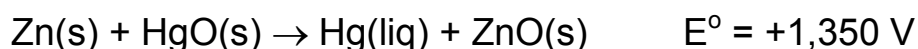


Valikvõistluse ülesanded

6. aprill 2001, Tartu

1. Tsink-elavhõbeelemendis toimub järgmine summaarne reaktsioon:



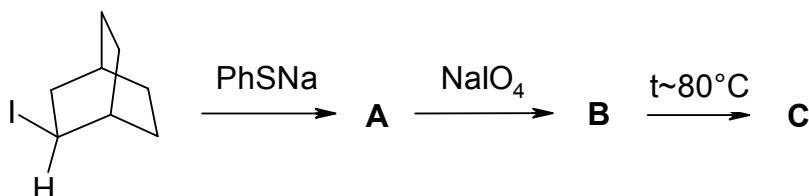
- Leida standardse vabaenergia muutus selle reaktsiooni käigus.
- Leida selle reaktsiooni tasakaalukonstant.
- Standardse vabaenergia muutus vastab maksimaalsele vooluallikast saadavale elektrienergiale. Kui vooluallikas astub reaktsiooni 1,00 g HgO, siis milline on vooluallikast saadav maksimaalne elektrienergia suurus (kJ)?
- Kui vooluallikas sisaldub 3,50 g HgO, siis kui kaua saab sealt tarbida voolu tugevusega 10 mA?

2. a) Tuumade radioaktiivsel lagunemisel võivad tekkida uued ebastabiilsed isotoobid, mis alluvad samuti lagunemisele. ^{238}U lagunemise lõppsaaduseks on pärast mitmeid α - ning β -lagunemisi stabiilne isotoop ^{206}Pb . Mitu α - ning β -lagunemist on selles radioaktiivses reas?

b) Kivimi vanuse määramisel leiti, et tonnise kivimise sisaldub 4,4 g ^{238}U ning 1,21 g ^{206}Pb . Kui vana on kivim, kui reaktsiooni $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ poolestusaeg on $4,5 \cdot 10^9$ aastat ning kogu plii isotoop on tekkinud uraani lagunemisel?

c) Leida ^{238}U lagunemise algkiirus (lagunemisi minutis) 1 g ^{238}U korral.

3. Ühendit **C** võib sünteesida järgmisel viisil:



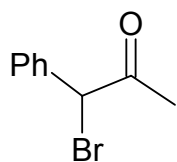
Seejuures ühendi **B** molaarmass on 7.33% ühendi **A** molaarmassist suurem. Etapil **B**–**C** (*syn*-elimineerimine) on üheks produktiks ka ühend **D**, mis sisaldab 25.41% väävlit. Ühend **C** valastab broomi metanoolilahuse värvust ning selle oksüdeerival osonolüüsil saadakse ainult tsükloheksaan-1,4-dikarboksüülhape. Lisaks on teada, et erinevalt lämmastikuühenditest ei toimu analoogse koordinatsiooniga väävlühendites väävliaatomi inversiooni.

- Määrake ühendi **A** struktuurvalem. Missuguse mehhanismi järgi kulgeb ühendi **A** tekkimise reaktsioon?
- Määrake ühendite **B**, **C**, **D** struktuurvalemid. Kirjutage selle tsükloheksaan-1,4-dikarboksüülhappe isomeeri struktuurvalem, mis tekib ühendi **C** osonolüüsil (tugitooli konformatsioonis).
- Märkige ühendi **B** struktuurvalemis ühendi **C** tekkimise reaktsioonil elimineeruvad rühmad või aatomid.
- Määrake ühendi **B** kiraalsed aatomid.

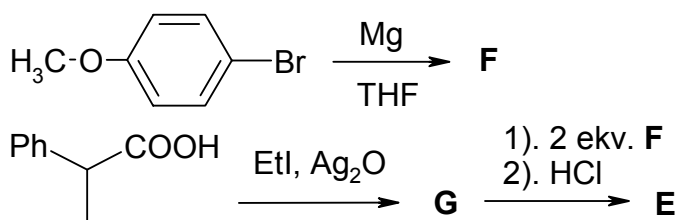
e) Joonistage ühendi **B** kõik stereoisomeerid ja märkige need, mis tekkisid antud reaktsioonil.

f) Kirjutage põhiproductide struktuurvalemid, mis tekivad ühendi **C** reaktsioonil broomiga lahjendatud metanoolilahuses ja kirjutage nende tekkimise mehhanism.

4. Ühendi **X** struktuur on järgmine:



Ühend **X** reageerib toluueeniga AlCl_3 juuresolekul, moodustades põhiliselt ühendi **A** $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$. Analoogses reaktsioonis anisooli liiaga tekib stereoisomeeride segu, mida vaatleme kui ainet **B**. Selle produkti elemendianalüüs andis järgnevad tulemused: 83.6% C, 6.71% H, 9.68% O. Aine **B** osonolüüsil -78°C juures ja sellele järgneval hüdroolüüsil tekivad ühendid **C** $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ ja **D** $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$. On teada et aine **B** on ühendi **E** isomeer, kusjuures **B** ja **E** ^1H TMR spektrid on praktiliselt samad: 1.71, singlett, (3H); 3.73, singlett, (6H); 6.77-7.42, multipllett, (13H). Ühendit **E** võib sünteesida järgnevalt:



Eeldame, et kõik reaktsioonid fenüültoomadega toimuvad para-asendi kaudu.

