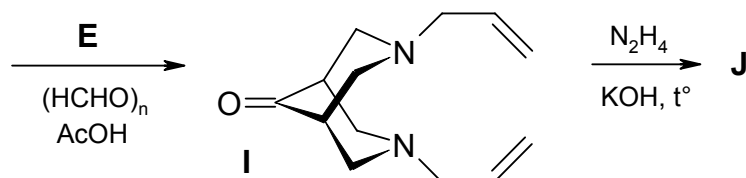
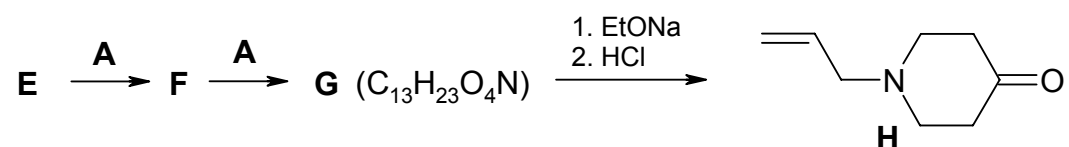
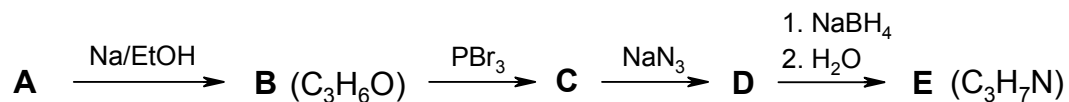


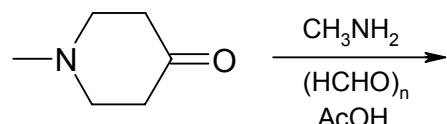
Valikvõistluse ülesanded

7. aprill 2003, Tartu

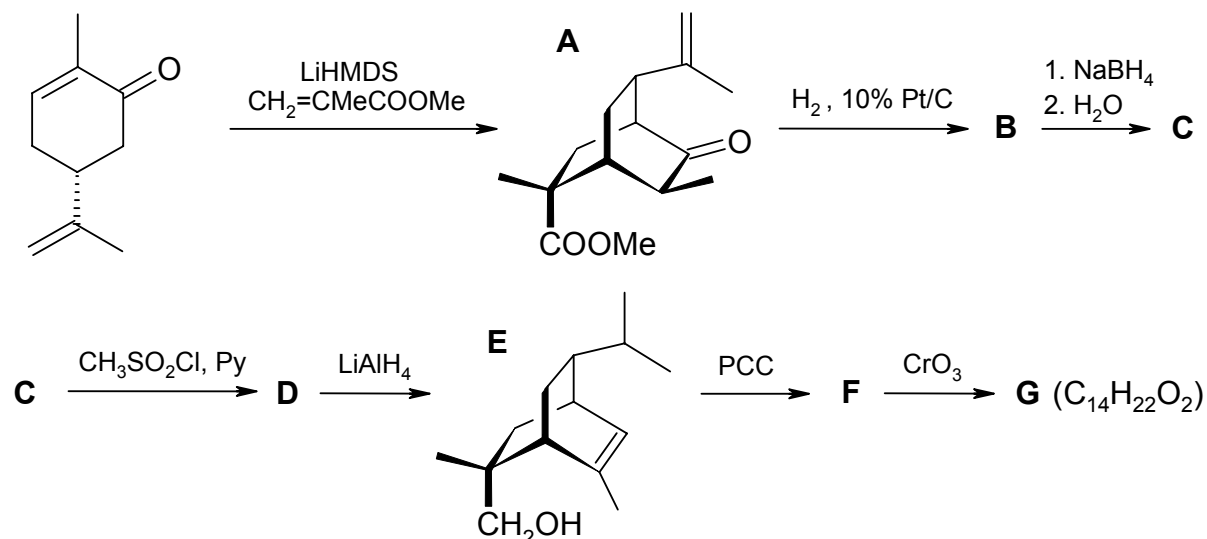
1. Aine **A** ($C_5H_8O_2$) 1H TMR spektris on järgmised signaalid : 1.30, triplett (3H); 4.21, kvartett (2H), 5.81, multipllett (1H), 6.13, multipllett (1H), 6.37, multipllett (1H). Teile on antud ka infrapunane spekter. Selle ühendiga teostati järgmised sünteesid.

