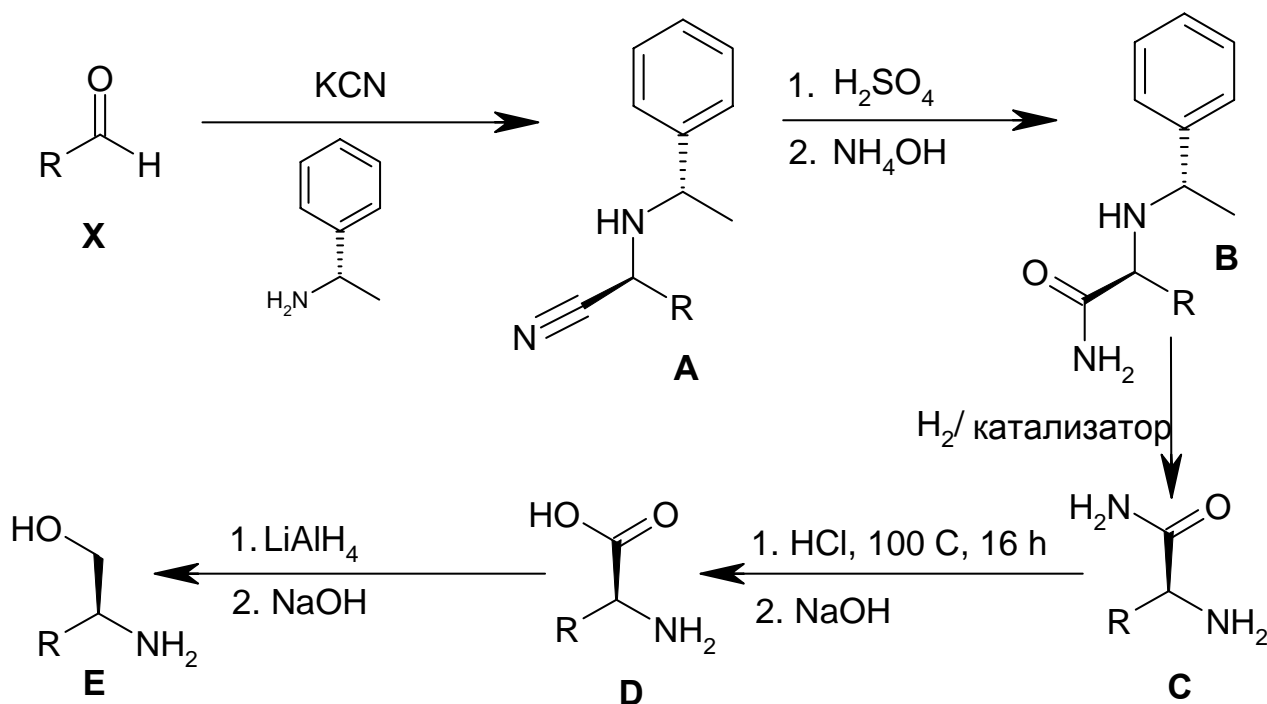


Решения I теоретического тура

Задача 1 (автор Кебец П.А.)

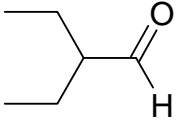
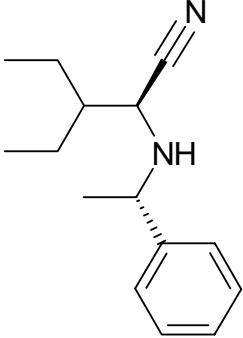
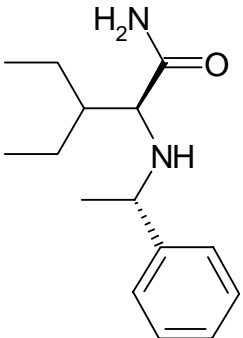
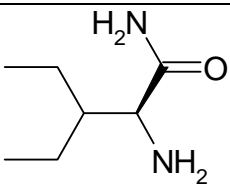
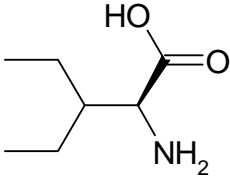
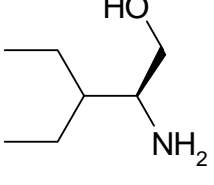
В условии задачи описана следующая схема превращений:



Из приведенного в условии 1H ЯМР спектра однозначно следует структура альдегида **X**. Сигнал протона в районе 9,2 м.д. соответствует альдегидному СНО протону, триплет в районе 1,0 м.д с интегральной интенсивностью 6 соответствует метильной группе, находящейся рядом с метиленовой, причем таких метильных групп в исходном альдегиде две. Два сложных мультиплета в районе 1,3-1,65 м.д. относятся к четырем метиленовым протонам, которые, в свою очередь, расщепляются на метиновом протоне с интегральной интенсивностью 1 в районе 2,3 м.д., также проявляющегося в ПМР спектре в виде мультиплета. Таким образом, **X** – 2-этилбутаналь.

