

# Отборочное соревнование (теоретический тур)

31 марта 2011 г., Тарту

1. Смесь газов, которая содержит монооксид углерода и водород, производится обработкой алканов водой.



- a) Используя уравнения (1) и (2), напишите суммарную реакцию (3) так, чтобы суммарная энтальпия была равна нулю

Далее необходимо сжать газообразные продукты. Это можно сделать:

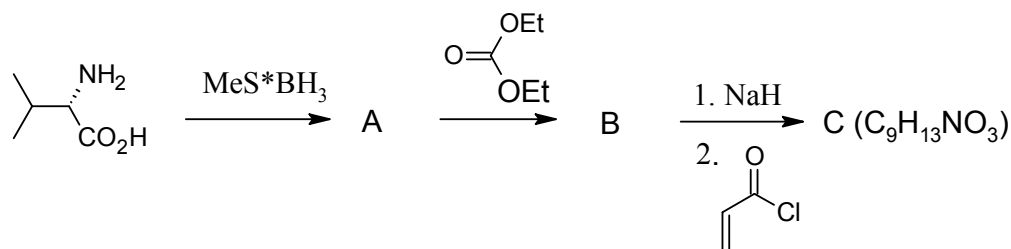
1. двухступенчато, так что реагенты реакции (3) сжимают с  $0,1 \cdot 10^6$  Па до  $3 \cdot 10^6$  Па и продукты сжимают с  $3 \cdot 10^6$  Па до  $6 \cdot 10^6$  Па;
  2. одноступенчато, так что продукты реакции (3) сжимают с  $0,1 \cdot 10^6$  Па до  $6 \cdot 10^6$  Па.
- b) Расчитайте работу по сжатию газов, соответствующую 100 моль исходных веществ. В расчётах учитывайте, что реакцию протекает до конца при постоянном давлении. Температура равна 500 К и все газы можно принять за идеальные.
- c) Напишите уравнения реакций промышленного получения **i)** азида свинца **ii)** карбамида и **iii)** гексогена (продукт нитрования уротропина, т.е. гексамина) исходя из метана, азота, водорода и воды (и прочих необходимых веществ). Укажите условия реакции (давления, температура и наличие катализатора).

2. Peptiidide struktuuri imiteerimiseks saab kasutada kindlalt defineeritud ruumilise ehitusega molekule. Uuritakse valkude struktuuri muutusest tulenevat füsioloogilise toime muutust. Samuti saab selliseid ühendeid kasutada valgu mingi kindla osa tehislikuks reprodutseerimiseks ning erinevate struktuuriühikute mõju uurimiseks.

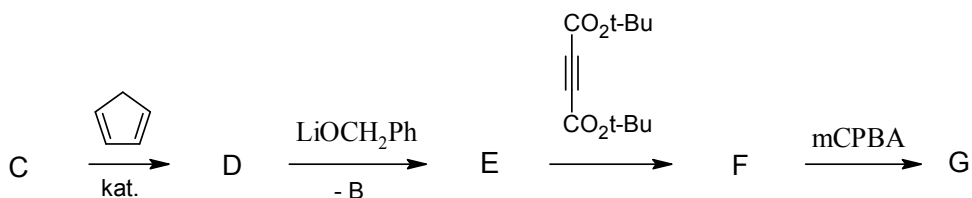
Üheks selliseks ehituskiviks on pakutud norborneenil põhinevat ehituskivi, mille küljes on funktsionaalgrupid (karboksüülhapped või amiinid), kuhu on võimalik seostuda aminohapetel. Lisaks on nonbroneenidel kiraalsed tsentrid, mistõttu on võimalik sünteesida enantiomeerselt puhtaid ühendeid.

Asümmeetrilises sünteesis kasutatakse ka nõ abimolekule, mille kaudu on võimalik sünteesida enantiomeerselt puhtaid ühendeid. Viimased eraldatakse hiljem produktist, mistõttu neid on võimalik teiskordsesse kasutusse võtta.

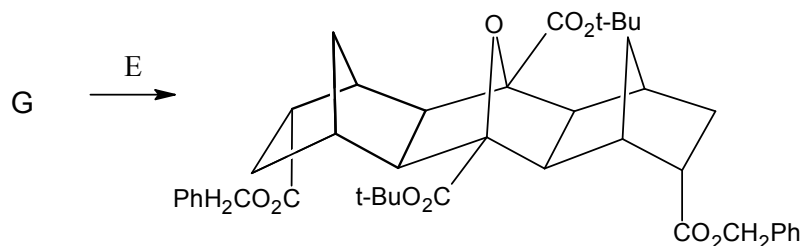
В синтезе одной из таких вспомогательных молекул, исходным веществом является (S)-Валин – встречающаяся в природе хиральная аминокислота.