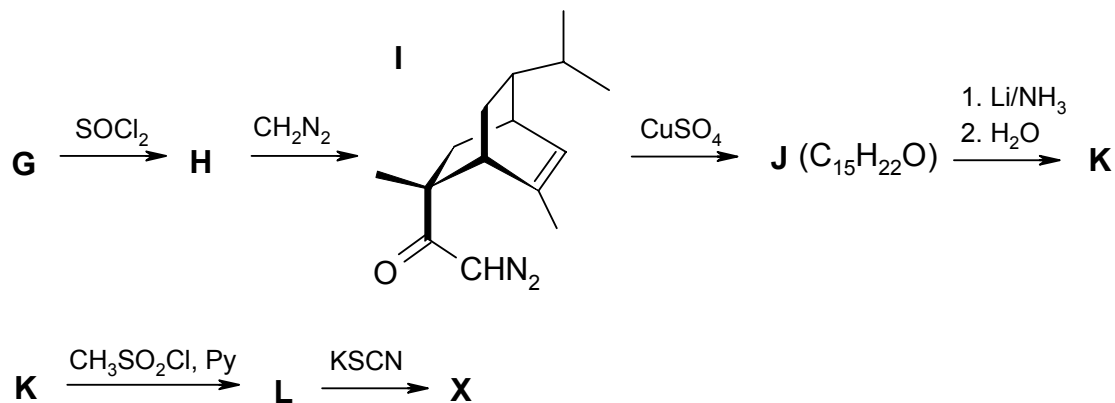


- Määrake ühendi **A** struktuurvalem.
- Identifitseerige ühendi **A** 1H TMR spektri signaalid.
- Määrake ühendite **B-E** struktuurvalemid.
- Määrake ühendite **F**, **G** ja **J** struktuurvalemid.
- Kirjutage ühendi **H** tekkemehhanism.
- Joonistage põhiprodukti struktuurvalem, mis tekib järgmises reaktsioonis:



2. Neopupukeanaani derivaadi **X** sünteesis lähtuti looduslikust ühendist karvoonist.





LiHMDS on liitiumheksametüüldisilasiid ehk $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ (tugev alus)
 Py on püridiin, PCC on püridiiniumklorokromaat $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^{(+)} \text{CrO}_3\text{Cl}^{(-)}$.

- a) Määrake ühendite **B**, **C**, **D**, **F**, **G**, **H**, **I**, **K**, **L** ja **X** struktuurvalemid.
 b) Kirjutage aine **A** tekkemehhanism.
 c) Kirjutage aine **E** tekkemehhanism, kui on teada, et pärast reaktsiooni LiAlH_4 -ga toimub elimineerimine.

3. a) Leidke sobivad reagentid, et sünteesida allpool toodud ained vastavatest lähteainetest.

Lähteaine	Produkt
$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-(\text{CH}_2)_3\text{Ph}$	

b) Kirjutage produktide struktuurvalemid.

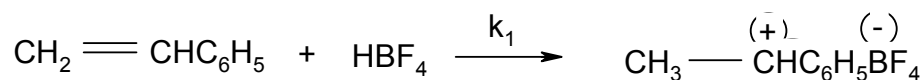
i) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COCH}_3 + \text{PhNHNH}_2$

ii) $\text{PhCOOCH}_3 + \text{CH}_3\text{MgI}$ (liias), siis töödeldakse reaktsioonisegu veega.

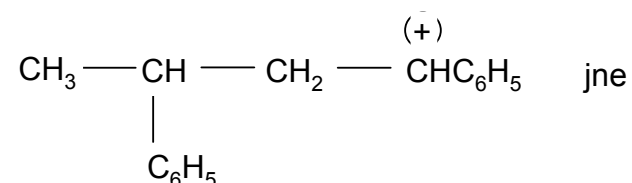
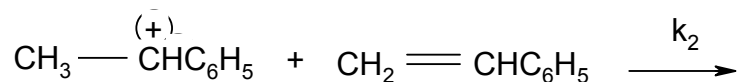
iii) $\text{PhC}\equiv\text{CCOOC}_2\text{H}_5 + \text{LiAlH}_4$ (liias), siis töödeldakse reaktsioonisegu veega