Из данных масс-спектра следует, что молекулярная масса конечного продукта **E** составляет 131 г/моль. С учетом определенной выше структуры альдегида **X**, эти данные подтверждают, что конечный продукт представляет собой предельный аминокислот.

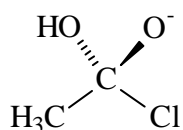
Данные масс-спектра соединения **E**, ^1H ЯМР спектра альдегида **X**, *S,S*-конфигурация и массовая доля углерода в соединении **A** приводят нас к следующим структурам, описанным в условии задачи:

| Соединение | Структурная формула | Название по номенклатуре ИЮПАК |
|------------|---|---|
| X |  | 2-этилбутаналь |
| A |  | нитрил (S)-3-этил- 2((S)-1-фенилэтиламино)пентановой кислоты |
| B |  | амид (S)-3-этил- 2((S)-1-фенилэтиламино)пентановой кислоты |
| C |  | амид (S)-2-амино-3-этилпентановой кислоты |
| D |  | (S)-2-амино-3-этилпентановая кислота |
| E |  | (S)-2-амино-3-этилпентан-1-ол |

Альдегид **X** – 2 балла структура; 0,5 балла – название; вещества **A-E** – 1 балл структура; 0,5 балла – название.

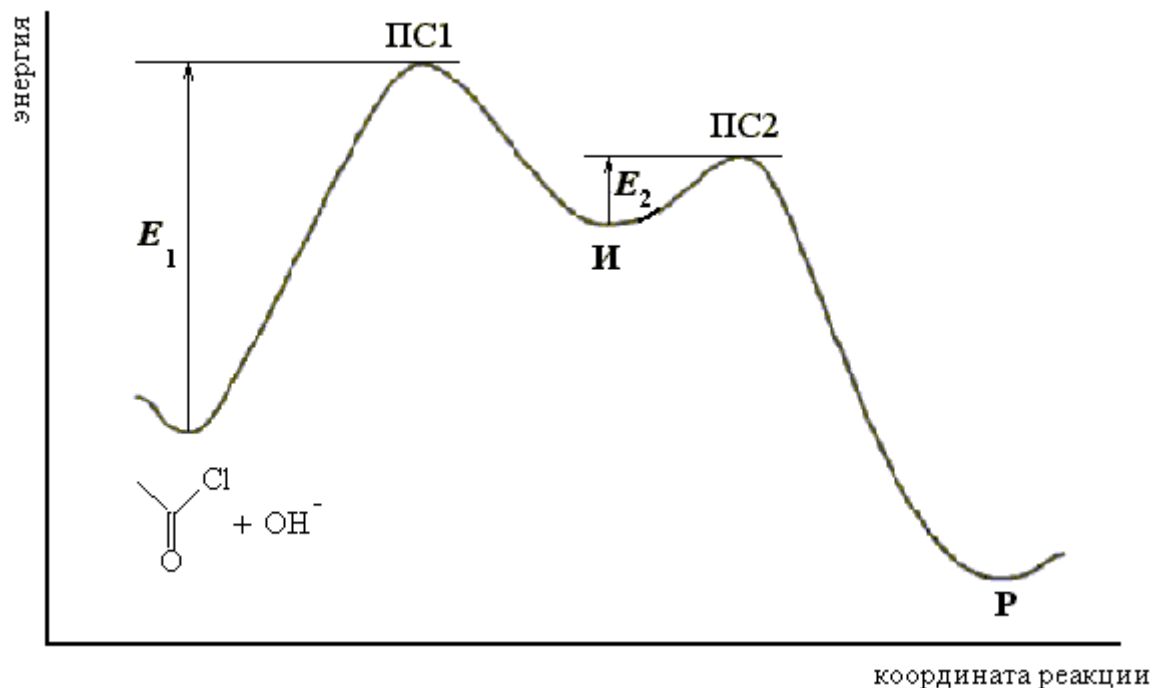
Задача 2 (автор Еремин В.В.)