a) Määrake ühendi **A** struktuurvalem

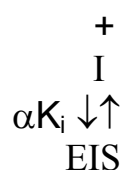
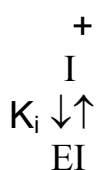
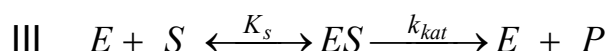
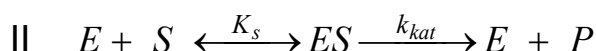
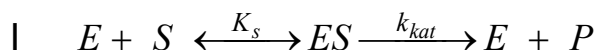
b) Missugune produkt võiks teoreetiliselt moodustuda ühendi **X** reaktsioonis anisooliga? (analoogiliselt ühendi **X** ja toluueeni vahelise reaktsiooniga)

c) Määrake ühendite **B** (mõlemad stereoisomeerid), **C**, **D**, **E**, **F** ja **G** struktuurvalemid.

d) Identifitseerige ^1H TMR signaalid ühendi **E** spektris.

e) Seletage aine **B** moodustumist ainest **X** ning **E** moodustumist ainest **G**, kirjutades nende tekkimise kõikide vaheetappide skeemid.

5. Ensüümi (E) ja substraati (S) vaheline toime avaldub järgneva kolme (I, II, III) skeemina:



Protsessid, mis toimuvad vastavalt skeemidele II ja III on mõjutatud inhibeerimise erinevast tüübist. I on inhibiitor. K_s , K_i ja αK_i on vastavalt komplekside ES, EI ja EIS dissotsiatsioonikonstandid.

a) Tuletage saadusaine P moodustumise kiiruse võrrandid skeemide I, II ja III jaoks. Avaldiste saamiseks lähtuda vastavate komplekside dissotsiatsioonikonstantidest.

b) Joonistada protsessi kiiruse ja substraadi kontsentratsiooni vahelise sõltuvuse kõverad graafikul

(kiirus $-[s]$) ja märkida, kus asuvad K_M ja V_{max}

i) skeemide I ja II jaoks (esimene graafik);

ii) skeemide I ja III jaoks (teine graafik).

K_M - Michaelis-Menten'i konstant.

c) Milline inhibeerimise tüüp on skeemides II ja III. Milliseid parameetreid (K_M ; V_{max}) mõjutavad inhibiitorid skeemis II ja skeemis III?

d) Arvutada mitteinhibeeritud skeemi (I) jaoks

i) Millisel substraadi kontsentratsioonil moodustab kiirus 70,0% maksimaalsest kiirusest?

ii) Leida K_M väärtus, kui substraadi kontsentratsioon on 10 mM ja maksimaalne kiirus on 0,1 mM/min. Antud substraadi kontsentratsioonil on saadusaine P tekkimise kiirus $5 \cdot 10^{-2}$ mM/min.

6. Mass-spektromeetri abil määrati uue polüpeptiidi **S** molekulmassiks 1750,8 Da. Selle polüpeptiidi täielikul happelisel hüdrolüüsil (6M HCl, 105°C, 36 tundi) oli saadusainetene võrdsed hulgad *Asp*, *Cys*, *Leu*, *Lys*, *Met*, *Trp*, *Val*. Polüpeptiidi **S** töötlemine nii Edmani reagentiga (fenüülsotiotsüanaat, PITC), kui ka karboksüpeptidaasiga ei andnud positiivseid tulemusi.

Polüpeptiidi **S** pehmel happelisel hüdrolüüsil (lahj. HCl) on peamiseks saadusaineks heptapeptiid **T**. Heptapeptiidi **T** töötlemine Sangeri reagentiga (2,4-dinitrofluorobebseen, DNP) ja sellele järgneval täielikul hüdrolüüsil saadakse võrdsetes hulkades DNP-*Leu* ja ϵ -DNP-*Lys*.

Polüpeptiidi **S** töötlemisel kümotrüpsiiniga moodustub heptapeptiid **U**, mis töötlemisel Sangeri reagentiga ja sellele järgneval täielikul hüdrolüüsil di-DNP-*Lys*. Peptiidi **U** pehmel happelisel hüdrolüüsil moodustub tripeptiid **V** ja tetrapeptiid **W**.

Polüpeptiidi **S** töötlemine trüpsiiniga annab heptapeptiidi **X**, mis töötlemisel Sangeri reagentiga ja sellele järgneval täielikul hüdrolüüsil annab DNP-*Val* ja ϵ -DNP-*Lys*. Heptapeptiidi **X** pehmel hüdrolüüsil moodustub tripeptiid **Y** ja tetrapeptiid. Tripeptiidi **Y** töötlemisel broomtsüaaniga eraldub asparagiinhape.

a) Kasutades esitatud andmeid kirjutada aminohapete järjestus polüpeptiidis **S** ja vahefragmentides **T**, **U**, **V**, **W**, **X**, **Y**.

b) Määrata heptapeptiidi **T** laeng järgmiste pH väärtuste korral: 1, 3, 5, 9, 10, 13. Vormistage tabeli kujul, millise märgiga elektrodide juurde (kas + või -) liiguvad molekulid elektriväljas ülalmärgitud pH väärtuste korral.

c) Määrake heptapeptiidi **T** isoelektriline punkt.

d) Mitu mooli leelist kulub täielikult protoneeritud peptiidi **T** tiitrimiseks?

Aminohape	pK₁	pK₂	pK₃	M, g/mol
Asp	2.09	9.82	3.86	133
Cys	1.71	10.78	8.33	121
Leu	2.36	9.68		131
Lys	2.18	8.95	10.53	146
Met	2.28	9.21		149
Trp	2.38	9.39		204
Val	2.32	9.62		117