

Valikvõistlus (teoreetiline voor)

31. märts 2011 a., Tartu

1. Gaaside segu, mis sisaldab peamiselt süsinikmonooksiidi ja vesinikku, toodetakse alkaanide reaktsioonil veeauruga:



- a) Kasutades võrrandeid (1) ja (2), kirjutage kogureaktsioon (3) nii, et summaarne entalpia oleks võrdne nulliga.

Edasi tuleb saadused kokku suruda, mida võib teha:

1. kaheastmelisena, kus reaktsiooni (3) lähteaineid surutakse kokku $0,1 \cdot 10^6$ Pa kuni $3 \cdot 10^6$ Pa ja produktid surutakse kokku $3 \cdot 10^6$ Pa kuni $6 \cdot 10^6$ Pa; või
2. üheastmelisena, kus reaktsiooni (3) produktide segu surutakse kokku $0,1 \cdot 10^6$ Pa kuni $6 \cdot 10^6$ Pa.

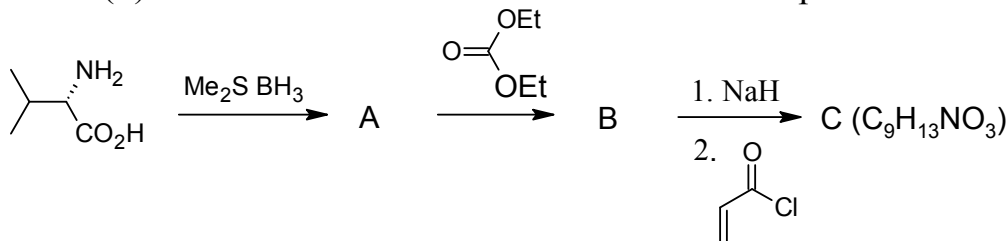
- b) Arvutage gaaside kokkusurumiseks kulunud töö, vastavalt 100 mol lähteainetele. Arvutuses arvestage täielikku reaktsiooni konstantsel rõhul. Temperatuur on 500 K ja arvestage ideaalgaasidega.

- c) Kirjutage **i**) pliasiidi, **ii**) karbamiidi ja **iii**) heksogeeni (urotropiini ehk heksamiini nitreerimise produkt) tööstusliku saamise tasakaalustatud reaktsioonivõrrandid, lähtudes metaanist, lämmastikust, hapnikust ja veest (lisaks teised vajaminevad ained). Lisage ka reaktsioonitingimused (rõhk, temperatuur, katalüsaatori olemasolu).

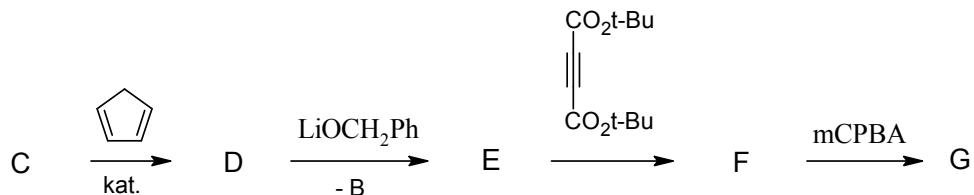
2. Peptiidide struktuuri imiteerimiseks saab kasutada kindlalt defineeritud ruumilise ehitusega molekule. Uuritakse valkude struktuuri muutusest tulenevat füsioloogilise toime muutust. Samuti saab selliseid ühendeid kasutada valguga mingi kindla osa tehnilikuks reprodutseerimiseks ning erinevate struktuuriühikute mõju uurimiseks.

Üheks selliseks ehituskiviks on pakutud norborneeni põhinevat ehituskivi, mille küljes on funktsionaalgrupid (karboksüülhapped või amiinid), kuhu on võimalik seostuda aminohapetel. Lisaks on norborneenidel kiraalsed tsentrid, mistõttu on võimalik sünteesida enantiomeerselt puhtaid ühendeid.

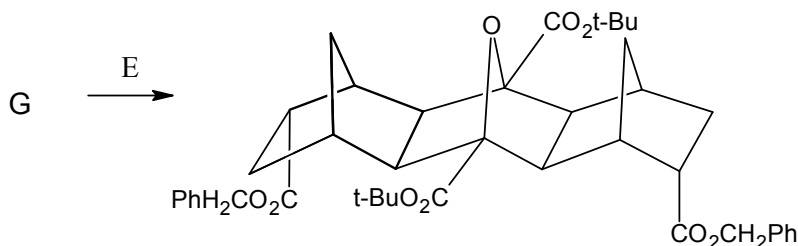
Asümmeetrilises sünteesis kasutatakse ka nõ abimolekule, mille kaudu on võimalik sünteesida enantiomeerselt puhtaid ühendeid. Viimased eraldatakse hiljem produktist, mistõttu neid on võimalik teiskordsesse kasutusse võtta. Ühe sellise abimolekuli sünteesi lähteaineks on (S)-Valine – looduses esinev kiraalne aminohape.



