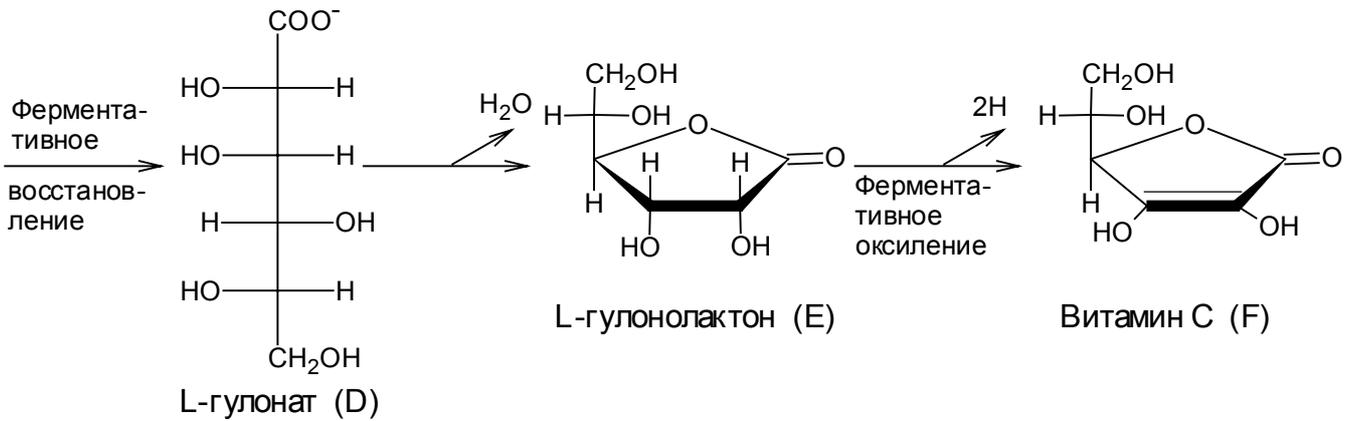
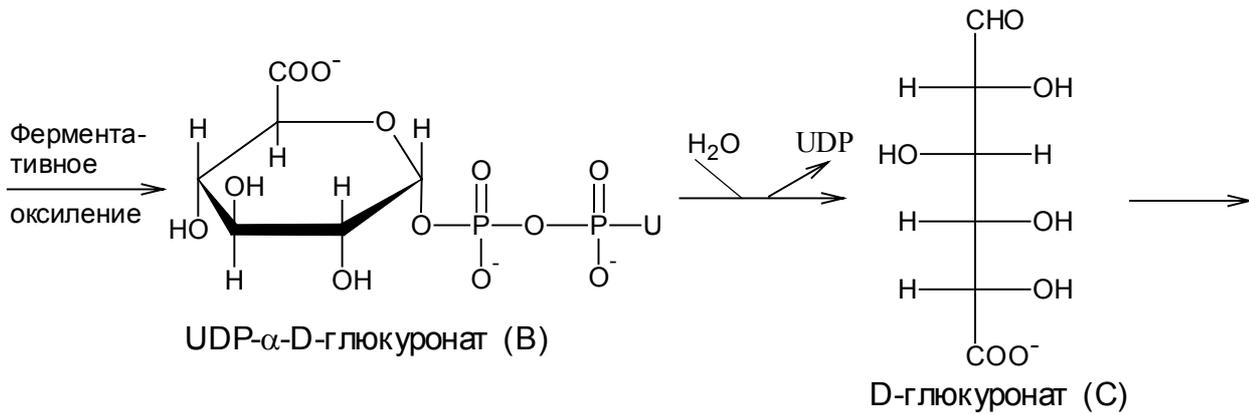
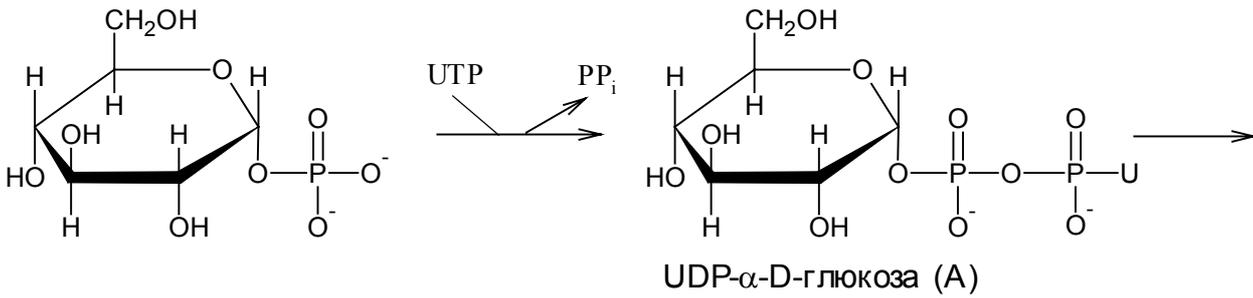


