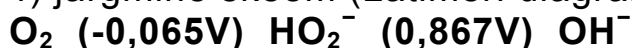


Valikvõistluse ülesanded

7. aprill 2005, Tartu

1. Aluselises keskkonnas tekivad hapniku astmelisel redutseerumisel mitte H_2O_2 ja H_2O , nagu happelises keskkonnas, vaid vastavalt HO_2^- -ioonid ja OH^- -ioonid. Hapniku redutseerumise poolreaktsioonide ehk osareaktsioonide standardpotentsiaale kirjeldab aluselises keskkonnas (pH = 14) järgmine skeem (Latimeri diagramm):



a) Koostage hapniku ühenditele vastav Frost'i diagramm aluselise keskkonna korral (kirjutage diagrammi punktide juurde ka neile vastavad väärtused).

b) Arvutage aluselises keskkonnas üleminekule $\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^-$ vastava poolreaktsiooni standardpotentsiaal $E^\circ(\text{O}_2/2\text{OH}^-)$.

c) Kas HO_2^- -ioonide disproportsioneerumisreaktsioon aluselises keskkonnas on isevooluline (spontaanne)? Põhjendage vastust.

d) Kummas keskkonnas on O_2 tugevam oksüdeerija, happelises või aluselises (happelises keskkonnas on üleminekule $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ vastava poolreaktsiooni $E^\circ = 1,23 \text{ V}$)? Põhjendage vastust.

e) Arvutage poolreaktsiooni $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ E väärtus pH = 7 juures (st. kui $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ M}$). Teiste ainete kontsentratsioonid ning temperatuur ja rõhk vastavad standardtingimustele, $(RT/F) \cdot 2,30 = 0,0592 \text{ V}$.

2. Iseloomustage järgmiste molekulide kuju joonise abil, põhjendage VSEPR-mudeli alusel: a) SF_4 , b) ClF_3 , c) IF_5 .

3. Anaeroobse glükolüüsi viimases reaktsioonis redutseeritakse püruvaat (2-oksopropanaat) laktaadiks (2-hüdroksüpropanaadiks), redutseerijaks on NADH, mis oksüdeerub NAD^+ -ks.

a) Kirjutage selle reaktsiooni võrrand.

b) Miks nimetatakse biokeemias happeid enamasti vastava aniooni nimetusega (näiteks laktaat, mitte piimhape)?

c) Mitu elektroni kantakse selle reaktsiooni käigus püruvaadile?

Seda reaktsiooni katalüüsib ensüüm laktaadi dehüdrogenaas (LDH). LDH-d leidub palju rakkudes, milles toimub anaeroobne glükolüüs, näiteks lihastes. Selle ensüümi kõrgeenenud tase veres viitab lihasrakkude kahjustustele ja seda analüüsitakse näiteks südamelihase infarkti diagnoosimisel; normaalne tase täiskasvanud inimese veres on 480 U/L.

Selle ensüümi Michaelise konstant NADH suhtes on $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ ja püruvaadi suhtes $4,0 \cdot 10^{-5} \mu\text{M}$. Ensüümi aktiivsust mõõdetakse tingimustes, kus ensüüm on

mõlema substraadiga küllastatud. Mõõdetakse valguse neelamise vähenemist NADH poolt lainepikkusel 340 nm:

$$\epsilon_{\lambda=340\text{nm}}(\text{NADH})=6220 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}, \quad \epsilon_{\lambda=340\text{nm}}(\text{NAD}^+) \sim 0 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}.$$

Mõõtmiseks kasutatakse küveti optilise tee pikkusega 1 cm ja reaktsioonisegu ruumala on kõigis katsetes 2,0 ml.

d) Milline NADH kontsentratsioon on vajalik, et neeldumine oleks $A=0,5$ (see on ligikaudu Beeri seaduse kehtimise ülempiir ja seega optimaalne katse alustamiseks). Kuna tegu on üleküllastava hulgaga, ümardage tulemus ühe tüvenumbrini, lihtsustamaks edasisi arvutusi.

e) Milline oleks sobiv püruvaadi algkontsentratsioon, arvestades et:

- 1) [püruvaat] peab olema 10 korda suurem vastavast K_m -st, ka pärast kogu NADH läbireageerimist
- 2) Liiga kõrge püruvaadi kontsentratsioon võib LDH-d inhibeerida (Edasisteks arvutusteks ümardage ka see ühe tüvenumbrini)

f) Küveti viiakse 0,500 ml uuritavat vereseerumit. Kui palju 10,0 mM püruvaadi lahust (fosfaatpuhvris), 1,0 mM NADH lahust (fosfaatpuhvris) ja kui palju puhast fosfaatpuhvrit tuleb lisada, et saada reaktsioonisegu ruumala 2,0 ml?

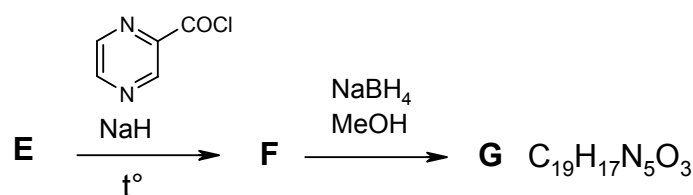
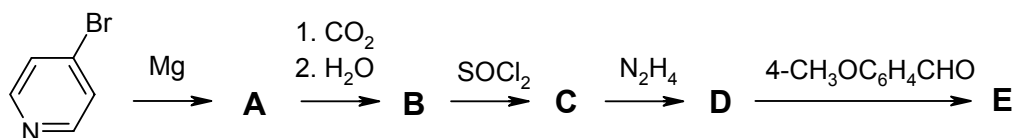
g) Pärast reaktsioonisegu kokkusegamist hakkas neeldumine A vähenema 0,035 ühikut/sekundis. Milline oli substraatide kontsentratsiooni muutus sekundis?

h) Milline oli ensüümi hulk aktiivsuseühikutes U ($\mu\text{mol}/\text{min}$) antud seerumiproovis?

i) Milline oli selle ensüümi kontsentratsioon ($U/\text{liitris}$) vereseerumis, kas see on normaalsetes piirides või kõrgem?

