

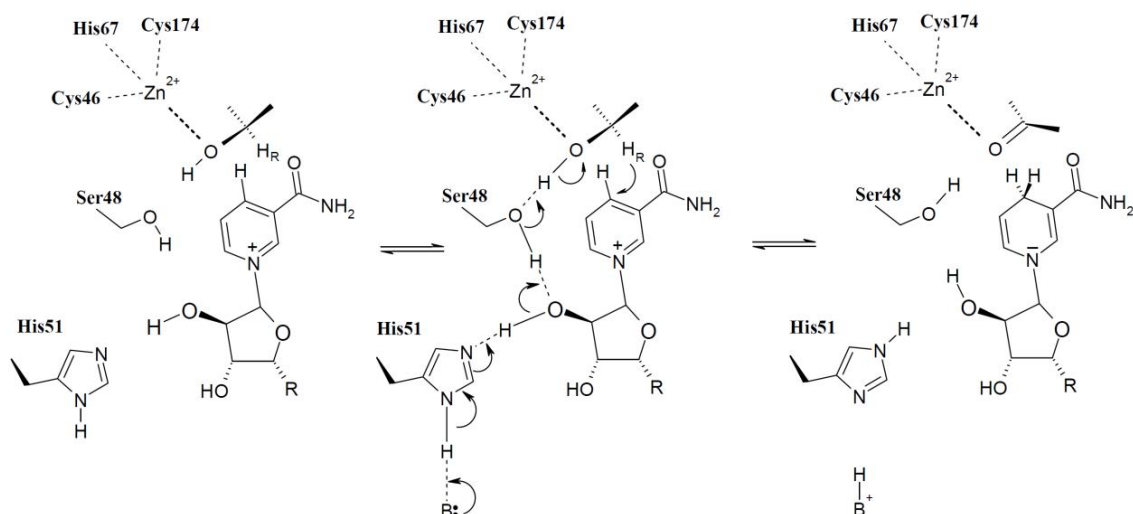
Valikvõistlus, teoreetiline voor

11. aprill 2012 a., Tartu

Ülesanne 1. Plaatina on üks suurima tihedusega metalle ($21,472 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). See tuleneb osalt asjaolust, et plaatina kristallstruktuur on kuubilise tihedaima pakendiga.

- Arvutage võrekonstant ja plaatina aatomi raadius.
- i) Kas tihedaim pakend on tahktsentreeritud, ruumtsentreeritud või lihtne kuubiline? Kui suur oleks plaatina tihedus kui kristallstruktuur oleks ii) tahktsentreeritud, iii) lihtne kuubiline või iv) ruumtsentreeritud kuubiline? Eeldage, et Pt aatomi raadius jääb samaks.
- Arvutage 200 ja 111 tahkudele vastavad esimest järku peegeldusmaksimumid polükristalse plaatina XRD spektris (graafik 2θ vs. intensiivsus), kui mõõtmised tehakse Cu- K_α kiirgusega ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$).
- Osmium on kõige suurema tihedusega metall ja kristallstruktuur on heksagonaalne tihedaim pakend. Mille poolest erineb see kuubilisest tihedaimast pakendist ja kumb on suurema ruumilise täituvusega?

Ülesanne 2. Alkoholi dehüdrogenaasid on ensüümid, mis katalüüsivad organismis alkoholide oksüdeerumist aldehüüdideks, kusjuures oksüdeerijaks on koensüüm NAD⁺. Joonisel on esitatud alkoholi dehüdrogenaasi nimelise ensüümi jaoks väljapakutud reaktsioonimehhanism. Joonisel on kujutatud substraat, koensüüm NAD⁺ ja mõned ensümaatilise aktiivsuse jaoks olulised rühmad ensüümi aktiivsest tsestrist.



