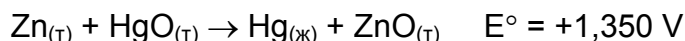


Задачи отборочных соревнований

6 апреля 2001 г., Тарту

1. В цинково-ртутном элементе протекает следующая суммарная реакция:

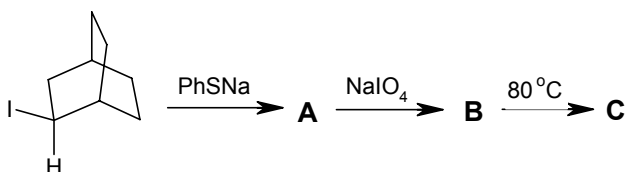


- Найти изменение стандартной свободной энергии для данной реакции.
- Найти константу равновесия для данной реакции.
- Изменение стандартной свободной энергии соответствует максимальной получаемой от источника тока электроэнергии. Если в источнике тока вступает в реакцию 1,00 г HgO, чему равна в этом случае максимальная получаемая от источника тока величина электроэнергии?
- Если в источнике тока содержится 3,50 г HgO, то как долго от него можно потреблять ток силой 10 мА?

2. При радиоактивном распаде ядер могут образовываться новые нестабильные изотопы, которые также могут распадаться. Конечным продуктом распада ^{238}U после нескольких α - и β -распадов является стабильный изотоп ^{206}Pb .

- Сколько α - и сколько β -распадов в этом ряду радиоактивных распадов?
- При определении возраста окаменелости нашли, что в тонне окаменелости содержится 4,4 г ^{238}U и 1,21 г ^{206}Pb . Определить возраст окаменелости, если период полураспада реакции $^{238}\text{U} \rightarrow ^{206}\text{Pb}$ равен $4,5 \cdot 10^9$ годам и весь изотоп свинца образовался при распаде урана.
- Найти начальную скорость распада ^{238}U (распад в минуту) 1,00 грамма ^{238}U .

3. Соединение **C** можно синтезировать следующим образом:

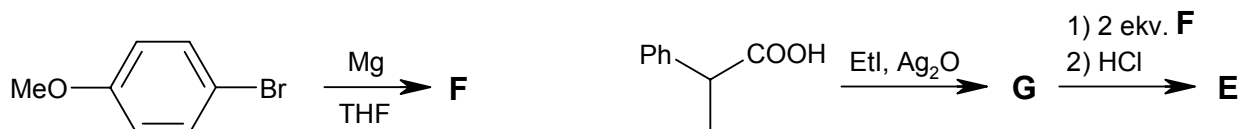


При этом молярная масса соединения **B** на 7.33% больше молярной массы соединения **A**. На этапе **B**—**C** (*син*-элиминирование) одним из продуктов является и соединение **D**, которое содержит 25.41% серы. Соединение **C** обесцвечивает окраску раствора брома в метаноле и при его окислительном озонлизе получают только циклогексан-1.4-дикарбоновую кислоту. Известно, что в отличие от соединений азота в соединениях серы с аналогичной координацией не происходит инверсии атома серы.

- Определите структурную формулу соединения **A**. По какому механизму идет реакция образования вещества **A**?
- Определите структурные формулы соединений **B**, **C**, **D**. Напишите структурную формулу того изомера циклогексан-1.4-дикарбоновой кислоты, который образуется при озонлизе соединения **C** (в конформации кресла).
- В структурной формуле соединения **B** укажите те группы или атомы, которые элиминированы при образовании вещества **C**.
- Определите хиральные атомы соединения **B**.
- Изобразите структурные формулы всех стереоизомеров соединения **B** и укажите те, которые образовались в данной реакции.
- Изобразите структурные формулы основных продуктов, которые образуются при реакции соединения **C** с разбавленным раствором брома в метаноле. Напишите механизм их образования.

4. Соединение **X** имеет следующую структуру:

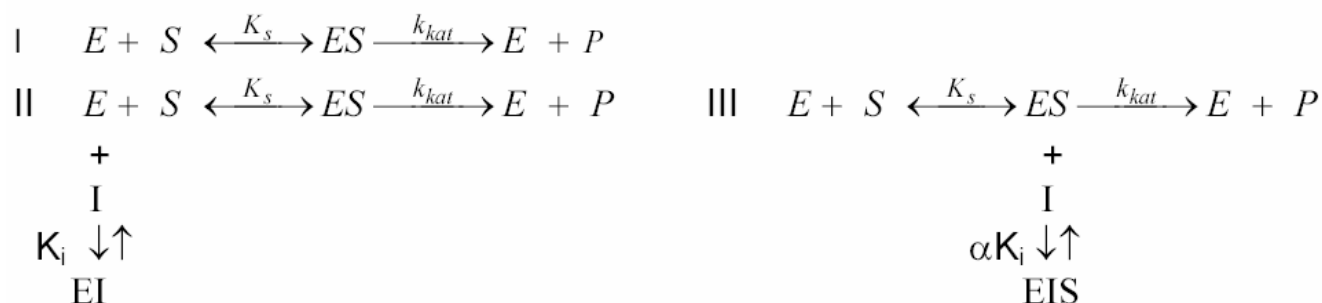
Соединение **X** реагирует с толуолом в присутствии AlCl_3 , образуя в основном соединение **A** $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}$. В аналогичной реакции с избытком анизола образуется смесь стереоизомеров, которую будем рассматривать как вещество **B**. Элементный анализ этого продукта дал следующие результаты: 83.6% C, 6.71% H, 9.68% O. При озоноллизе вещества **B** (при -78°C) и последующем гидролизе образуются соединения **C** $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ и **D** $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2$. Известно, что вещество **B** – изомер соединения **E**, при чем их ^1H ЯМР спектры практически одинаковые: 1.71, синглет, (3H); 3.73, синглет, (6H); 6.77-7.42, мультиплет, (13H). Соединение **E** можно синтезировать следующим образом:



Считаем, что все реакции с фенильными кольцами идут в пара-положение.

- Определите структурную формулу соединения **A**.
- Какой продукт может теоретически образоваться при реакции соединения **X** с анизолом? (аналогично с реакцией между соединением **X** и толуолом).
- Определите структурные формулы соединений **B** (оба стереоизомера), **C**, **D**, **E**, **F**, **G**.
- Идентифицируйте сигналы в спектре ^1H ЯМР соединения **E**.
- Объясните образование вещества **B** из соединения **X** и образование вещества **E** из **G**, написав схемы всех промежуточных этапов.

5. Связывание энзима (E) и субстрата (S) происходит по следующим трем (I, II, III) схемам:



На процессы, которые протекают в соответствии со схемами II и III, влияют разные типы ингибирования. I – ингибитор. K_s , K_i и αK_i – константы диссоциации соответственно комплексов ES, EI и EIS.

- Выведите выражения уравнения скорости образования продукта P в соответствии со схемами I, II и III. Для вывода уравнения используйте константы диссоциации соответствующих комплексов.
- Графически изобразите, как будут выглядеть кривые связывания (зависимость скорости от концентрации субстрата) и укажите, где находятся на этих графиках K_M и V_{\max} **i**) для схем I и II (первый график); **ii**) для схем I и III (второй график).
- К какому типу ингибитора относятся ингибиторы в схемах II и III? На какие параметры (K_M ; V_{\max}) влияют ингибиторы во II и III схемах?
- Для I схемы (неингибированной) рассчитать **i**) При какой концентрации субстрата скорость составит 70,0% от максимальной скорости? **ii**) Найти значение K_M при концентрации субстрата 10 мМ и максимальной скорости 0,1 мМ/мин. Скорость образования продукта P при данной концентрации субстрата составляет $5 \cdot 10^{-2}$ мМ/мин.

6. При анализе нового полипептида **S** на масс-спектрометре нашли, что его молекулярная масса равна 1750,8 Da. Полный кислотный гидролиз этого полипептида (6M HCl, 105°C, 36 часов) дал гидролизат, в котором обнаружили в равных количествах: *Asp, Cys, Leu, Lys, Met, Trp, Val*. Обработка полипептида **S** реагентом Эдмана (фенилизотиоцианат, PITC), а также карбоксипептидазой не дала положительного результата.

При мягком кислотном гидролизе полипептида **S** (разб. HCl) в качестве основного продукта образовался гептапептид **T**. Обработка гептапептида **T** реагентом Сэнгера (2,4-динитрофторобензол, DNP) с последующим полным гидролизом дает DNP-*Leu* и ϵ -DNP-*Lys* в равных количествах.

Обработка полипептида **S** химотрипсином дает гептапептид **U**, который после обработки по Сэнгеру и последующего полного гидролиза дает ди-DNP-*Lys*. Мягкий кислотный гидролиз **U** дает трипептид **V** и тетрапептид **W**.

Обработка полипептида **S** трипсином дает гептапептид **X**, который после обработки по Сэнгеру и последующего полного гидролиза дает DNP-*Val* и ϵ -DNP-*Lys*. Мягкий гидролиз **X** дает трипептид **Y** и тетрапептид. При обработке **Y** бромцианом выделяется аспарагиновая кислота.

- Используя полученные данные определите и напишите аминокислотную последовательность полипептида **S** и промежуточных фрагментов **T, U, V, W, X, Y**.
- Определите заряд гептапептида **T** при pH 1, 3, 5, 9, 10, 13. К какому электроду будет двигаться молекула в электрическом поле при этих pH? (Оформите в виде таблицы).
- Определите изоэлектрическую точку гептапептида **T**.
- Сколько моль щелочи требуется для титрования полностью протонированного пептида **T**?

аминокислота	pK ₁	pK ₂	pK ₃	M _r г/моль
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

7. Волновая функция электрона в одномерном жестком ящике:

$$\Psi = C \cdot \sin\left(\frac{n \cdot \pi \cdot x}{L}\right)$$

- Нормируйте волновую функцию основного состояния электрона.
- Используя полученную в предыдущем пункте нормированную функцию, оцените вероятность (Т) нахождения электрона по середине одномерного жесткого ящика на отрезке $\Delta x = 0,01 L$.
- Сравните результат полученный в предыдущем пункте с результатом, полученным согласно законам классической механики.