1. Интермедиат (**И**) –



Продукты (**Р**) – CH_3COOH и Cl^- (1 балл).

2. (1 балл).



3. Энергетический барьер на первой стадии намного больше, чем на второй, поэтому лимитирующая стадия – первая (0.5 балла).

4. Скорость реакции равна скорости лимитирующей стадии:

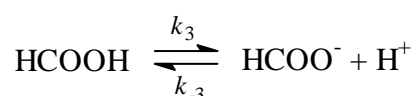
$$w = k_1 \cdot [\text{CH}_3\text{C(O)Cl}] \cdot [\text{OH}^-].$$

Общий порядок – второй (1 балл).

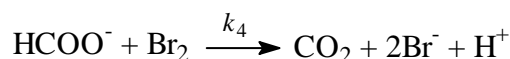
5. Общая энергия активации равна энергии активации первой стадии: $E = E_1$ (1 балл).

6. В числителе произведение двух концентраций, в знаменателе – одна, поэтому общий порядок реакции равен $2 - 1 = 1$ (0.5 балла).

7. Реакция начинается с обратимой диссоциации муравьиной кислоты:



Образующийся анион окисляется бромом:



Скорость образования продуктов:

$$w = k_4 \cdot [\text{HCOO}^-] \cdot [\text{Br}_2].$$

Из энергетической диаграммы следует, что равновесие диссоциации муравьиной кислоты быстро устанавливается (низкий барьер для обратной реакции), но формиат расходуется медленно во второй стадии (высокий второй барьер), поэтому концентрацию ионов HCOO^- можно определить из условия квазиравновесия:

$$k_3 \cdot [\text{HCOOH}] = k_{-3} \cdot [\text{HCOO}^-] \cdot [\text{H}^+],$$

$$[\text{HCOO}^-] = \frac{k_3 \cdot [\text{HCOOH}]}{k_{-3} \cdot [\text{H}^+]}$$

Подставляя это выражение в кинетическое уравнение, находим:

$$w = \frac{k_4 k_3 \cdot [\text{Br}_2] \cdot [\text{HCOOH}]}{k_{-3} \cdot [\text{H}^+]}$$

Это уравнение совпадает с экспериментальным результатом (3 балла).

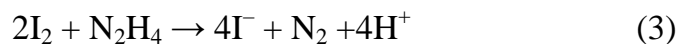
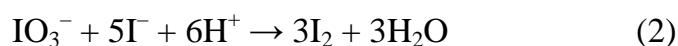
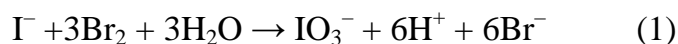
8.
$$k = \frac{k_3 k_4}{k_{-3}} \quad (1 \text{ балл}).$$

9.
$$\ln k = \ln k_3 + \ln k_4 - \ln k_{-3}.$$

$$E = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} = RT^2 \left(\frac{d \ln k_3}{dT} + \frac{d \ln k_4}{dT} - \frac{d \ln k_{-3}}{dT} \right) = E_3 + E_4 - E_{-3} \quad (1 \text{ балл}).$$

Задача 3 (автор Хвалюк В.Н.)

1. Протекали следующие реакции:



2. Количественно – только в кислой среде. Если среда будет нейтральной, окисление будет неполным, что исказит результат анализа (1 балл).

3. Из приведенных уравнений видно, что при наличии 1 моль иодид-ионов в исходном растворе на титрование на конечной стадии анализа потребуется 36 моль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. На титрование было израсходовано $12,56 \cdot 10^{-3} \cdot 0,0948 = 1,191 \cdot 10^{-3}$ моль

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Следовательно, в исходном растворе содержалось в 36 раз меньшее количество иодид-ионов, т.е. $\frac{1,191 \cdot 10^{-3}}{36} = 3,308 \cdot 10^{-5}$ моль Γ . Поскольку объем исходного образца равен 10,00 мл = 0,01000 л, то молярная концентрация Γ в нем равна $\frac{3,308 \cdot 10^{-5}}{0,01000} = 3,308 \cdot 10^{-3}$ М (2 балла).