- Kirjutage katalüüsitava reaktsiooni võrrand alkoholi R-CH₂-OH jaoks
- Milline võiks olla Zn²⁺ roll katalüüsis?
- Joonisel on kujutatud Zn²⁺ koordinatiivsed sidemed kolme aminohappejäägiga ensüümist

(Cys46, His67, Cys174). Millised aatomid/funktsionaalsed rühmad neis aminohappejääkides võiks osaleda nende koordinatiivsete sidemete moodustamisel.

- d) Zn^{2+} neljas koordinatiivne side on katalüüsi käigus seotud substraadi hüdroksüülrühma hapnikuga. Kui ensüüm ei ole seostunud substraadiga, on Zn^{2+} neljas koordinatiivne side seotud ühe alkoholile analoogilise väikese molekuliga. Mis molekul võiks see olla?
- e) Histidiinjääk His51 paikneb ensüümivalgu pinnal ja on seega kontaktis ensüümi ümbritseva lahusega. Milline võiks olla selle aminohappejäägi roll katalüüsis.

Ülesanne 3. Alates ajast, millal avastati, et CO omab inimorganismis olulisi funktsioone, hakati intensiivselt uurima võimalusi, kuidas saab kasutada metallide karbonüülkompleksed ravimitena. Kõige rohkem on uuritud $[Fe(CO)_5]$, $[Mn_2(CO)_{10}]$ ja $[(RuCl_2(CO)_3)_2]$ komplekse.

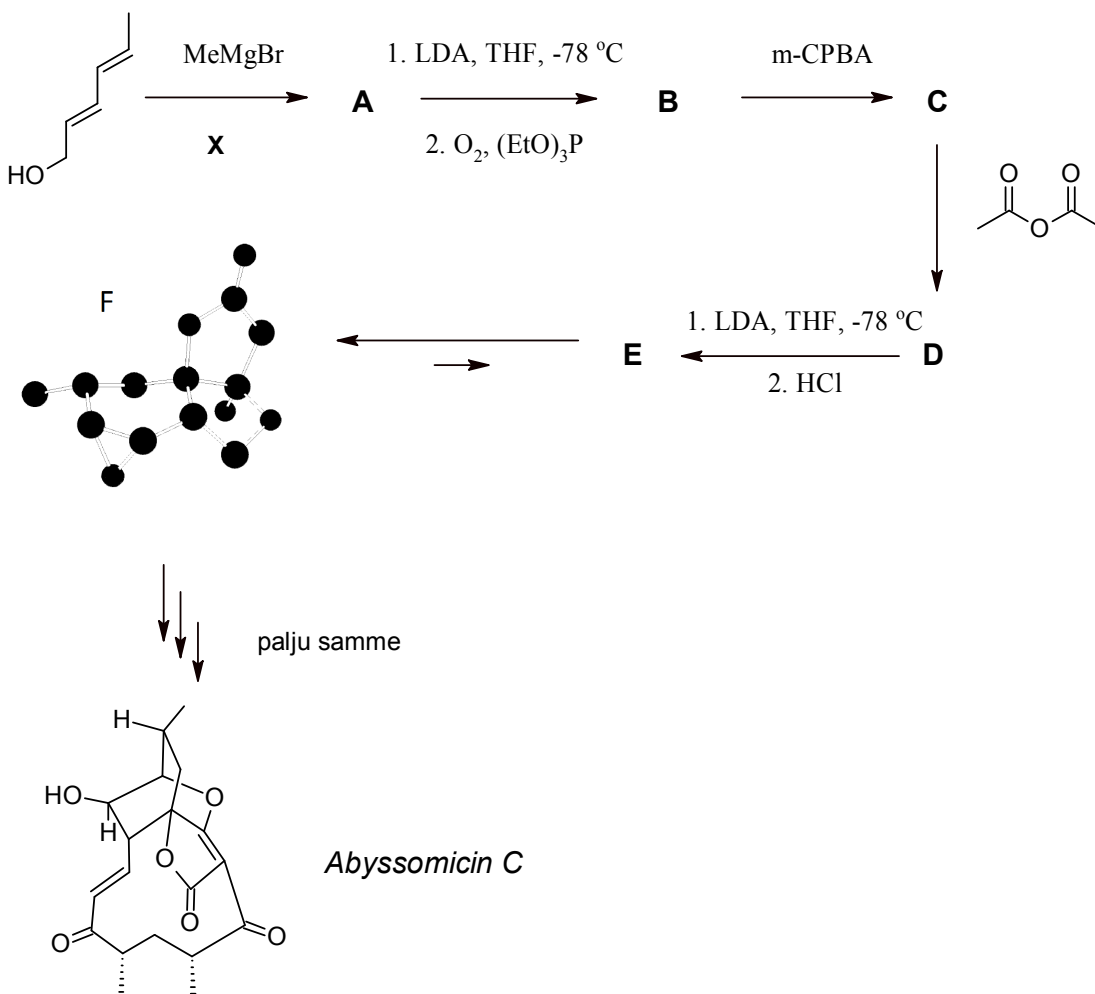
- a) Kirjutage nende kompleksite struktuuri ja kõik võimalikud isomeerid. Arvestage, et mitmetuumalistes kompleksides on metall-metall üksikside.
- b) Millistel neist kompleksidest võib esineda trans-efekt?
- c) Lähtudes $[Fe(CO)_5]$ ja $[Mn_2(CO)_{10}]$ elektroonsest struktuurist seletage, miks Fe kompleks ei ole dimeerne.
- d) Komplekside kui ravimite roll seisneb selles, et nad saavad anda ühe CO rühma sihtbiomolekulitele (nt müoglobiinile). Vaatame raua karbonüülkompleksis CO asendusreaktsiooni veega. i) Kas reaktsioon saab toimuda assotsiatiivse mehhanismi järgi? Miks? ii) Kirjutage dissotsiatiivse ligandi asenduse mehhanism ja kasutades statsionaarsete kontsetratsioonide meetodit (*steady-state approximation*) tuletage selle reaktsiooni kiiruse võrrand. iii) Võttes arvesse, et reaktsiooni toimumiseks on vaja seda kuumutada või valgustada intensiivse valgusallikaga, otsustage milline etapp on kiirust limiteeriv. Kuidas see muudab reaktsiooni kiiruse võrrandit?

