МОН, LVIII НАЦИОНАЛНА ОЛИМПИАДА ПО ХИМИЯ И ОПАЗВАНЕ НА ОКОЛНАТА СРЕДА

Подборно контролно (08 - 09 май 2026 г.)

ТЕОРИЯ

Задача 1. Ензимна кинетика

Ензимните реакции имат важна роля в химията. Кинетичният анализ на тези реакции позволява да се изясни поведението на ензимите. Експерименталните изследвания на ензимната кинетика обикновено се провеждат чрез измерване на началната скорост на образуване на продукта в разтвор, в който ензимът е в много ниска концентрация.

Механизмът на ензимна реакция на субстрати S1 и S2 с ензим E може да се представи със следните уравнения на последователни реакции:

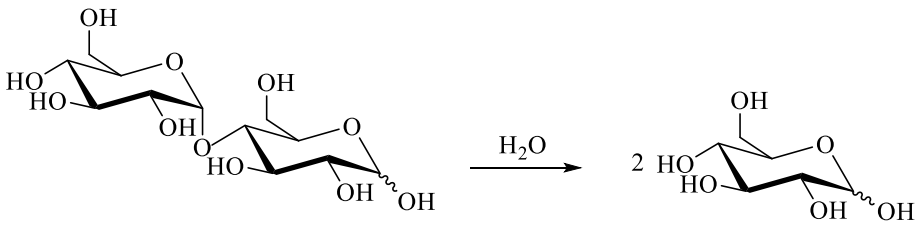
E + S1 ⇌ ES1	K_{S1} - дисоциационна константа на ES1	(1)
E + S2 ⇌ ES2	K_{S2} - дисоциационна константа на ES2	(2)
ES2 + S1 ⇌ ES1S2	K'_{S1} - дисоциационна константа на ES1S2	(3)
ES1 + S2 ⇌ ES1S2	K'_{S2} - дисоциационна константа на ES1S2	(4)
ES1S2 → Продукти	$v = k$[ES1S2] - скорост на реакцията	(5)

Когато скоростната константа k има ниска стойност, равновесията (1) – (4) практически не се повлияват от протичането на реакция (5). Това води до израза (*) за скоростта на ензимната реакция, в който V_{max} е максималната скорост на реакцията, която се достига, когато цялото количество ензим е свързан с S1 и S2.

$$v = \frac{V_{max}}{1 + \frac{K_{S1}}{[S1]} + \frac{K_{S2}}{[S2]} + \frac{K'_{S1}K'_{S2}}{[S1][S2]}} \qquad (*)$$

1. Запишете изрази за дисоциационните константи K_{S1}, K_{S2}, K'_{S1} и K'_{S2} като функция от съответните равновесни концентрации.

По-долу е представено уравнение на ензимна хидролиза на малтоза с ензима α–глюкозидаза, изолиран от дрожди:



(6)

Обикновено концентрацията на субстрата малтоза е в интервала 10^{-4}–10^{-1} mol/dm^3. Водата е разтворител, следователно концентрацията ѝ е практически постоянна.

2. Изчислете молната концентрация (mol/dm^3) на водата.
3. Опростете израза (*) при [S2] → ∞.
4. Опростете израза от **т. 3** при много ниска концентрация на S1 ([S1] → 0) и определете порядъка на реакцията по отношение на S1.
5. Опростете израза от **т. 3** при много висока концентрация на S1 ([S1] → ∞; ензимът е наситен със субстрата S1) и определете порядъка на реакцията по отношение на S1.

Константата K_{S1} е мярка за афинитета на ензима към субстрата S1.

6. Високият афинитет на каква стойност на K_{S1} съответства – ниска или висока? При каква скорост v е изпълнено равенството [S1] = K_{S1}, като използвате израза от **т. 3**?
7. Начертайте зависимостта на v от [S1]. На графиката означете V_{max} и координатите на точката с ордината ½ V_{max}.

