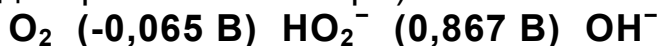


ЗАДАЧИ ОТБОРОЧНЫХ СОРЕВНОВАНИЙ

7 апреля 2005, Тарту

1. В щелочной среде при ступенчатом восстановлении кислорода образуются не H_2O_2 и H_2O , как в кислой среде, а соответственно ионы HO_2^- и OH^- . Стандартные потенциалы полуреакций восстановления кислорода в щелочной среде ($\text{pH} = 14$) описывает следующая схема (диаграмма Латимера):



a) Составьте диаграмму Фроста, соответствующую соединениям кислорода в случае щелочной среды (для точек диаграмм укажите соответствующие численные значения).

b) Рассчитайте стандартный потенциал $E^\circ(\text{O}_2/2\text{OH}^-)$ полуреакции для перехода $\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^-$ в щелочной среде.

c) Является ли реакция диспропорционирования ионов HO_2^- в щелочной среде самопроизвольной (спонтанной)? Ответ обоснуйте.

d) В какой среде O_2 является более сильным окислителем: в кислой или щелочной (в кислой среде для перехода $\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ для полуреакции значение $E^\circ = 1,23 \text{ В}$)? Ответ обоснуйте.

e) Рассчитайте значение E при $\text{pH} = 7$ для полуреакции $\text{O}_2 + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ (т.е., если $[\text{H}^+] = 10^{-7} \text{ М}$). Концентрации других веществ, температура и давление отвечает стандартным условиям, $(\text{RT}/\text{F}) \cdot 2,30 = 0,0592 \text{ В}$.

2. Охарактеризуйте (нарисуйте) объемную структуру следующих молекул, обоснуйте с помощью модели VSEPR: **a)** SF_4 , **b)** ClF_3 , **c)** IF_5 .

3. При анаэробном гликолизе в последней реакции восстанавливают пируват (2-оксипропанат) до лактата (2-гидроксипропаната), восстановителем служит NADH , который окисляется до NAD^+ .

a) Напишите уравнение данной реакции.

b) Почему в биохимии кислоты называют в основном по соответствующему аниону (например лактат, а не молочная кислота)?

c) Сколько электронов получает пируват в ходе данной реакции?

Катализатором данной реакции является фермент лактат-дегидрогеназа (LDH). Много LDH содержится в клетках, в которых происходит анаэробный гликолиз, например в мышцах. Повышенный уровень данного фермента в крови указывает на повреждение мышечных тканей; его содержание определяют, например, при диагностике инфаркта сердечной мышцы; его нормальный уровень в крови взрослого человека равен 480 U/литр

Константа Михаэлиса данного фермента относительно NADH равна $3,5 \cdot 10^{-7} \text{ М}$ и относительно пирувата $4,0 \cdot 10^{-5} \text{ мМ}$. Активность фермента измеряют в условиях, когда фермент насыщен обоими субстратами. Измеряют уменьшение поглощения света молекулами NADH при длине волны 340 нм:

$\epsilon_{\lambda=340\text{nm}}(\text{NADH})=6220 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, $\epsilon_{\lambda=340\text{nm}}(\text{NAD}^+)\sim 0 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$. Для измерения используют кювету с оптической длиной пробега света 1 см; объем реакционной смеси во всех опытах равен 2,0 мл.

d) Какой концентрации NADH нужно взять, чтобы поглощение было бы $A=0,5$ (это приблизительно верхний предел действия закона Бера и поэтому является оптимальным для начала опыта). Так как имеем дело с перенасыщающим количеством, округлим результат до одной значащей цифры для упрощения дальнейших расчетов.

e) Чему равна приемлемая начальная концентрация пирувата с учетом, что:

1) [пируват] должна быть 10 раз больше соответствующей K_m , также и после реакции всего NADH

2) Слишком высокая концентрация пирувата может ингибировать LDH (Для дальнейших расчетов округлите и это значение до одной значащей цифры).

f) В кювету помещают 0,500 мл исследуемой плазмы крови. Сколько нужно прибавить 10,0 мМ раствора пирувата (в фосфатном буфере), 1,0 мМ раствора NADH (в фосфатном буфере) и сколько чистого фосфатного буфера нужно прибавить, чтобы получить реакционную смесь объемом 2,0 мл?

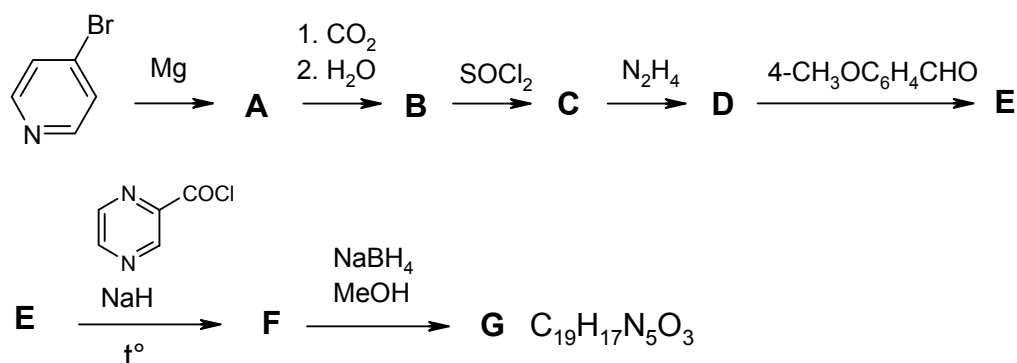
g) После смешивания реакционной смеси поглощение A стало уменьшаться на 0,035 единиц/в секунду. Чему равняется изменение концентрации субстратов в секунду?

h) Чему равнялось количество энзима в единицах активности U ($\mu\text{моль/мин}$) в данной пробе плазмы крови?

i) Чему равна концентрация энзима в плазме крови ($U/\text{литр}$), в пределах нормы или выше?