РАЗДЕЛ IV. НАУКИ О ЖИВОМ

Задача I (авторы Головки Ю. и Гладилин А.К.)

1.



(5 баллов)

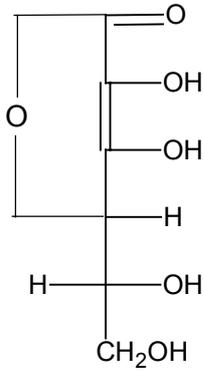
2.



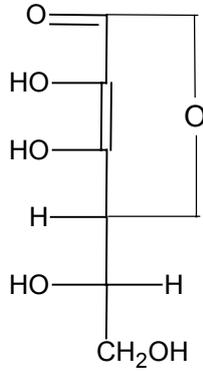
(1 балл)

3. В молекуле вещества F присутствует два асимметрических центра, следовательно всего существует 4 стереоизомера (1 балл).

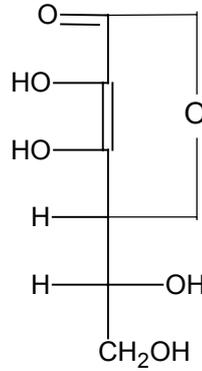
4.



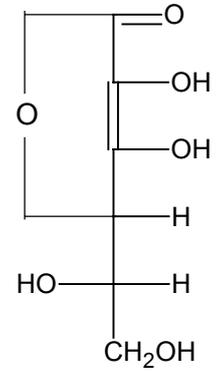
D-аскорбиновая кислота



L-аскорбиновая кислота



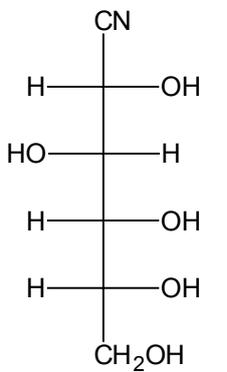
D-изоаскорбиновая кислота



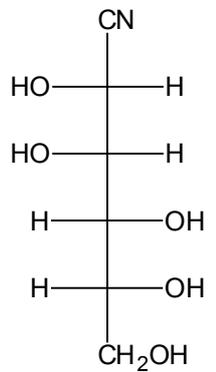
L-изоаскорбиновая кислота

(3 балла)

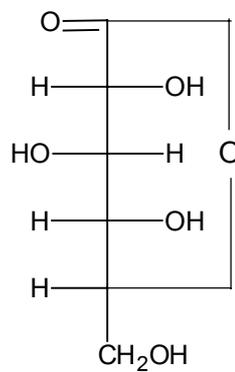
5.



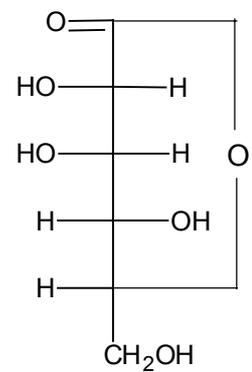
Циангидрин D-глюкозы (H)



Циангидрин D-маннозы (I)



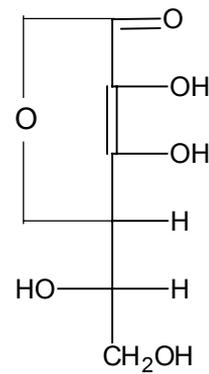
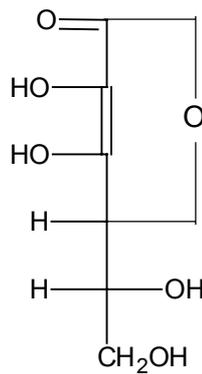
D-глюконолактон (K)



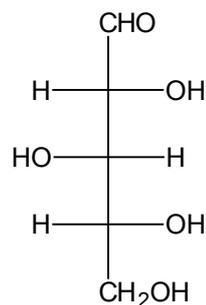
D-маннонолактон (J)