4. Stüreeni katioonne polümerisatsioon HBF_4 katalüütilisel toimel kulgeb nii:

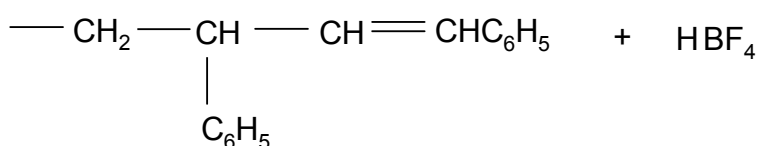
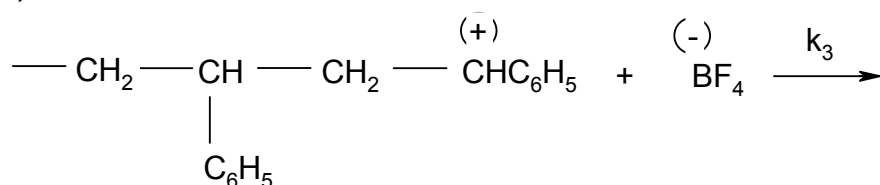
1) ahela initsieerimine



2) ahela kasv



3) ahela katkemine



k_1 ; k_2 ; k_3 - vastavate reaktsioonide kiiruskonstandid.

Vastavate reaktsioonide kiiruste võrrandid on:

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{monomeer}] \cdot [\text{katalüsaator}]$$

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{monomeer}] \cdot [\text{polümeerne kation}]$$

$$v_3 = k_3 \cdot [\text{polümeerne kation}]$$

1. Tuletada võrrand saaduse (polümeeri) keskmise polümerisatsiooniastme \bar{x} arvutamiseks, kui on teada, et polümeeri ahela pikkus ei sõltu initsieerimise kiirusest, on võrdeline ahela kasvu kiirusega ja pöördvõrdeline ahela katkemise kiirusega.

Arvutada \bar{x} , kui k_2 on 10^6 ; k_3 on $5 \cdot 10^3$ ja monomeeri kontsentratsioon on 2 mol/l.

2. Arvutada saadud polüstüreeni keskmine molekulmass \bar{M} , kui \bar{x} on 500.

3. Kuidas mõjutab fenooli lisamine seda polümerisatsiooni (põhjendada)?

4. Kuidas mõjutab amiini lisamine seda polümerisatsiooni (põhjendada)?

5. Kuidas mõjutab reaktsioonikeskkonna dielektrilise konstandi suurendamine polümerisatsiooni (põhjendada)?

Juhtudel 3, 4 ja 5 pidada silmas eeskätt mõju reaktsiooni kiirusele.

5. Broom Br_2 on kergesti aurustuv vedelik keemistemperatuuriga $59,2^\circ\text{C}$ (rõhul 1,0 bar). Broomi keemilist aktiivsust seotakse dissotsiatsioonireaktsiooniga $\text{Br}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Br}(\text{g})$. Tabelis antakse ainete entroopiad ($\text{J/mol}\cdot\text{K}$) ja tekkeentalpiad (kJ/mol) keemistemperatuuril:

	S^0	ΔH_f^0
$\text{Br}_2(\text{g})$	245,6	30,8
$\text{Br}(\text{g})$	175,1	111,8

Arvutada:

- Broomi dissotsiatsioonireaktsiooni tasakaalukonstant K_p keemistemperatuuril.
- Br tasakaaluline osarõhk kui Br_2 osarõhk on 1,0 bar.
- Br ja Br_2 osakeste arv rõhul 1,0 bar ruumalal $1,0 \text{ dm}^3$ ning Br_2 dissotsiatsiooniaste.
- Vedela broomi aurustumissoojus, kui tema aururõhk $9,3^\circ\text{C}$ juures on 0,132 bar.

6.