Ülesanne 4. *Abyssomicin C* on mereloomadest saadav antibiootilise toimega aine. Selle laboratoorne süntees käib läbi tüvistruktuuri, mille üks võimalik sünteesiskeem on toodud allpool. Ühendi **X** brutovalem on $C_5H_8O_2$ ning NMR spektrid vesiniku ja süsiniku jaoks on järgmised:

1H NMR (600 MHz) δ 6.39 (dublett, 1H, $J = 16.8$ Hz, 1.2 Hz),
6.11 (dublett, 1H, $J = 16.8$ Hz, 10.8 Hz),
5.80 (dublett, 1H, $J = 10.8$ Hz, 1.2 Hz),
4.22 (kvartett, 2H, $J = 6.2$ Hz), 1.31 (triplett, 3H, $J = 6.2$ Hz)

^{13}C NMR (800 MHz) δ 166, 130, 129, 62, 14.

Vihje: number H ees tähistab integreerimisel saadud pindalade suhteid; J – lõhestumisparameetri väärtus.



Esimeses sammus käitub metallorgaaniline ühend alusena ning peritsükliilisele reaktsioonile järgneb intramolekulaarne tsükliiseerumine. LDA on tugev alus ning THF on lahusti. Teise sammu tulemusena hüdroksüleeritakse enoliseeruv süsinik. **D** → **E** toimub intramolekulaarne Claiseni kondensatsioon. **E** on enoolse ning ketoonse vormi segu ning aine **F** tekib vaid ketoonist. Ühendi **F** ruumilises struktuuris vastab igale mustale täpile üks aatom (vesiniku aatomeid ei ole ära toodud).

- Identifitseerige aine **X** ning viige vastavusse ¹H ja ¹³C signaalid struktuuriga.
- Identifitseerige kõik ained **A–F** (õige stereokeemiaga).
- Näidake Diels-Alderi reaktsiooni aktiveeritud vaheolekut endo-produkti tekkimisel ning kommenteerige regio- ja stereoselektiivsust.