(S)-Валин восстанавливают до соединения **A**, при реакции которого с 1,1-диэтилкарбонат, образуется оптически чистое, циклическое карбонильное соединение **B**, у которого один хиральный центр. Соединение **B** является вспомогательной молекулой, с помощью которой получается энантиочистый конечный продукт. К нему добавляется первое исходное вещество интересующего нас соединения **C**.



Соединение **C** вступает в реакцию Дильдс-Альдера, в результате которой образуется только один, стерически наименее напряженный стереоизомер **D**. Удаление вспомогательной молекулы проводят с помощью литий фенолметанолята и получают соединение **E**. Соединение **E** реагирует по реакции [2+2] циклоприсоединения и получается **F**. При окислении **F** с помощью mCPBA (мета-хлоропербензойной кислоты) получают циклический, менее напряженный эпиксид. При нагревании полученного вещества **G** в закрытой трубе, в избытке **E** вновь происходит [2+2] циклоприсоединение и образуется желаемый продукт, с помощью которого далее получают хиральные аминокислоты.



3. В реакции твёрдого простого вещества **X** с газообразным простым веществом **Y** получают в качестве основного продукта **A1** (47,5%) и **A2** (содержание **X** по массе 31,1%). В реакции **X** с другим газообразным простым веществом **Z** образуется вещество **B1**, обладающее резким запахом (содержание **X** 50,1%). В реакции с третьим газообразным простым веществом **W** вещество **X** дает в качестве основного продукта

малореакционное вещество **C** (**X** содержится 22,0%).

**B1** может вдобавок реагировать с газом **Z**, давая вещество **B2**. При реакции **A2** и **B2** вновь получается **B1**, а так же вещество **D**. (Одним из продуктов гидролиза **D** вновь является **B1**). **B1** может реагировать с **Y** и давать бесцветную жидкость **E**.

Бесцветный газ **F** содержащий простое вещество **W** в качестве элемента, реагируя с **W** дает вещество **G**. При гидролизе вещества **F** получают **B1** и **H** (бинарное производное вещества **W**, содержащее водород).

- Опознайте простые вещества **X**, **Y**, **Z** и **W** и вещество **A1**.
  - Напишите графические молекулярные формулы **A2**, **B1**, **B2**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G** и **H**.
  - В каком из данных веществ, угол между связями меньше; **A2** или **B1**? Обоснуйте.
  - В каком агрегатном состоянии при комнатной температуре вещество **C**? Обоснуйте.
4. Энзим **E** с молекулярной массой 50 кДа катализирует превращения субстрата **S** в продукт **P**. В таблице приведена зависимость скорости катализируемой энзимом реакции от концентрации субстрата, если концентрация каталитически активного энзима в растворе равна  $10^{-7}$  г/мл.

Концентрация субстрата ( M)*	Скорость реакции v (нМ/мин)*
0,1	11,8
0,5	54,5
1	100,0
5	300,0
10	400,0
50	545,5
100	571,4
500	594,1
1 000	597,0
5 000	599,4
10 000	599,7

\*1 нМ =  $10^{-9}$  М, 1  $\mu$ М =  $10^{-6}$  М.

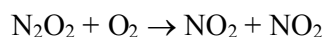
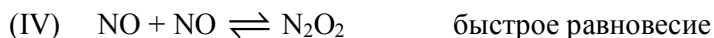
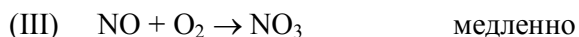
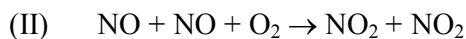
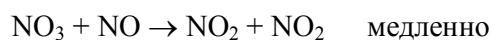
- Высчитайте концентрацию каталитически активного энзима.
- По приведенным в таблице данным найдите  $K_M$  субстрата (с размерностью  $\mu$ М) и  $V_{max}$  (с размерностью нМ/мин).
- Какова скорость реакции при концентрации субстрата 25  $\mu$ М?
- Сколько микромолей субстрата может конвертировать 1 мг энзима за 1 минуту, если энзим насыщен субстратом?
- Сколько молекул субстрата сможет конвертировать 1 молекула энзима в данных условиях за 1 секунду?