(S)-Valiin redutseeritakse ühendiks A, mille reaktsioonil 1,1-dietoksüetaaniga saadakse optiliselt puhas tsükliline karbonüülühend B, millel on üks kiraalne tsepter. Ühend B on reaktsioonis abimolekuliks, mille kaudu saadakse enantiomeerselt puhas lõpp-produkt. Sellele liidetakse meid huvitava ühendi esimene lähteaine ning saadakse ühend C.



Ühendi **C**-ga toimub Diels–Alderi reaktsioon, mille tulemusena tekib vaid üks, steeriliselt kõige vähem takistatud stereoisomeer **D**. Abimolekuli eemaldamiseks viiakse läbi liitiumfenüülmetanolaadiga ning saadakse aine **E**. Ainega **E** toimub [2+2] tüüpi tsüklooliitumis reaktsioon ning tekib **F**. Aine **F** oksüdeerimisel mCPBA-ga (meta-kloroperbensoehape) saadakse tsüklliline epoksiid vähem takistatud poolele. Saadud aine **G** kuumutamisel kinnises torus ühendi **E** ülehulga korral toimub taas [2+2] tsüklooliitumine ning saadakse soovitud produkt, mille erinevatele karbonüülrühmadele saab erinevatel tingimustel aminohappeid liita, mis annavad meile kas sirge või kaarja nõ valgufragmenti.



3. Tahke lihtaine **X** reageerimisel gaasilise lihtainega **Y** saadakse peamisteks produktideks ained **A1** (**X** sisaldus massi järgi 47,5%) ja **A2** (**X** sisaldus 31,1%). **X** reageerimisel teise gaasilise lihtainega **Z** saadakse põhiproduktiks terava lõhnaga aine **B1** (**X** sisaldus 50,1%). Reageerides kolmanda gaasilise lihtainega **W** annab **X** põhiproduktiks keemiliselt väga vähereaktiivse aine **C** (**X** sisaldus 22,0%).

B1 saab täiendavalt reageerida gaasiga **Z** ning anda aine **B2**. Ainete **A2** ja **B2** reageerimisel saadakse tagasi **B1**, samuti tekib aine **D**. (Üks **D** hüdrolüüsi produktidest on samuti **B1**). **B1** võib reageerida **Y**-ga ja anda värvusetu vedeliku **E**.

Lisaks **X**-le ka lihtainele **W** vastavat elementi sisaldav värvusetu gaas **F** annab **W**-ga reageerides aine **G**. Aine **F** hüdrolüüsil tekivad ainult **B1** ja **H**, aine **W** binaarne vesinikuühend.

- Tuvastage lihtained **X**, **Y**, **Z** ja **W** ning aine **A1**.
- Kirjutage ainete **A2**, **B1**, **B2**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G** ja **H** molekulvalemid ning joonistage ja nimetage nende ainete ruumiline kuju *VSEPR* teooria järgi.
- Kummas aines on sidemetevaheline nurk väiksem, kas **A2**-s või **B1**-s? Põhjenge.
- Mis agregaatolekus on toatemperatuuril ja normaaltingimustel **C**? Põhjenge vastust.

4. Uuriti reaktsiooni $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$. Kui **NO** algkontsentratsiooni segus suurendati 2 korda, siis kasvas reaktsiooni kiirus 4 korda. Kui suurendati aga mõlema lähteaine kontsentratsiooni 2 korda, siis suurenes reaktsiooni kiirus 8 korda.

- Määrake reaktsiooni järk **NO** ja **O₂** suhtes ning reaktsiooni üldine järk.
- Koostage reaktsiooni kineetiline võrrand.
- Avaldage reaktsioonis osalevate ainete tekkimise/tarbimise kiirused reaktsiooni kiiruse kaudu.
- Reaktsiooni kohta on pakutud välja järgmised mehhanismid:

- (I) $\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_3$ kiire tasakaal
 $\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$ aeglane
- (II) $\text{NO} + \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$
- (III) $\text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3$ aeglane
 $\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$
- (IV) $\text{NO} + \text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$ kiire tasakaal
 $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$

Kas nende hulgas leidub mehhanisme, mis vastavad eksperimentaalsele kineetilisele võrrandile? Kui „jah“ siis tuletage mehhanismist kineetiline võrrand ning näita, millega võrdub reaktsiooni üldine kiiruskonstant. Kui mehhanism ei sobi, siis põhjendage, miks.

5. Ensüüm **E** molekulmassiga 50 kDa katalüüsib substraadi **S** konverteerimist produktiks **P**. Tabelis on toodud ensüümkatalüütilise reaktsiooni kiiruse sõltuvus substraadi kontsentratsioonist, kui katalüütiliselt aktiivse ensüümi kontsentratsioon lahuses on 10^{-7} g/ml.