Ülesanne 5. Footon-gaasi rõhk väljendatakse valemiga: $p = \beta T^4 / \beta$, kus $\beta = 7,56 \cdot 10^{-16} \text{ J} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{K}^{-4}$. Footon-gaasi oleku võrrand ja omadused on erinevad vastavalt ideaalgaasi oleku võrrandist ja omadustest. Samas, plasma oleku kirjeldamisel kehtib ideaalgaasi võrrand, kuna laaditud osakeste vahelised kaugused on nende mõõtmetest mitu järku suurem. Tuuma raadiust võib hinnata järgmiselt: $r = r_0 A^{1/3}$, kus $r_0 = 1,23 \cdot 10^{-15} \text{ m}$ ning A on massiarv. Rõhk plasmas (**A**) võib väljendada kui $p = cRT$, kus $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. Oletage, et $c_A = 2 \cdot 10^8 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, mis on ligikaudne ioonide ja

elektronide kontsentratsioon päikese keskel.

a) Oletades, et plasma- ja footon-gaaside rõhk ja temperatuur on võrdsed, arvutage p ja T väärtused.

b) Arvutage päikese pinna temperatuuril 6000 K plasma (**B**) ja footon-gaasi rõhk. $c_A = c_B$.

Kui kaks tuumad täisarvuliste laengutega z_1 ja z_2 lähenevad puutumise kauguseni (r_{12}), hakkab toimima tugev vastastikmõju, tänu millele tuumad võivad liituda. Elektrostaatilise tõukumise energia (E_{elek}) väärtus (puutumise kaugusel) ligikaudselt võrdub liitumisreaktsiooni barjäärile.

$E_{\text{elek}} = az_1z_2/r_{12}$, kus $a = 1390 \text{ kJ}\cdot\text{Å}$, kui kaugus on antud ongströmites.

c) Hinnake ${}^2\text{H}^+ + {}^3\text{H}^+$ liitumise tuumareaktsiooni barjääri (MeV). $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$, $1 \text{ eV} \equiv 96485 \text{ J/mol}$.

Isotoopide massid on antud a.m.ü.-s:

$m({}^2\text{H}) = 2,014101778$;	$m({}^3\text{H}) = 3,016049268$;
$m({}^4\text{He}) = 4,00260325$;	$m({}^1\text{n}) = 1,008664916$.

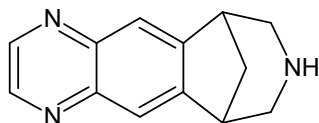
Siduv energia võrdub $E = b\Delta m$, kus $b = 931,5 \text{ MeV/a.m.ü.}$, kui massidefekt on a.m.ü.-s.

d) Arvutage ${}^2\text{H}^+ + {}^3\text{H}^+ \rightarrow {}^1\text{n} + {}^4\text{He}^{2+}$ tuumareaktsioonis eralduv energiat (MeV).

e) Kas ${}^2\text{H} + {}^3\text{H}$ liitumise reaktsioon võib toimuda plasmas i) **A**, ii) **B**? Põhjendage oma vastus.

Ülesanne 6. Suitsetamisest on teatavasti päris raske loobuda (ja seetõttu parem ka mitte alustada).

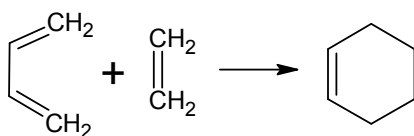
Kui oma tahtejõust puudu jääb, tuleb appi keemia. Näiteks selline ravim nagu Varenitsikliin, mille struktuur on toodud allpool.



Varenitsikliini sünteesiks alustatakse 1-bromo-2-fluorobenseenist. Kõigepealt töödeldakse see magneesiumiga ja tsüklopentadieeniga. Seejuures esialgu tekib väga ebastabiilne ja reaktsioonivõimeline ühend bensüün C_6H_4 , (lisaks sellele tekivad veel magneesiumfluoriid ja magneesiumbromiid).

a) Joonistage bensüüni struktuurvalem.

