} + [S]} = \frac{V_{max}^{III} [S]}{K_m^{III} + [S]}$$

$$K_m^{III} = K_s \left(\frac{1}{1 + \frac{[I]}{K_i}} \right) \quad V_{max}^{III} = V_{max} \left(\frac{1}{1 + \frac{[I]}{K_i}} \right)$$



c) skeem II: konkurentne inhibeerimine, $V_{max} = \text{const}$, K_m suureneb $1 + \frac{[I]}{K_i}$ võrra

skeem III: ebakonkurentne inhibeerimine, V_{max} ja K_m vähenevad ühtemoodi, $\frac{1}{1 + \frac{[I]}{K_i}}$

võrra

d) i) $V = 0,7V_{max}$; $0,7 = \frac{[S]}{K_m + [S]} \Rightarrow \frac{[S]}{0,7} = K_m + [S] \Rightarrow [S] = 2,33K_m$

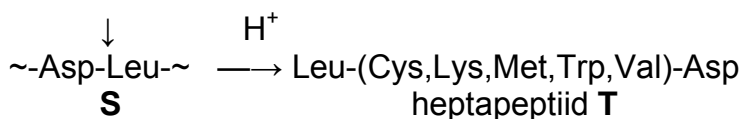
ii) $V = \frac{V_{max}[S]}{K_m + [S]}$; $5 \cdot 10^{-5} = \frac{0,1 \cdot 10^{-3} * 10 \cdot 10^{-3}}{K_m + 10 \cdot 10^{-3}} \Rightarrow K_m = 0,01M = 10mM$

6. a) Kuna polüpeptiid **S** ei reageeri Edmani reagentiga, siis see tähendab, et peptiidil ei ole vaba N-terminaalset aminorühma. Kuna ta ei reageeri karboksüpeptidaasiga, siis see tähendab, et peptiidil ei ole vaba C-terminaalset karboksüülrühma. Ainuke võimalus selle fakti seletamiseks on idee, et peptiid **S** on **TSÜKLILINE**. Selles ülesandes see on kõige raskem etapp. Kui see on selgeks tehtud, siis tuleb analüüsida saadud fragmente.

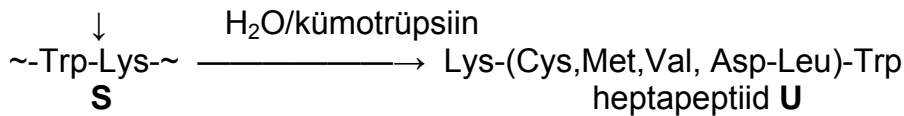
S = Asp,Cys,Leu,Lys,Met,Trp,Val - täieliku hüdrolyüsi tulemustest

S on tsükliline

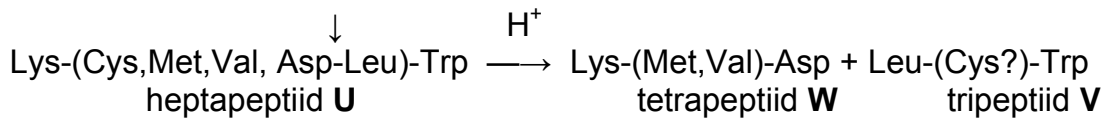
Pehme happelisel hüdrolyüsil polüpeptiidist tekivad fragmendid, kusjuures kõigepealt hüdrolyüsuvad need peptiidsidemed, mis on moodustatud aminohappega, mis omab karboksüülrühma kõrvalahelas, ehk meie juhul see on Asp. Reaktsioon Sangeri reagentiga näitab aminohape, mis heptapeptiidis **T** on N-otsast esimene, ehk Leu (kuna lüsiin sisaldab kõrvalahelas vaba aminorühma, siis DNP atakeerib ka seda, tekib ϵ -DNP-Lys)



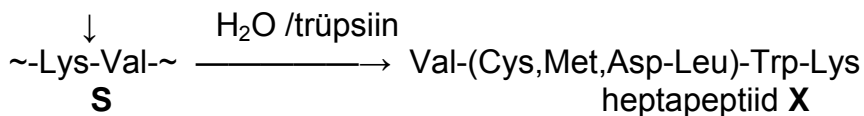
Kümotrüpsiin lõikab polüpeptiidse ahela pärast aminohapet, mis sisaldab aromaatsse tuuma kõrvalahelas, ehk meie juhul pärast Trp. Sangeri reaktsioonist selgub, et heptapeptiidis **U** esimene aminohape on Lys:



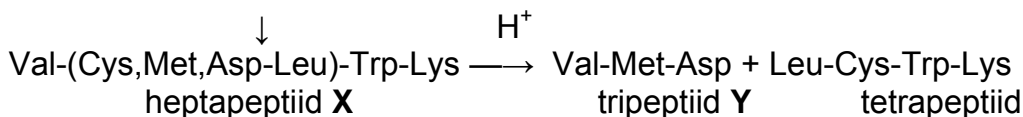
Heptapeptiidi **U** pehme happelise hüdrolüüsil tekivad tripeptiid **V** ja tetrapeptiid **W**.



Trüpsiin lõikab polüpeptiidse ahela pärast aminohapet, mis sisaldab positiivselt laetud funktsionaalset rühma kõrvalahelas, ehk meie juhul pärast Lys. Sangeri reaktsioonist selgub, et heptapeptiidis **X** esimene aminohape on Val:



Heptapeptiidi **X** pehmel happelisel hüdrolüüsil tekivad tripeptiid **Y** ja tetrapeptiid. Br-CN toimib metioniinile ja lõhustab seda peptiidsidet, mida moodustab metioniin. Kuna tulemusena tekib Asp, siis võime juba kirjutada aminohapete järjestusi



T: Leu-Cys-Trp-Lys-Val-Met-Asp

U: Lys-Val-Met-Asp-Leu-Cys-Trp

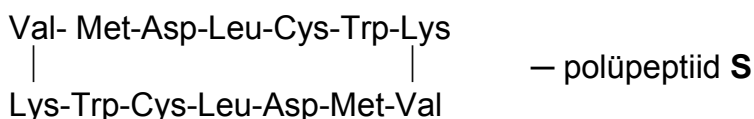
V: Leu-Cys-Trp

W: Lys-Val-Met-Asp

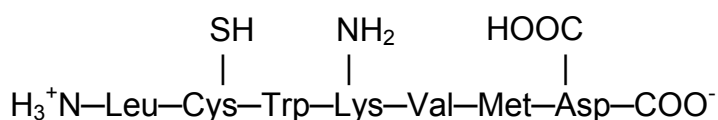
X: Val- Met-Asp-Leu-Cys-Trp-Lys

Y: Val-Met-Asp

On teada, et polüpeptiid **S** on tsükline. Kui arvutada tema molekulmassi lähtudes aminohapelisest koostisest, siis on kohe selge, et polüpeptiidis **S** iga aminohape esineb 2 korda. Kõik need tulemused näitavad, et polüpeptiid **S** peab olema sümmeetriline:



b) T= Leu-Cys-Trp-Lys-Val-Met-Asp

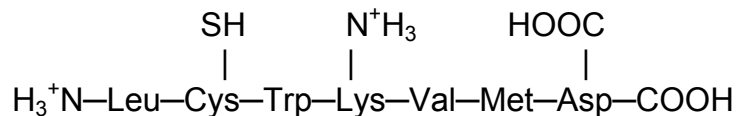


pK	9,68	8,33	10,53	3,86	2,09		
pH	H ₃ ⁺ N	SH	NH ₂	COOH	COO ⁻	Σ laeng	liigub elektroodile
1	+	0	+	0	0	+2	katoodile
3	+	0	+	0	-	+1	katoodile
5	+	0	+	-	-	0	jääb paigale
9	+	-	+	-	-	-1	anoodile
10	0	-	+	-	-	-2	anoodile
13	0	-	0	-	-	-3	anoodile

C)

$$pI = \frac{pK_{3(\text{Cys})} + pK_{3(\text{Asp})}}{2} = \frac{8,33 + 3,86}{2} = 6,095 \approx 6,1$$

D)



Heptapeptiidi **T** täielikult protoneeritud molekul sisaldab 5 prootonit, mis võivad tiitrimisel reageerida leeliselega. Seega **1 mooli** täielikult protoneeritud heptapeptiidi **T** molekuli **tiitrimiseks kulub 5 mooli OH⁻**, ehk 5 mooli leelist.