Substraadi kontsentratsioon (μM)*	Reaktsiooni kiirus v (nM/min)*
0,1	11,8
0,5	54,5
1	100,0
5	300,0
10	400,0
50	545,5
100	571,4
500	594,1
1 000	597,0
5 000	599,4
10 000	599,7

*1 nM = 10^{-9} M, 1 μM = 10^{-6} M.

- a) Arvutage katalüütiliselt aktiivse ensüümi molaarne kontsentratsioon.
- b) Tabelis toodud andmete põhjal leidke substraadi K_M (μM) ja V_{\max} (nM/min).
- c) Kui suur on reaktsiooni kiirus substraadi kontsentratsioonil 25 μM ?
- d) Mitu mikromooli substraati suudab 1 mg katalüütiliselt aktiivset ensüümi konverteerida produktiks 1 minuti jooksul, kui ensüüm on substraadiga küllastunud?
- e) Mitu substraadi molekuli suudab neis tingimustes produktiks konverteerida üks molekul katalüütiliselt aktiivset ensüümi 1 sekundi jooksul?
- Substraadiga **S** konkureeriva inhibiitori **I** seondumisel ensüümiga moodustub ensüüm-inhibiitorkompleks **EI**, mille dissotsiatsioonikonstant $K_i = 10^{-8}$. Segati kokku 4 μL

10 nM ensüümi lahust ja 36 μL 50 nM inhibiitori lahust.

f) Mitu protsenti ensüümist on **EI** kompleksis?

Lahuses oleva hapnikuga reageerides oksüdeerub ensüüm **E** pöördumatult, kaotades katalüütilise aktiivsuse. Inhibiitor **I** on võimeline seonduma ainult katalüütiliselt aktiivse ensüümi vormiga. Selleks, et määrata lahuses aktiivse ensüümi kogust, segati kokku võrdsed ruumalad 40 nM ensüümi ja 40 nM inhibiitori lahust. Spektroskoopiliste meetoditega tehti kindlaks, et 15,5% inhibiitorist on ensüümi kompleksis.

g) Arvutada lahuses olevate komponentide tasakaalulised kontsentratsioonid. Mitu protsenti ensüümist on katalüütiliselt aktiivne?

h) Mitu protsenti inhibiitorist oleks ensüümiga seotud, kui kogu ensüüm oleks katalüütiliselt aktiivne?

6. Zeus leidis oma termose (ruumalaga täpselt 1 L ja temperatuuriga 298 K), kuhu miljon aastat tagasi pani ta täpselt 1 g radioaktiivset ^{40}K ($M = 39,9639985 \text{ g mol}^{-1}$) argooni inertse atmosfääri rõhuga täpselt $1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$. Oma manomeetriga ta leidis, et praegu on rõhk 100003,574 Pa.

a) Kirjutage lagunemise reaktsioon. Leidke, kui palju (moolides) ^{40}Ar tekkis.

Zeus oli väga imestunud, sest kui ta lahustas oma proovi vee liias ja hakkas sisse puhuma, tekkis $1,233 \cdot 10^{-3} \text{ g}$ valget saadet (võite uskuda, et kogu aine saadestus!).

b) Kirjutage kõik aset leidnud reaktsioonivõrrandid. Leidke, kui palju ^{40}K (grammides) sisaldas proov vahetult enne lahustamist.

Planeedi Jupiter moodustamisel tegi Zeus veel ühe termose puhta kaaliumiga, milles argooni polnud.

c) Kui vana on Jupiter, kui praegu on ^{40}K ja ^{40}Ar suhe teises termosel (koguse järgi) on 1:1?

7. Siirdemetallide hüdroksiidid on reeglina vees vähelahustuvad, ning seetõttu sadenevad siirdemetallide ioonid aluselises keskkonnas lahusest välja. Siirdemetallide soolad on tänu sellele tihtipeale lahustuvad ainult happelises keskkonnas, ning näiteks lisatakse FeCl_3 lahusele tavaliselt soolhapet, et vältida $\text{Fe}(\text{OH})_3$ teket. Siirdemetallide hüdroksiide, näiteks, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ja $\text{Fe}(\text{OH})_3$, kasutatakse reoveepuhastuses vees leiduvate kolloidide välja sadestamiseks.

a) Millises pH väärtuste vahemikus toimub kroom(III)hüdroksiidi sadenemine, kui katiooni algkontsentratsioon lahuses on 0,01 mol/L ja sadenemine loetakse lõppenuks, kui lahusesse jääb vähem kui 0,1% algsest katiooni kogusest? $K_L[\text{Cr}(\text{OH})_3] = 6,3 \cdot 10^{-31}$