Diels-Alderi sünteesil reageerivad diien ja dienofiil, kõige lihtsam näide oleks järgmine:

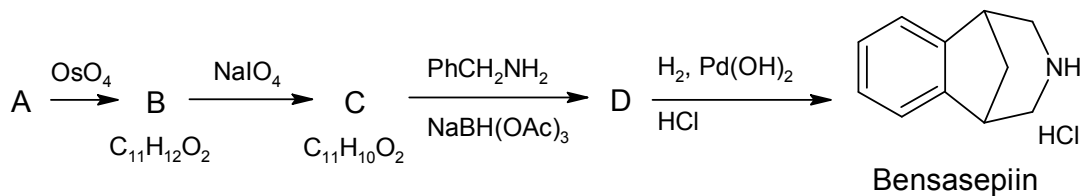


Diien Dienofiil

Tavaliselt ei osale aromaatsed ühendid Diels-Alderi reaktsioonis, kuid kolmiksidemega bensüün on selle reegli erandjuhtum. Tsüklopentadieni ja bensüüni reaktsioonis tekib liitumisprodukt **A** ($\text{C}_{11}\text{H}_{10}$), mis sisaldab nii aromaatsset struktuuri kui ka sellega mittekonjugeeritud kaksiksidet.

b) Joonistage ühendi **A** struktuurvalem.

Ühendist **A** sünteesitakse edasi bensasepiin, mis on Varenitsikliini tootmises oluline vaheprodukt:

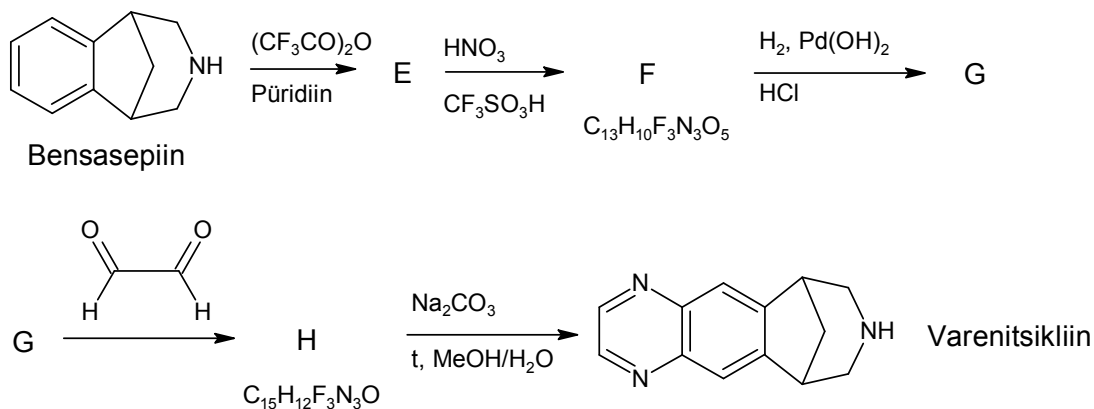


On teada, et ühend **B** tekib ka ühendi **A** reaktsioonil kaaliumpermanganaadiga aluselistes tingimustes.

c) Joonistage ühendite **B**, **C** ja **D** struktuurvalemid.

d) Ühendi **D** sünteesil toimub reaktsioonide kaskaad. Joonistage nende kolme põhilise vaheühendi struktuurvalemid, mis tekivad ühendi **C** reaktsioonil bensüülamiiniga ja redutseerimisel naatriumtriatsetüülborohüdriidiga. Kaks esimest vaheühendit on neutraalsed, kolmas on positiivselt laetud osake (positiivne laeng on lämmastiku aatomil).

Bensasepiinist saadakse Varenitsikliin kasutades järgmisi reaktsioone:



e) Joonistage ühendite **E**, **F**, **G** ja **H** struktuurvalemid.