4. Vaatamata sellele, et uudsete ja efektiivsemate ravimite otsing jätkub kogu aeg, ei ole viimase 40 a jooksul jõudnud farmaatsiatuurule mitte ühtegi uut tuberkuloosiravimit. Hiljuti sünteesisid India teadlased terve rea aineid, mis on bioloogiliselt aktiivsed ning millel on perspektiive osutada selleks otsitavaks ühendiks.

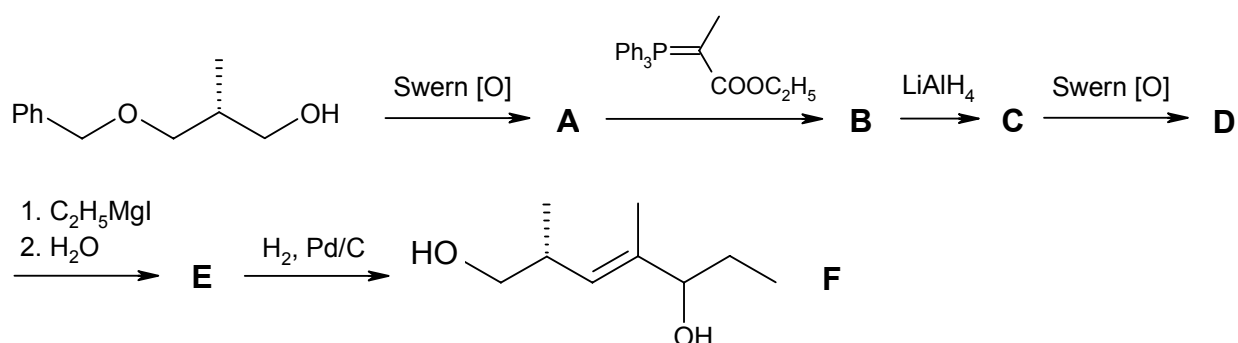
Süntees algab bromopüridiinist. On teada, et aine **E** IP spektris on olemas neeldumised ~ 3300 ja $\sim 1650 \text{ cm}^{-1}$ juures.



1. Määrake ainete **A-G** struktuurvalemid.
2. Identifitseerige aine **E** IP spektri neeldumised.
3. Kirjutage ühendi **F** tekkimismehhanism.
4. Missugune aine tekib ühendi **F** kuumutamisel happelises vesikeskkonnas?

5.

A. On antud järgmine skeem:



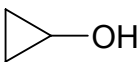
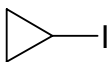
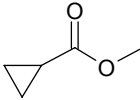
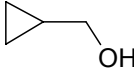
a) Määrake ühendite **A-E** struktuurvalemid.

Lisaks on teada, et ühendite **B** ja **D** saamiseks kasutatakse niinimetatud Swerni-oksüdeerimist ($(\text{COCl})_2$, DMSO, Et_3N), mis on väga mugav ja efektiivne meetod. Tegelikult ei ole aga antud ülesande lahendamiseks vaja teada, mida see asi täpselt tähendab.

b) Mis produktid tekivad aine **E** osoneerimisel ning sellele järgneval töötlemisel redutseerivas keskkonnas (nt. Me_2S juuresolekul)?

B. Määrake reagentid ja tingimused, et ühe staadiumiga sünteesida allpool toodud ained vastavatest lähteainetest:

Lähteaine	Produkt

6.
a) Uuriti ammoniaagi lagunemist volframkatalüsaatoril, mis kulgeb nullindat järku reaktsioonivõrrandi kohaselt. 16 minuti jooksul ammoniaagi kontsentratsioon vähenes 1,000 M kuni 0,600 M.

i) Arvutage aeg, mille jooksul ammoniaak laguneb praktiliselt täielikult.

ii) Arvutage lagunemisreaktsiooni kiiruskonstant.

b) Metüülisonitriil isomeriseerub atsetonitriiliks, antud reaktsioon on I järku reaktsioon. Reaktsiooni kiiruskonstant teatud temperatuuril on võrdne $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Arvutage, milline osa (%) metüülisonitriilist isomeriseerub 2 tunni jooksul?

c) Lagunemisreaktsioon $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ on II järku reaktsioon. Antud reaktsiooni kiiruskonstant on $k = 1,66 \text{ (bar} \cdot \text{s)}^{-1}$ 650°C juures ja $0,037 \text{ (bar} \cdot \text{s)}^{-1}$ 550°C juures.

i) Arvutage lämmastikdioksiidi lagunemisreaktsiooni aktivatsioonienergia.

ii) Arvutage rõhk suletud konteineris 1 minuti möödudes reaktsiooni algusest, kui NO_2 algrõhk on võrdne 600 mm Hg ja temperatuur on 600°C .

Aktivatsioonienergia leitakse järgmise valemi abil:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

7. 3,2 g hapnikku rõhul 1 bar ja temperatuuril 25°C tuleb ideaalgaasina kokku suruda ruumalani, mis on 2 korda väiksem esialgsest ruumalast.

Arvutada kokkusurumiseks vajalik töö, kui protsess on kas:

a) pöörduv ja isotermiline

või

b) pöörduv ja adiabaatne.

Milline on gaasi temperatuur protsessi **a)** ja **b)** lõpuks?

Hapnikul on soojusmahtuvuste suhtarv $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{7}{5}$