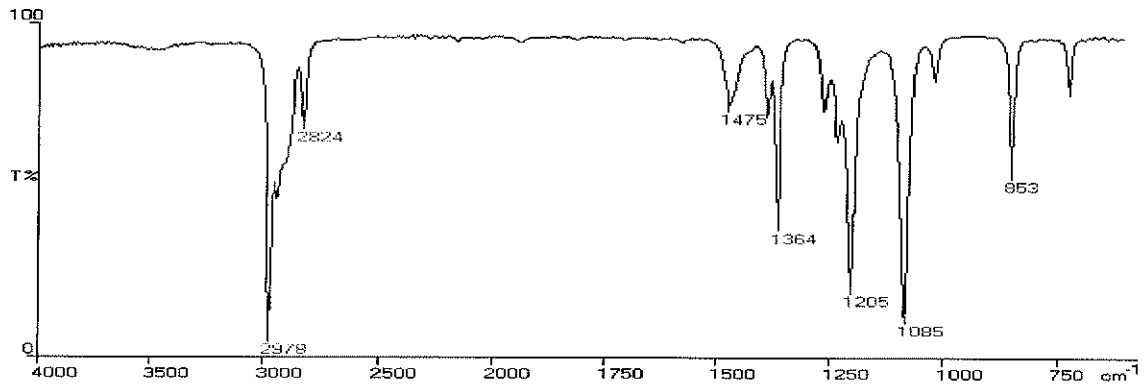
b) Millises pH väärtuste vahemikus toimub tsirkoonium(IV)hüdroksiidi sadenemine, kui katiooni algkontsentratsioon lahuses on 0,01 mol/L ja sadenemine loetakse lõppenuks, kui lahusesse jääb vähem kui 0,1% algsest katiooni kogusest? $K_L[\text{Zr}(\text{OH})_4] = 1,1 \cdot 10^{-54}$

c) Kas kroomi ja tsirkooniumi ioone on võimalik astmelise sadestamise teel üksteisest eraldada? Põhjendage.

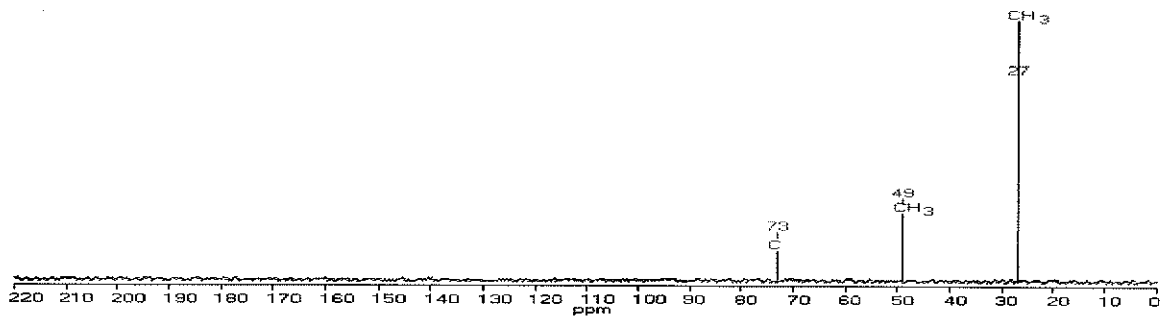
d) Arvutage mõlema antud hüdroksiidi maksimaalsed lahustuvused (g/100g vee kohta), eeldades et küllastatud lahuste tihedused on 1 g/cm^3 .

Kirjutage ühendi struktuurvalem, kasutades allpool toodud spektroskoopia andmeid (molekulis ei esine N, S, Hal aatomeid).

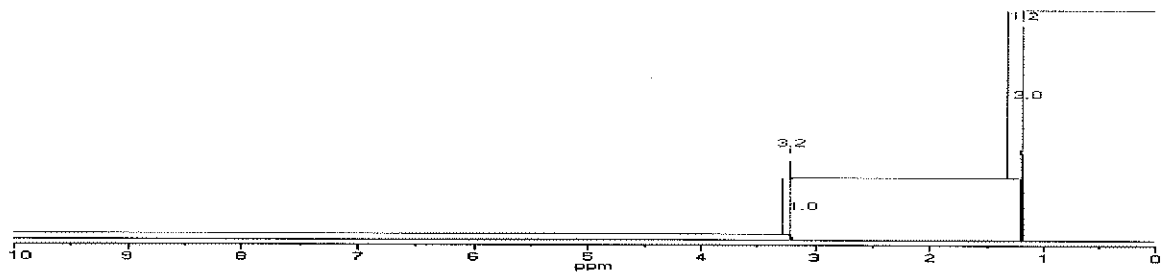
IR



¹³C NMR



¹H NMR



MS