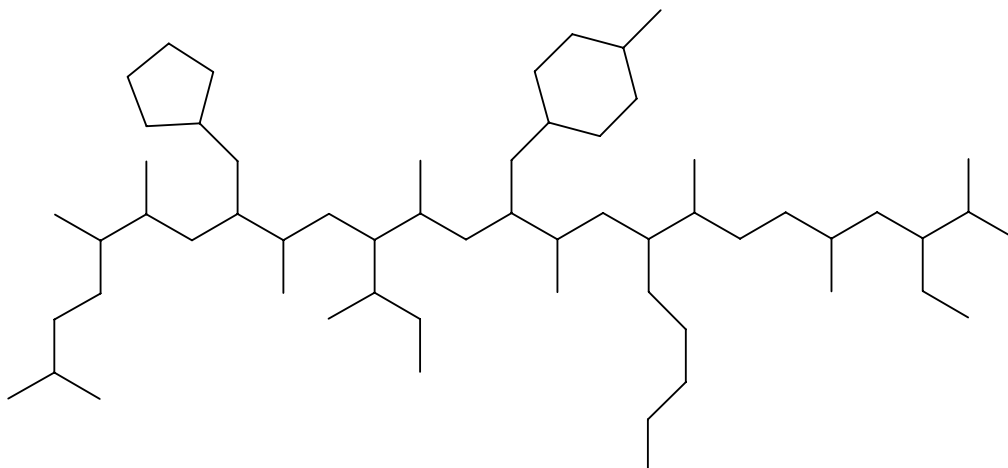
I osa

Raud ($z=26$) moodustab kaks tsüanokompleksi **A** ja **B** (ligandideks on CN^- -ioonid) koordinatsiooniarvuga 6. Ioonis **A** on kompleksimoodustajaks Fe^{2+} , ioonis **B** - Fe^{3+} . Kompleksioon **A** sisaldub nn kollases veresoolas, kompleksioon **B** sisaldub nn punases veresoolas.

- Kirjutage kompleksioonide **A** ja **B** vastavad kompleksühendid ja nimetused (vabalt valitud välissfääri korral).
- Kirjutage **A** ja **B** tsentraaliooni 3-d alakihi ja väliskihi elektronstruktuur ruutskeemina (energeetiliste rakkudena).
- Kirjutage nii **A** kui **B** kohta
 - kas $\Delta > p$ või $\Delta < p$?
 - kas nad on kõrge- või madalaspinnilised?
 - kas nad on dia- või paramagneetilised?
- Kirjutage vaba Fe^{2+} iooni elektronstruktuur ruutskeemina (3d ja väliskiht).
- Kirjutage tähtedega, milliseid tsentraaliooni orbitale on kasutatud sideme moodustamisel ligandidega kompleksides **A** ja **B**.
 - Milline hübridisatsioon esineb kompleksides **A** ja **B** tsentraalionil?

II osa Kirjutage kompleksiooni $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^-$ võimalikud geomeetrilised (cis-trans) ja stereoisomeerid (enantiomeerid).

7. On antud heptapeptiidi **A** skelett, mis saadi röntgenstruktuuranalüüsi abil (kordsed sidemed ja vesiniku aatomid ei ole näidatud):



a) Millised aminohappelised jäägid võivad olla peptiidis? Tuua nende kolmetähelised tähistused (peptiidi **A** struktuuri all).

On teada, et

- ✓ antud peptiidi isoelektriline punkt on 7,8 lähedal;
- ✓ disulfiidset sidet ei ole võimalik moodustada.

b) Teha kindlaks peptiidi **A** täpne koostis.

c) Millise elektroodi suunas liigub peptiid **A**, kui pH on võrdne 5; 7; 12.

Peptiidi **B** töötlemisel:

- 1) Sangeri reagentiga saadi DNP-Ser;
- 2) karbopeptidaasiga – Ala;
- 3) tsüaanbromiidiga – tripeptiid **C** (C-terminal Ala) ja tetrapeptiid **D**;
- 4) HCl lahjendatud lahusega – tripeptiid **E** (koostisega: Gly, Met, Glu), kaks dipeptiidi: Ser-Asp ja Val-Ala.

d) Teha kindlaks peptiidi **B** ja fragmentide **C**, **D**, **E** täpne koostis.

e) Arvutada peptiidide **A** ja **B** jaoks isoelektriline punkt.

f) On vaja lahutada peptiidide **A** ja **B** segu. Millist meetodit te eelistate: lahutamineioonvahetuskromatograafiaga pH = 4 juures või geelfiltratsiooniga? Põhjendage.

g) Millised fragmentid saadakse peptiidi **A** töötlemisel kümotrüpsiiniga?

	pK _a (COOH)	pK _a (NH ₂)	pK _a (R)
Gly	2,34	9,60	
Ala	2,34	9,69	
Val	2,32	9,62	
Leu	2,36	9,60	
Ile	2,36	9,68	
Met	2,28	9,21	
Phe	1,83	9,13	
Tyr	2,20	9,11	10,07
Trp	2,38	9,39	
Ser	2,21	9,15	
Pro	1,99	10,96	
Thr	2,11	9,62	
Cys	1,96	10,28	8,18
Asn	2,02	8,80	
Gln	2,17	9,13	
Lys	2,18	8,96	10,53
His	1,82	9,17	6,00
Arg	2,17	9,04	12,48
Asp	1,88	9,60	3,65
Glu	2,19	9,67	4,25