4. Несмотря на то, что поиск новых и эффективных лекарств продолжается постоянно, за последние 40 лет на фармацевтическом рынке не появилось ни одного нового медикамента для лечения туберкулеза. Недавно индийские ученые синтезировали целый ряд биологически активных веществ, у которых есть перспективы оказаться этим искомым соединением.

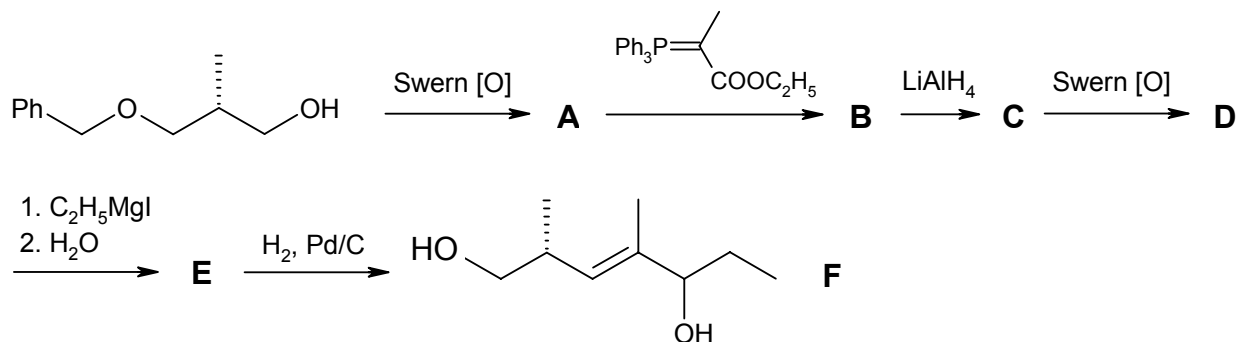
Синтез начинается с 4-бромопиридина. Известно, что в ИК спектре вещества **E** содержатся поглощения при $\sim 3300 \text{ ja } \sim 1650 \text{ cm}^{-1}$.



1. Определите структурные формулы веществ **A-G**
2. Идентифицируйте поглощения в ИК спектре вещества **E**.
3. Напишите механизм образования соединения **F**.
4. Какое вещество образуется при нагревании соединения **F** в кислой водной среде?

5.

A. Дана следующая схема:



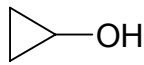
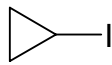
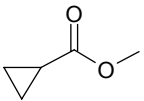
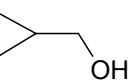
a) Определите структурные формулы соединений **A-E**.

Также известно, что для получения соединений **B** и **D** используют так называемое окисление по Сверну ($(\text{COCl})_2$, DMSO, Et_3N) – очень удобный и эффективный метод. На самом деле для решения задачи даже не надо знать, что это такое в действительности.

b) Какие продукты возникают при озонировании вещества **E** и последующей обработке в восстановительной среде. (например, в присутствии Me_2S)?

B. Определите реагенты и условия, чтобы в одну стадию синтезировать нижеприведенные вещества из соответствующих исходных веществ.

Исходное вещество	Продукт

6.

a) В эксперименте по изучению реакции нулевого порядка разложения аммиака на вольфрамовом катализаторе в течение 16 минут концентрация аммиака уменьшилась с 1,000 М до 0,600 М.

i) Рассчитайте время, за которое произойдет полное разложение аммиака.

ii) Рассчитайте константу скорости распада.

b) Изомеризация метилизонитрила в ацетонитрил – реакция первого порядка. Константа скорости реакции при некоторой температуре равна $5.0 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$. Рассчитайте, какая часть (в %) метилизонитрила изомеризуется в течение 2 часов.

c) Реакция разложения $2\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ имеет 2-ой порядок, Константа скорости $k = 1.66 \text{ (бар} \cdot \text{с)}^{-1}$ при 650°C и при $550^\circ\text{C} - 0.037 \text{ (бар} \cdot \text{с)}^{-1}$.

i) Рассчитайте энергию активации разложения диоксида азота.

ii) Рассчитайте давление в закрытом контейнере через 1 минуту, если начальное давление NO_2 равно 600 мм Hg и температура 600°C .

Энергию активации рассчитывают с помощи формулы:

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

7.

Нужно сжать 3,2 г кислорода (как идеальный газ) при давлении 1 бар и температуре 25°C до объема, в два раза меньшего первоначального объема. Рассчитать работу, которую необходимо затратить на сжатие, если процесс является :

a) обратимым и изотермическим
или

b) обратимым и адиабатическим.

Чему равна температура газа в конце процесса **a)** и процесса **b)**?

Для кислорода отношение теплоемкостей равно $\gamma = \frac{c_p}{c_v} = \frac{7}{5}$