

Student Name:

Student Code:

Отборочные соревнования

Теоретический тур

8 апреля 2006, Тарту

Задание 1. Биохимия – Мелибиоза

- 1) Мелибиоза – восстанавливающий дисахарид.
- 2) Кислотный гидролиз Мелибиозы или ее гидролиз с помощью α -галактозидазы дает D-галактозидазу (**A**) и D-глюкозу (**B**).
- 3) Окисление мелибиозы бромной водой дает мелибоновую кислоту (**C**), в результате гидролиза которой образуются D-галактоза (**A**) и D-глюконовая кислота (**E**).
- 4) Метилирования мелибионовой кислоты с последующим гидролизом дает 2,3,4,6-тетра-О-метил-D-галактозу (**F**) и 2,3,4,5-тетра-О-метил-D-глюконовую кислоту (**G**).

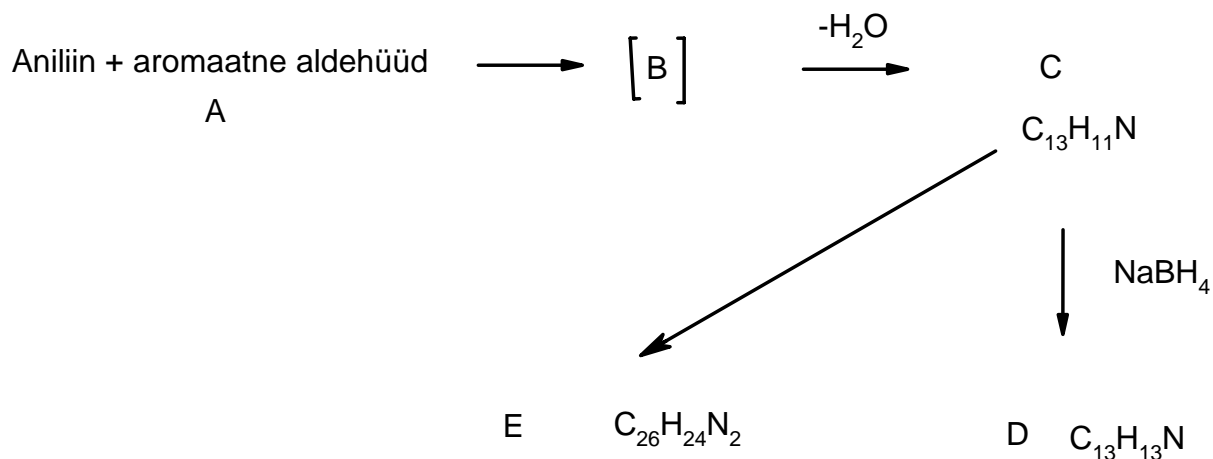
Изобразите структуры мелибиозы и всех упомянутых производных, для моносахаридов при помощи проекций Фишера, для дисахаридов – проекций Хеурса.

Задание 2. Органическая химия

Реакция анилина и ароматического альдегида **A** дает нестабильное соединение **B**, из которого, отщеплением воды, образуется кристаллическое соединение **C** (бруттоформула $C_{13}H_{11}N$).

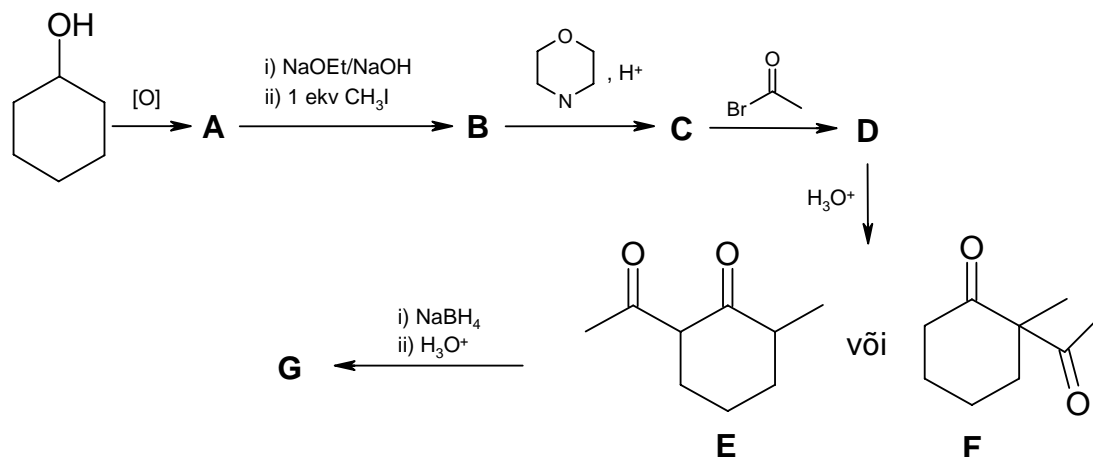
Восстановление этого вещества $NaBH_4$ -ом дает соединение **D** ($C_{13}H_{13}N$), ИК и ^{13}C ЯМР спектры которого приведены ниже.