Конкурирующий с субстратом **S** ингибитор **I** образует с энзимом комплекс **EI**, чья константа диссоциации  $K_i = 10^{-8}$ . Смешали 4  $\mu\text{L}$  10 nM раствора энзима и 36 L 50 nM раствора ингибитора.

- f) Сколько процентов энзима находится в **EI** комплексе?  
Энзим **E** необратимо окисляется находящимся в растворе кислородом, теряя каталитическую активность. Ингибитор **I** реагирует только с неокисленной формой энзима. Для того, чтобы определить количество находящаяся в растворе активного энзима, смешали вместе равные объемы 40 nM раствора энзима и 40 nM растворов ингибитора. С помощью спектроскопии выяснили, что 15,5% ингибитора образовало с энзимом комплекс.
- g) Рассчитайте равновесные концентрации находящихся в растворе компонентов. Сколько процентов энзима каталитически активно?
- h) Сколько процентов ингибитора было бы связано с энзимом, если бы весь энзим был каталитически активен?
5. Зевс нашёл свой термос (1 л и 298 K), куда миллион лет назад он положил ровно 1 g радиоактивного  $^{40}\text{K}$  ( $M = 39,964 \text{ g mol}^{-1}$ ) в инертной атмосфере аргона под давлением ровно  $1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ . Своим манометром он нашёл, что новое давление составляет 100003.574 Pa.
- a) Напишите реакцию распада. Найдите сколько (моль)  $^{40}\text{Ag}$  образовалось.  
Зевс очень удивился, когда после растворения пробы в воде, он стал дуть в раствор, и образовалось  $1,233 \cdot 10^{-3} \text{ g}$  белого осадка (можете считать, что всё вещество выпало в осадок).
- b) Напишите уравнения всех произошедших реакций. Найдите сколько г  $^{40}\text{K}$  содержалось в пробе непосредственно перед растворением.  
При образовании планеты Юпитера Зевс сделал ещё один термос с чистым  $^{40}\text{K}$ .
- c) Сколько лет планете Юпитер если отношения  $^{40}\text{K}$  и  $^{40}\text{Ag}$  в термосе (по количеству) 1:1?
6. Исследовали реакцию  $2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{NO}_2(\text{g})$ . Если увеличить начальную коонцентрацию **NO** в 2 раза, то скорость реакции возрастает в 4 раза. Если же увеличить концентрацию обоих исходных веществ в 2 раза, то скорость реакции возрастает в 8 раз.
- a) Определите порядок реакции по **NO** и **O<sub>2</sub>**, а также общий порядок реакции.
- b) Составьте кинетическое уравнение реакции.

c) Выразите скорости образования/расходования участвующих в реакции веществ через скорость самой реакции.

d) Для этой реакции предложены следующие механизмы:



Найдётся ли среди них такой механизм, который отвечал бы экспериментально установленному кинетическому уравнению? Если да, то выведите из механизма кинетическое уравнение, и покажите, чему равняется суммарная константа реакции. Если механизм не подходит, то объясните почему.

7. Siirdemetallide hüdroksiidid on reeglina vees vähelahustuvad, ning seetõttu sadenevad siirdemetallideioonid aluselises keskkonnas lahusest välja. Siirdemetallide soolad on tänu sellele tihtipeale lahustuvad ainult happelises keskkonnas, ning näiteks lisatakse  $\text{FeCl}_3$  lahusele tavaliselt soolhapet, et vältida  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  teket. Siirdemetallide hüdroksiide, näiteks,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  ja  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , kasutatakse reoveepuhastuses vees leiduvate kolloidide välja sadestamiseks.

a) В каком промежутке значений pH происходит осаждение гидроксида хрома III, если начальная концентрация катиона в растворе равна 0,01 моль/л, а осаждение считается завершенным, если в растворе остается менее 0,1% от начального количества катиона?  $\text{PP}[\text{Cr}(\text{OH})_3]=6,3 \cdot 10^{-31}$