(2 балла)

6. (2 балла)



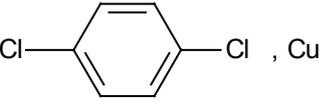
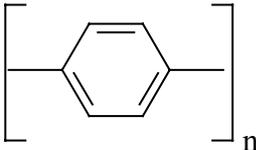
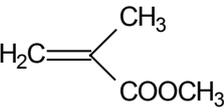
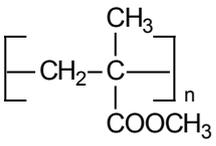
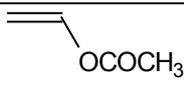
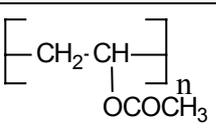
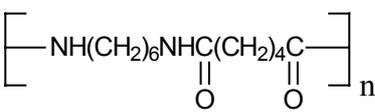
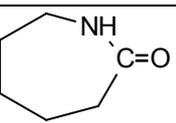
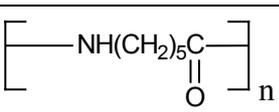
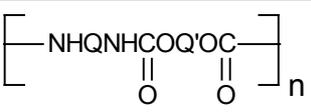
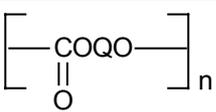
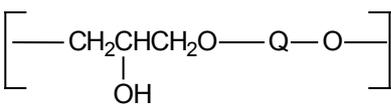
7. (1 балл)



D-ксилоза

Задача 2 (автор Язев О.В.)

1.

	Исходные вещества	Полимер	Название полимера	Тип процесса
1	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	$\left[\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \right]_n$	полиэтилен	1
2	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$	$\left[\text{—CF}_2\text{—CF}_2\text{—} \right]_n$	тефлон политетрафторэтилен	1
3	$\text{CH}_2=\text{O}$	$\left[\text{—CH}_2\text{—O—} \right]_n$	полиформальдегид полиоксиметилен	1
4	 , Cu		полифенилен	2
5			Полиметилметакрилат, ПМАК оргстекло	1
6			поливинилацетат ПВА	1
7	$\text{H}_2\text{N—(CH}_2\text{)}_6\text{—NH}_2$, $\text{HOOC—(CH}_2\text{)}_4\text{—COOH}$		Полиамид-6,6	2
8			полиамид-6	2
9	O=C=N—Q—N=C=O , HO—Q'—OH		Полиуретаны	2
10	HO—Q—OH , COCl_2		Поликарбонатные пластики	2
11	HO—Q—OH , 		Эпоксидные смолы	2

(1 – полимеризация, 2 - поликонденсация)

(6 баллов: по 0,2 балла за правильный ответ)

$$2. K = \frac{C(Z) \cdot C(A)}{C(X) \cdot C(Y)} \quad (1 \text{ балл})$$

3. Нетрудно видеть, что в линейной поликонденсации цепь любого n -мера также имеет на концах две и только две функциональные группы. Тогда, если $n_0 = 2(C_0(X) + C_0(Y))$ – исходное количество молекул мономеров, то количество цепей n -меров в какой-либо момент времени равно $n = 2(C(X) + C(Y)) = (1-q)n_0$. Таким образом $P_n = n_0/n = 1/(1-q)$. (1 балл)

4. а) Из полученной формулы видно, что при $q \rightarrow 1$, $P_n \rightarrow \infty$. б) Однако это не совсем верно. Величина степени полимеризации ограничена сверху исходным количеством молекул мономеров. в) В принципе, при полном превращении функциональных групп в реакционной смеси будут содержаться только циклические n -меры. (3 балла: по баллу за пункт)

5.

$$C_0(A)/C_0(B) = r > 1,$$

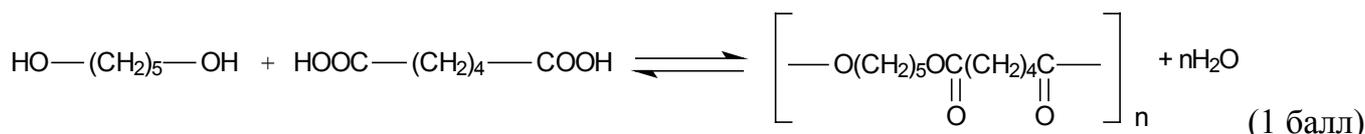
$$n_0 = 2(C_0(X) + C_0(Y)) = (1+r)C_0(Y),$$

$$n = (1-q)C_0(Y) + (r-1)C_0(Y) + (1-q)C_0(Y) = (1-2q+r)C_0(Y),$$

$$P_n = \frac{n_0}{n} = \frac{1+r}{1-2q+r}.$$

При $q = 1$, $P_n = \frac{1+r}{r-1}$. (1,5 балла: 1 балл + 0,5 балла)

6.