Восстановительной димеризацией пинаколинового типа из **C** в присутствии активных металлов (например Mg , Mn , Zn и т.д.) получают вещество **E** (бруттоформула $C_{26}H_{24}N_2$).



- Нарисуйте структурные формулы **B**, **C**, **D**, **E** и назовите эти соединения.
- Есть ли у перечисленных соединений изомеры? Если есть, то сколько?
- Нарисуйте их структурные формулы.
- Какой связи в соединении **D** отвечает колебание с максимумом 3419 см^{-1} в ИК спектре?

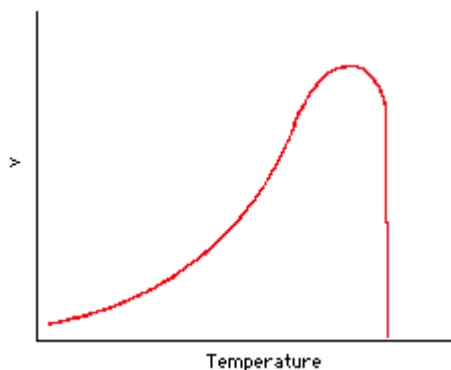
Задание 3. Органическая химия



- Идентифицируйте соединения **A–D**. Образуется ли согласно приведенной схеме соединение **E** или **F**?
- Обозначьте звездочкой стереоцентры в соединениях **E** и **F**. Протекает ли синтез энантиоселективно?
- В реакции получения соединения **D** из **C** возможна побочная реакция, в которой азот является нуклеофилом. Изобразите структурную формулы образующегося продукта.
- Нарисуйте формулы возможных таутомеров соединений **E** и **F**. Какой из водородов в соединении **E** наиболее кислый?
- Нарисуйте структурную формулу соединения **G**.

Задание 4. Биохимия – Антитело и Антиген

- 1) Измеряли энергию образования комплекса антитела с антигеном **X**. Для этого в пробирку добавили 1.5 нанограмм антитела (молярная масса ~150 kD) и добавили 1 мл 10 нМ раствора антигена **X**. Затем отделили антитела и таким образом измерили долю антител связанных с антигеном. Выяснили, что 90% антител связаны с антигеном. Оцените приблизительное значение соответствующей константы диссоциации комплекса (K_D).
- 2) Предположим, что антитело каталитически ускоряет реакцию стабилизацией активированного комплекса.
- во сколько раз увеличится константа скорости реакции (приблизительно, не очень точно) (при 25 °C и пренебрегая изменением энтропии)
 - за счет образования дополнительной водородной связи (ΔG образования связи равна -23 кДж/моль) антитело-активированный комплекса?
 - за счет дополнительной стабилизации зарядов антитело-активированный комплекс (т.е. (-) заряд активированного комплекса стабилизируется (+) зарядом со стороны присоединения антитела (в водном растворе ΔG образования такой «связи» равна -5 кДж/моль)?
 - если в действительности в белках образующаяся ионная пара окружена неполярными остатками аминокислот и локальная диэлектрическая проницаемость среды ϵ меньше $\epsilon(\text{H}_2\text{O}) \approx 81$. Каким образом это влияет на эффект рассчитанный в предыдущем пункте (расчетов проводить не надо)?
- 3) Скорость реакции быстро возрастает с увеличением температуры. Зависимость энзимной реакции от температуры часто выглядит следующим образом:



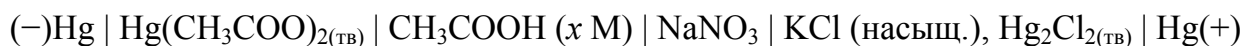
- Как можно объяснить резкое уменьшение скорости реакции после достижения максимума?
- Можно ли ожидать подобной зависимости для каталитической реакции с антителом?