Механизмът на Michaelis-Menten за ензимна реакция с един субстрат S, е даден по-долу:

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k_2} E + P \qquad k_1, k_{-1}, \text{ и } k_2 \text{ – скоростни константи}$$

Обратната реакция на втория етап се игнорира и равновесието в първия етап се достига бързо.

8. Като използвате обосновано приближение, изведете диференциалното кинетично уравнение за скоростта на образуване на продукта P. Покажете как началната скорост v на реакцията зависи от началната концентрация на субстрата. Означете константата на Michaelis K_M в получения израз.

Изследвана е кинетиката на ензимна реакция с един субстрат при 285 K, постоянна концентрация на ензима $[E]_0 = 1{,}5\times10^{-9}$ mol/dm^3 и различни концентрации на субстрата. Определена е максималната скорост на реакцията $V_{max} = 3{,}0\times10^{-6}$ mol/(dm^3 s) и константата на Michaelis $K_M = 5{,}0\times10^{-5}$ mol/dm^3.

9. Изчислете скоростната константа k_2.
10. Изчислете началната скорост въз основа на механизма на Michaelis-Menten за концентрация на субстрата $[S]_0 = 1{,}0\times10^{-4}$ mol/dm^3.
11. Изчислете равновесната константа на образуване на ензим-субстратния комплекс ES.

Ензимната реакция може да бъде забавена или блокирана от инхибитор по уравнението:

$$E + I \rightleftharpoons EI \qquad K_I \text{ - дисоциационна константа на EI} \qquad (7)$$

За да се изследва хидролизата в присъствие на ензима α–глюкозидаза, вместо малтоза е използван моделният субстрат *p*-нитрофенил-α–D-глюкопиранозид (PNPG). Освобождаването на продукта (*p*-нитрофенол, жълт цвят) е наблюдавано спектрофотометрично. За измерване на активността на ензима е проведен и експеримент, при който субстратът PNPG се използва в присъствие на малтоза.

12. Кое е вярното твърдение за проведения експеримент?

а) Малтозата не влияе върху скоростта на освобождаване на *p*-нитрофенол;

б) Малтозата действа като конкурентен инхибитор;

в) Малтозата действа като неконкурентен инхибитор.

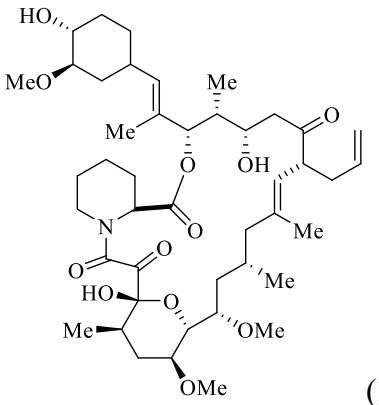
13. Начертайте зависимостите на v от [S] за освобождаването на *p*-нитрофенол в отсъствие и в присъствие на малтоза с [I] = K_I. На графиката означете V_{max} и координатите на точките с ордината ½ V_{max}.

Необходима информация:

$\rho(H_2O)$ = 1000 kg/m^3 (4°C, 1 atm); $M(H_2O)$ = 18 g/mol

α - фактор в уравнението на Michaelis-Menten в присъствие на инхибитор: $\alpha = 1 + \frac{[I]}{K_I}$

<u>Задача 2.</u> Имуносупресор



(**1**)

Съединение (**1**), макролиден имуносупресор, е изолирано от бактерията *Streptomyces tsukubaensis*. За тоталния синтез на (**1**) са разработени няколко синтетични подхода.

На **схеми 1**, **2** и **3** са представени реакционни пътища за получаване на междинни съединения, използвани в един от методите за тотален синтез на (**1**). Всички вещества, означени с букви, са органични и са изолирани.