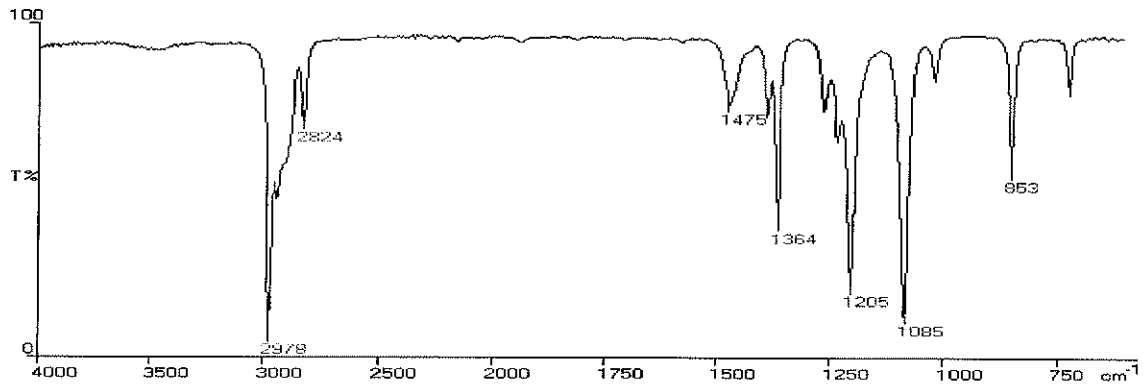
b) В каком промежутке значений pH происходит осаждение гидроксида циркония IV, если начальная концентрация катиона в растворе равна 0,01 моль/л, а осаждение считается завершенным, если в растворе остается менее 0,1% от начального количества катиона?  $\text{PP}[\text{Zr}(\text{OH})_4]=1,1 \cdot 10^{-54}$

c) Можно ли поэтапно разделить путем осаждения ионы хрома от ионов циркония? Обоснуйте ответ.

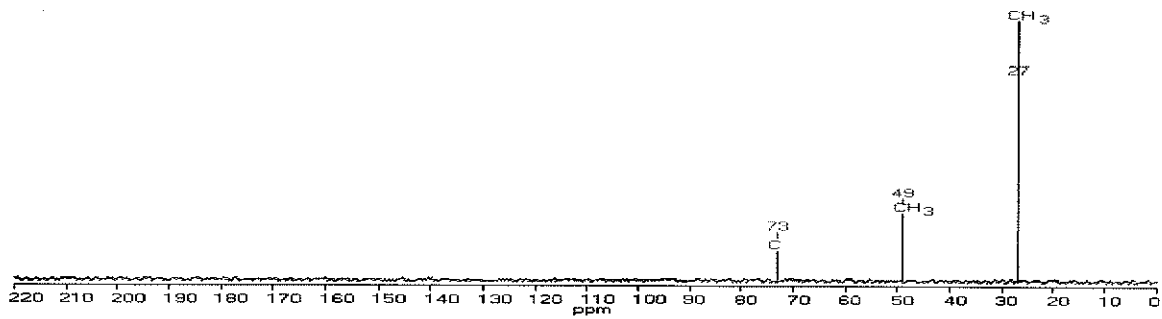
d) Для данных гидроксидов рассчитайте максимальную растворимость (г/на 100 г воды), предполагая, что плотность насыщенного раствора равна 1 г/см<sup>3</sup>.

Kirjutage ühendi struktuurvalem, kasutades allpool toodud spektroskoopia andmeid (molekulis ei esine N, S, Hal aatomeid).

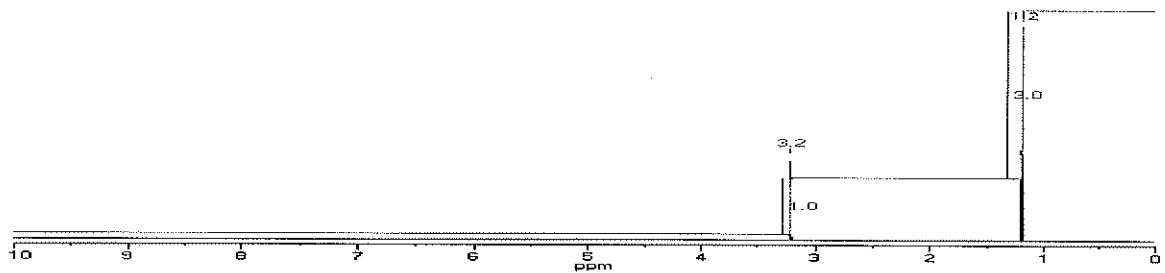
IR



<sup>13</sup>C NMR



<sup>1</sup>H NMR



MS