Задание 5. Аналитическая химия – определение ПР $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$

1) Для определения произведения растворимости $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ приготовили 100.00 мл раствора CH_3COOH ($K_a = 1.75 \cdot 10^{-5}$) из ангидрида уксусной кислоты ($d = 1.080 \text{ g/cm}^3$), pH равнялся 2.879. Из первоначального раствора приготовили двухкратно и четырехкратно разбавленные растворы.

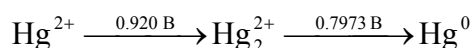
- a) Рассчитайте концентрацию исходного раствора.
- b) Рассчитайте объем растворенного вещества.
- c) Рассчитайте pH разбавленных растворов.

2) Собрали гальванический элемент:



10 мл исследуемого раствора переливают в колбу и добавляют несколько капель раствора $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. Потенциал положительного электрода равен 0.2412 В. ЭДС исходного раствора равна 0.429 В, ЭДС разбавленных растворов равны соответственного 0.446 В и 0.463 В.

- a) Какое химическое название есть у данного положительного электрода?
- b) Используя диаграмму Латимера, рассчитайте значение $E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}}^\circ$.



- c) Рассчитайте произведение растворимости $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.
- d) Погрешность измерения какой величины дает наибольшую ошибку в вычислении произведения растворимости?

Задание 6. Физическая химия – производство этанола

Этанол широко используется как в химическом, так и в пищевом производстве. Существует несколько способов промышленного получения этанола. Рассмотрим два наиболее распространенных способа.

1) Гидратация этена происходит при относительно высоких температуре и давлении в присутствии фосфорной кислоты.

a) Известны следующие стандартные энтальпии образования веществ:

$$\Delta_f H_{200^\circ\text{C}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_4, \text{г}) = 60.97 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H_{200^\circ\text{C}}^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{г}) = -234.70 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_f H_{200^\circ\text{C}}^\circ(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{г}) = -222.01 \text{ кДж/моль}$$

Напишите термохимическое уравнение получения этанола и рассчитайте тепловой эффект реакции при постоянном давлении.

b) Изменение энтропии в ходе реакции составление $\Delta_r S_{200^\circ\text{C}}^\circ = -132.73 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$.

Рассчитайте изменение энтропии системы и окружающей среды при 225°C . Объясните знаки в ответе! Является ли данная реакция с позиции II закона термодинамики спонтанной?

c) Рассчитайте константу равновесия синтеза этанола при 225°C .

2) Более эффективно этанол синтезируется из глюкозы при помощи ферментативного катализа.

a) Разложение глюкозы с образованием этанола и углекислого газа в анаэробных условиях происходит с изменением энергии Гиббса в $-234.88 \text{ кДж моль}^{-1}$ (37°C). В тоже время две молекулы ADP превращаются в АТФ. $\Delta_r G_{37^\circ\text{C}}^\circ$ суммарного процесса равна $-156.92 \text{ кДж моль}^{-1}$. Напишите уравнения происходящих реакций и определите является ли процесс $\text{ADP} \rightarrow \text{ATP}$ экзергонным или эндергонным.

b) Образующиеся молекулы АТФ можно впоследствии использовать, как источник энергии. За счет чего протекает эта реакция, если $\Delta_r S_{37^\circ\text{C}}^\circ = 34 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$? Какое наименьшее число молекул АТФ необходимо, чтобы произошла реакция из пункта **1) a)**?

Задание 7. Неорганическая химия – соединения азота

Методом Габера–Боша из азота получают вещество **A**. Окисление **A** при 850 °С и 10 atm на Pt/Rh катализаторе, получают вещество **B**. При охлаждении вещество **B** окисляется под действием кислорода воздуха до вещества **C**. В реакции **C** с водой образуется вещество **D**, которое является желаемым продуктом в данном методе.

- a) Идентифицируйте соединения **A**, **B**, **C**, **D**.
- b) Напишите уравнения реакций: i) **A** → **B**; ii) **C** + H₂O.
- c) Нарисуйте структуры Льюиса для соединений **A**, **B**, **C**, **D** и определите геометрию их молекул согласно VSEPR теории.