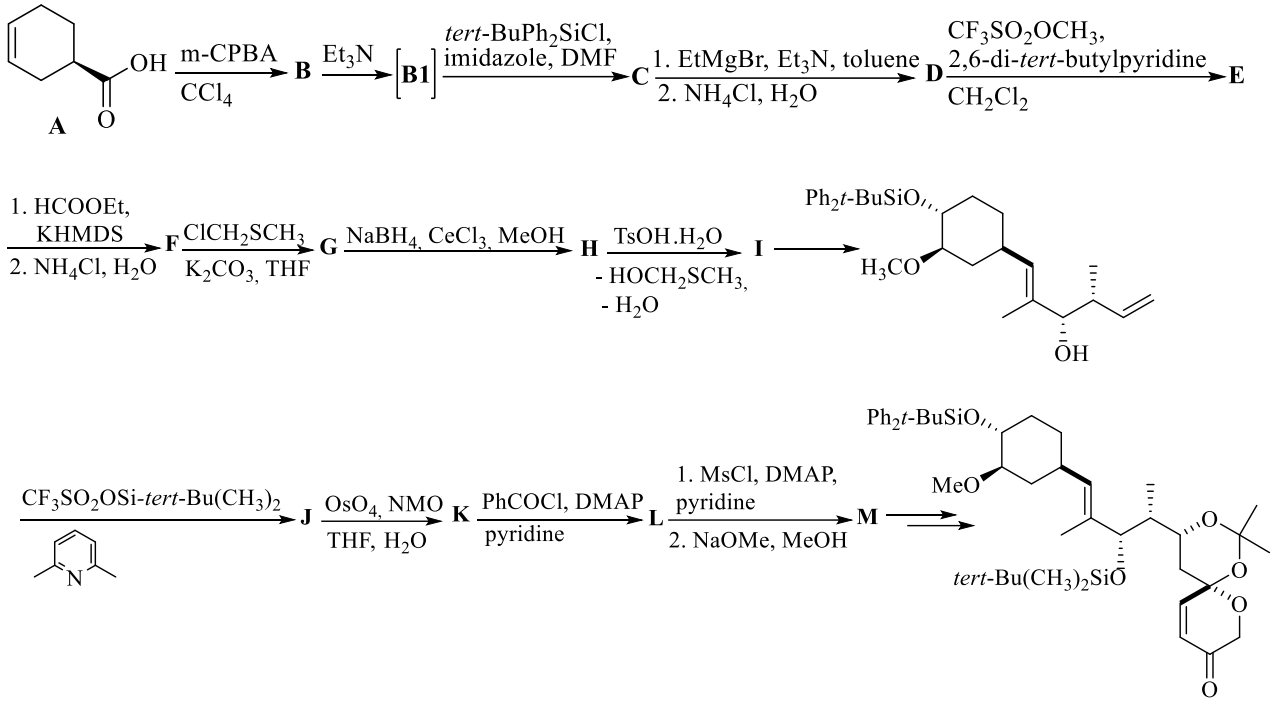


Схема 1

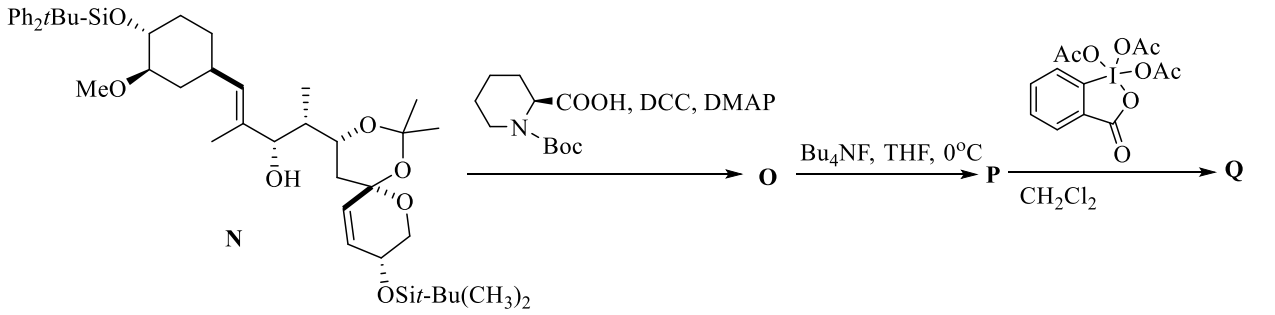
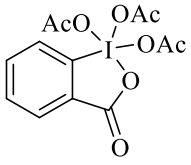