7. В общем случае константа равновесия имеет вид

$$K = \frac{C(Z) \cdot C(A)}{C(X) \cdot C(Y)} = \frac{qC_0(Y) \cdot C(A)}{(1-q)C_0(Y) \cdot (r-q)C_0(Y)} = \frac{qC(A)}{(1-q)(r-q)C_0(Y)}.$$

Решив это уравнение относительно q , получаем:

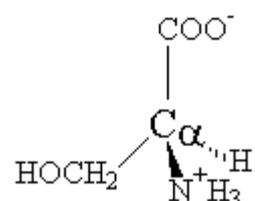
$$q = \frac{(1+r)KC_0(Y) + C(A) \pm \sqrt{(1-r)^2 K^2 C_0^2(Y) + 2(1+r)C(A)KC_0(Y) + C^2(A)}}{2KC_0(Y)}.$$

При подставлении $r = 1$, $C(A) = 0.02$ моль/л, $C(Y) = 2 \cdot 0.05 = 0.1$ моль/л получаем $q = 0.944$ и $q = 1.056$. Из этих ответов смысл имеет только первый.

$$P_n = \frac{1}{1-q} = 17.8. \quad (1,5 \text{ балла})$$

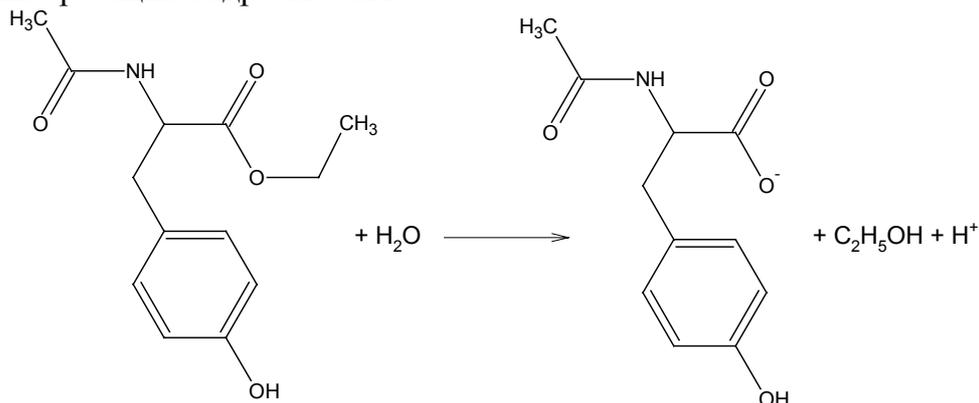
Задача 3 (автор Гладилин А.К.)

1. Поскольку в условии задачи требуется дорисовать структурную формулу аминокислоты из активного центра фермента, это L-изомер.

	<p>Тип конфигурационного изомера (отметьте правильный ответ крестиком)</p> <p><input type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/></p> <p>R S</p>
---	---

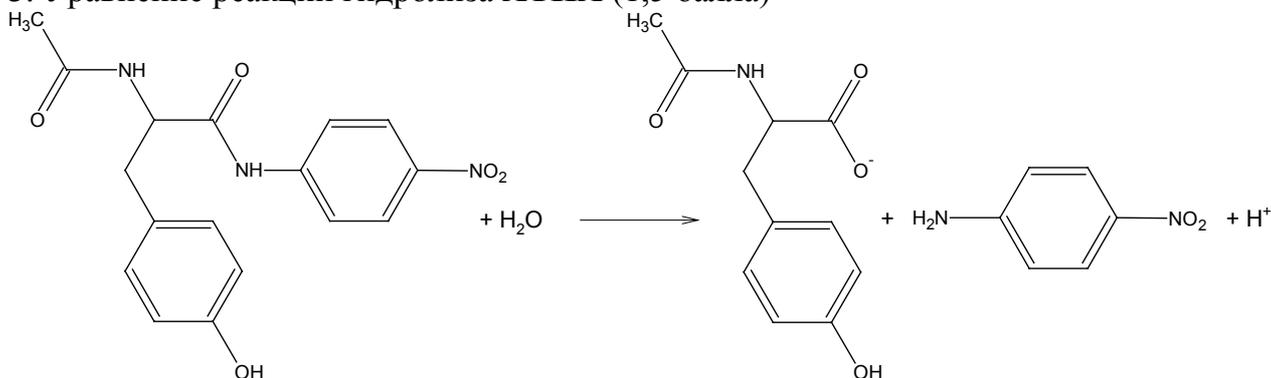
(1 балл)