Схема 2

За съединенията и реакциите от **схеми 1** и **2** е известно, че:

- **B** се получава като смес от диастереомери, като преобладава изомерът, получен при взаимодействие на *m*-CPBA с **A** от по-малко запречената страна. В прехода **B** → **C** участва само преобладаващият изомер.
- **B1** е междинно съединение, получено от **B** чрез вътрешномолекулна реакция.
- Et_3N, съразтворител в прехода **C** → **D**, намалява реактивоспособността на Гриняровия реактив, предотвратявайки по-нататъшна реакция с получения кетон.

- В прехода **F** → **G** алдехидът се изомеризира в съответния енол.
- $NaBH_4/CeCl_3$ редуцира α,β-ненаситени кетони до алилови алкохоли.
- **I** се получава като смес от диастереомери. След хроматографско разделяне, следващата реакция се провежда само с единия стереоизомер.
- **K** се получава като смес от диастереомери, като преобладава изомерът, получен при взаимодействие на OsO_4 с **J** от по-малко запречената му страна.
- В прехода **K** → **L** участва главно първичната хидроксилна група.
- *трет*-бутилдиметилсилиловата (TBS) защита на хидроксилна група е стабилна спрямо редуциращи и окислителни агенти. Може да се свали селективно в меки условия с Bu_4NF без да се засяга *трет*-бутилдифенилсилиловата (TBDPS) група.
-  (Dess-Martin Periodinane) е реагент, използван за окисление в меки условия на алкохоли до алдехиди или кетони.

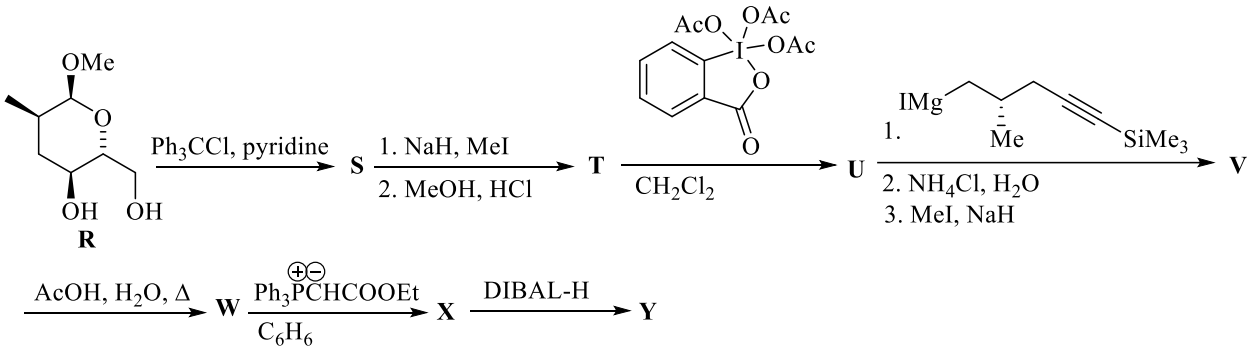


Схема 3

За съединенията и реакциите от **схема 3** е известно, че:

- В прехода **R** → **S** се осъществява защита на първичната хидроксилна група. Тритилната (Ph_3C-) защита се сваля в кисела среда.
- В продукта **V** (главен стереоизомер) конфигурацията на новосъздадения стереоцентър е еднаква с конфигурацията на стереоцентъра в Гриняровия реактив.
- Преходът **X** → **Y** се извършва с излишък от DIBAL-H.

Съкращения:

m-CPBA – *m*-хлоропербензоена киселина

KHMDS – $KN(Si(CH_3)_3)_2$ – калиев бис(триметилсилил)амид

$TsOH \cdot H_2O$ – 4-толуенсулфонова киселина, монохидрат

NMO – N-метилморфолин-N-оксид;

DMAP – N,N-диметиламинопиридин;

MsCl – CH_3SO_2Cl метансулфонилхлорид

DCC – дициклохексилкарбодиимид;

Boc- – *tert*-butyloxycarbonyl-;

DIBAL-H – диизобутилалуминиев хидрид

1. Напишете структурните формули на съединенията от **B** до **M** от **схема 1**; от **O** до **Q** от **схема 2** и от **S** до **Y** от **схема 3**. Използвайте клиновидни формули, за да означите конфигурацията на съществуващите или новосъздадените стереоцентрове, където е необходимо.
2. Предложете реакционен механизъм за прехода **V** → **W**.