2. Уравнение реакции гидролиза АТЭЭ



(1,5 балла)

3. Уравнение реакции гидролиза АТНА (1,5 балла)



4. Лимитирующая стадия определяет скорость всего процесса, то есть является самой медленной стадией. Соответственно, константа скорости для данной стадии значительно меньше констант скоростей других стадий.

- $k_2 \gg k_3$ $k_2 > k_3$ $k_2 = k_3$ $k_2 < k_3$ $k_2 \ll k_3$

(1 балл).

5. При гидролизе как АТНА, так и АТЭЭ образуется один и тот же ацилированный фермент, а именно, сложный эфир N-ацетил-L-тирозина и остатка серина активного центра фермента. Поскольку в реакции деацилирования вступает одно и то же соединение, константы скоростей деацилирования равны.

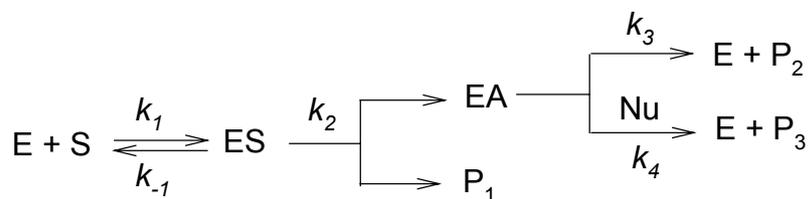
- $k_{3,ATNA} > k_{3,AT\gamma E}$ $k_{3,ATNA} = k_{3,AT\gamma E}$ $k_{3,ATNA} < k_{3,AT\gamma E}$

(2 балла).

6. Получить выражение $k_{кат}$ через k_2 и k_3 можно, осуществив полный вывод выражения для скорости ферментативной реакции в рамках трехстадийной кинетической схемы. Однако то же самое можно сделать на основании гораздо более простых качественных рассуждений. Действительно, пусть $k_2 \ll k_3$. В этом случае $k_{кат}$ равна k_2 (см. условие задачи и ответ на вопрос 4). Следовательно, после применения условия $k_2 \ll k_3$ и пренебрежения величиной k_2 константа k_3 сократилась, а k_2 изначально присутствовала в числителе дроби. Аналогичные рассуждения можно провести и для случая $k_3 \ll k_2$. Обобщая рассуждения для случаев $k_2 \ll k_3$ и $k_3 \ll k_2$, приходим

к симметричному выражению $k_{кат} = \frac{k_2 k_3}{k_2 + k_3}$ (2 балла)

7. Дополнительный нуклеофил, конкурируя с водой на стадии деацилирования фермента, будет приводить к продукту P_3 (в случае изопропанола – к изопропиловому эфиру N-ацетил-L-тирозина). Поскольку количество изопропанола в системе невелико, вклад изопропанола будет выражаться как $k_4[Nu]$. (Обратите внимание: $k_3 = k_3'[H_2O]$).



(2 балла)

8. Как следует из кинетической схемы (п. 7), при добавлении изопропанола появляется новый путь расщепления EA, и соответственно общая скорость расщепления EA возрастает. Однако условие стационарности означает, что концентрация EA постоянна, следовательно, возрастает и скорость его образования. Аналогичные рассуждения справедливы и для ES. В конечном счете добавление в систему изопропанола приводит к увеличению скорости расщепления S, то есть к ускорению ферментативной реакции. Концентрация нуклеофила входит в кинетическую схему, а, следовательно, и в выражение для скорости реакции. То есть, чем выше концентрация изопропанола, тем больше общая скорость расхода субстрата. Однако изопропанол – органический растворитель, который, начиная с некоторой концентрации, будет оказывать денатурирующее воздействие на фермент вплоть до полной его инактивации. Таким образом, при увеличении концентрации изопропанола общая скорость расхода субстрата будет проходить через максимум с последующим снижением до нуля. (2 балла)