<u>Задача 3.</u> Водород

В съвременната индустрия водород (H_2) често се използва като редуктор или зелено гориво. Реакциите с водород обикновено протичат в присъствие на катализатор (Cu, Ni, Pt и др.), при което в първия етап водород се адсорбира върху металната повърхност.

Върху медна повърхност H_2 се дисоциира и хемисорбира, като се установява следното адсорбционно равновесие:

$$H_{2(g)} + 2S \rightleftharpoons \qquad K_{ads} = \frac{\theta^2}{p(H_2)(1-\theta)^2}$$

Тук, S и H-S са съответно свободните и заетите активни места (sites) върху катализатора, а θ е степента на запълване, която типично се дава като отношение на обема адсорбиран газ V и максималния обем V_∞ при монослойна адсорбция.

1. Изразете θ като функция на K_{ads} и $p(H_2)$, след което заместете с $\theta = V/V_\infty$.
2. Линеализирайте горното уравнение, като изразите $\sqrt{p(H_2)}/V$ като функция на $\sqrt{p(H_2)}$.

Проведени са два експеримента, при които H_2 се адсорбира върху медна повърхност при 273 K и 298 K. Получените експериментални данни са представени в Таблица 1, като $V(H_2)$ е определен при 273 K и 1 bar.

Таблица 1. Данни за адсорбцията на H_2 върху Cu при 273 K и 298 K.

***p*(H₂), kPa**	***V*(H₂), cm³**	
	при 273 K	**при 298 K**
0,10	20,4	10,1
0,40	33,9	18,3
1,60	50,7	30,9
6,40	67,3	47,2
25,60	80,4	64,2

3. Чрез линейна регресия, определете K_{ads} при 273 K и 298 K. Изчислите енталпията за адсорбция $\Delta_{ads}H$ (в kJ/mol), допускайки, че тя не зависи от температурата в този интервал.

4. Чрез линейна регресия, определете максималния обем V_∞ при 273 K и 298 K. Изчислете активната повърхност на катализатора, ако знаете, че ван дер Ваалсовият радиус на водороден атом е 120 pm (= 0,120 nm).

Основните промишлени методи за получаване на водород са следните:

$$CH_{4(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons \quad + 3H_{2(g)}$$ реформинг на метан с водна пара (P1)

$$CO_{(g)} + H_2O_{(g)} \rightleftharpoons \quad + H_{2(g)}$$ конверсия на воден газ (P2)

5. Спонтанни ли са реакции P1 и P2 при 298 K и 1 bar? Обосновете отговора си с изчисления.

6. Как зависи добивът на водород при реакции P1 и P2 от налягането на системата? Обосновете отговора си, като използвате връзката между K_p и K_x.

Конверсията на воден газ (реакция P2) се провежда типично при 523 K (с катализатори Cu, Zn, Al) или при 723 K (с катализатори Fe, Cr).

7. Изчислете енталпията Δ_rH, ентропията Δ_rS и енергията на Гибс Δ_rG на реакция P2 при 523 K и 723 K. При тези пресмятания приемете, че топлинните капацитети на участващите вещества не се изменят с температурата.

8. Определете равновесните налягания на компонентите в системата при 523 K и 723 K, ако знаете, че началното налягане на газовата смес е 1 bar, а изходните вещества са в следните молни съотношения: **(а) $CO:H_2O = 1:1$ и (б) $CO:H_2O = 9:1$**.

Необходима информация: $1\ bar = 10^5\ Pa$

$N_A = 6{,}022\times10^{23}\ mol^{-1}$ $R = 8{,}314\ J/(mol\cdot K)$

$pV = nRT$ $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$

$\Delta_r G^o = -RT\ln K$ $\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = -\frac{\Delta_r H^o}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right), \Delta_r H^o = \text{const.}$

$\Delta_r H(T_2) = \Delta_r H(T_1) + \Delta_r c_p (T_2 - T_1)$ $\Delta_r S(T_2) = \Delta_r S(T_1) + \Delta_r c_p \ln \frac{T_2}{T_1}$

Вещество	**$\Delta_f H^o$, kJ/mol**	**S^o, J/(mol·K)**	**c_p, J/(mol·K)**
$CH_{4(g)}$	–74,6	186,3	35,7
$CO_{(g)}$	–110,5	197,7	29,1
$CO_{2(g)}$	–393,5	213,8	37,1
$H_{2(g)}$	0	130,7	28,8
$H_2O_{(g)}$	–241,8	188,8	33,6

ПЕРИОДИЧНА ТАБЛИЦА НА ХИМИЧНИТЕ ЕЛЕМЕНТИ

Период	**1** IA												**13** IIIA	**14** IVA	**15** VA	**16** VIA	**17** VIIA	**18** VIIIA
							← Група →											
1	1 H 1,0080	**2** IIA																2 He 4,0026
2	3 Li 6,94	4 Be 9,0122											5 B 10,81	6 C 12,011	7 N 14,007	8 O 15,999	9 F 18,998	10 Ne 20,180
3	11 Na 22,990	12 Mg 24,305	**3** IIIБ	**4** IVБ	**5** VБ	**6** VIБ	**7** VIIБ	**8**	**9** ← VIIIБ →	**10**	**11** IБ	**12** IIБ	13 Al 26,982	14 Si 28,085	15 P 30,974	16 S 32,06	17 Cl 35,45	18 Ar 39,95
4	19 K 39,098	20 Ca 40,078	21 Sc 44,956	22 Ti 47,867	23 V 50,942	24 Cr 51,996	25 Mn 54,938	26 Fe 55,845	27 Co 58,933	28 Ni 58,693	29 Cu 63,546	30 Zn 65,38	31 Ga 69,723	32 Ge 72,630	33 As 74,922	34 Se 78,971	35 Br 79,904	36 Kr 83,798
5	37 Rb 85,468	38 Sr 87,62	39 Y 88,906	40 Zr 91,224	41 Nb 92,906	42 Mo 95,95	43 Tc (97)	44 Ru 101,07	45 Rh 102,91	46 Pd 106,42	47 Ag 107,87	48 Cd 112,41	49 In 114,82	50 Sn 118,71	51 Sb 121,76	52 Te 127,60	53 I 126,90	54 Xe 131,29
6	55 Cs 132,91	56 Ba 137,33	57 La 138,91	72 Hf 178,49	73 Ta 180,95	74 W 183,84	75 Re 186,21	76 Os 190,23	77 Ir 192,22	78 Pt 195,08	79 Au 196,97	80 Hg 200,59	81 Tl 204,38	82 Pb 207,2	83 Bi 208,98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
7	87 Fr (223)	88 Ra (226)	89 Ac (227)	104 Rf (267)	105 Db (268)	106 Sg (269)	107 Bh (270)	108 Hs (269)	109 Mt (277)	110 Ds (281)	111 Rg (282)	112 Cn (285)	113 Nh (286)	114 Fl (290)	115 Mc (290)	116 Lv (293)	117 Ts (294)	118 Og (294)

лантаноиди	57 La 138,906	58 Ce 140,12	59 Pr 140,91	60 Nd 144,24	61 Pm (145)	62 Sm 150,36	63 Eu 151,96	64 Gd 157,25	65 Tb 158,93	66 Dy 162,50	67 Ho 164,93	68 Er 167,26	69 Tm 168,93	70 Yb 173,05	71 Lu 174,97
актиноиди	89 Ac (227)	90 Th 232,04	91 Pa 231,04	92 U 238,03	93 Np (237)	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (252)	100 Fm (257)	101 Md (258)	102 No (259)	103 Lr (262)