4. Объем раствора AgNO_3 , необходимый для титрования исходной пробы, будет в 36 раз меньше, чем затраченный объем раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ с такой же молярной концентрацией, т.е. $\frac{12,56}{36} = 0,349$ мл (1 балл).

5. В случае использования микробюретки с ценой деления 0,01 мл погрешность измерения объема в лучшем случае примерно равна 0,005 мл (если принять ее равной пол-цены деления).

Тогда относительная погрешность титрования раствором AgNO_3 равна

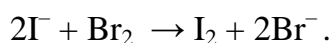
$$\frac{0,005}{0,349} = 0,0143, \text{ или } 1,4\% .$$

В случае применения метода усиления относительная погрешность равна

$$\frac{0,005}{12,56} = 0,000398, \text{ или } 0,04\% .$$

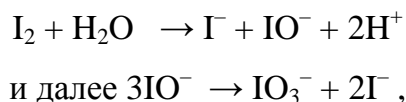
Использование метода усиления дает 36-кратное улучшение точности анализа (2 балла).

6. Заниженный результат наводит на мысль о том, что не весь иодид мог быть окислен до иодата. Фиолетовая окраска экстракта указывает на присутствие в нем элементного иода; если бы присутствовал бром, окраска была бы буро-оранжевой. Таким образом, бром был взят в недостатке по отношению к иодиду; при этом окисление частично проходило не до иодата, а до иода:



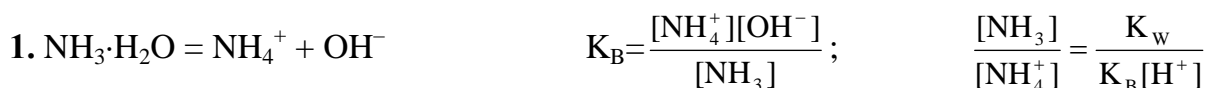
Такой сценарий согласуется и со значительно более высокой концентрацией иодида в пробе в пункте (3) и в этой части задачи. Вероятно, лаборант взялся за анализ слишком концентрированных проб, которые следовало разбавить, чтобы используемое в данной методике количество окислителя (брома) стало достаточным для количественного окисления всего иодида в образце. Что касается отличия C_1 и C_2 ,

нагревание "для удаления брома" приводило к частичному диспропорционированию элементарного иода по реакции:



в результате чего при кипячении часть иода улетучивалась, а часть переходила в иодат и оставалась в системе. Когда нагревание заменили экстракцией, эта последняя часть вместо диспропорционирования стала выводиться из системы (экстрагироваться в виде элементарного иода), и конечный результат анализа (C_2) стал ниже, чем C_1 (2 балла).

Задача 4 (авторы Шварцман В.Е., Розанцев Г.М.)



$$[H^+] = 6,17 \cdot 10^{-11} \quad \frac{[NH_3]}{[NH_4^+]} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{6,17 \cdot 10^{-11} \times 1,8 \cdot 10^{-5}} = 9, \quad (1 \text{ балл}).$$

2. $v_{Cr} = 2v_{K_2Cr_2O_7} = \frac{2 \cdot 5,88}{294} = 0,04$ (моль) $m_{Cr} = 0,04 \cdot 52 = 2,08$ (г)

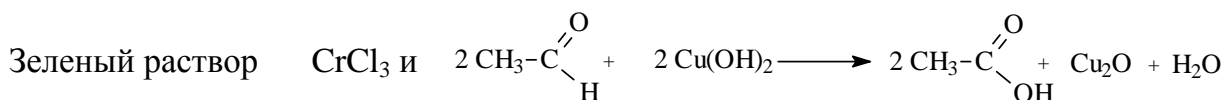
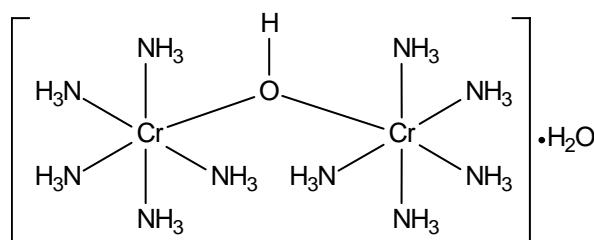
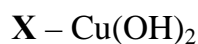
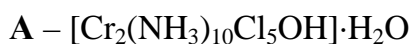
$$W_{Cr} = \frac{2,08 \cdot 0,8 \cdot 100}{7,787} = 21,37\%; \quad W_{H_2O} = 100 - 21,37 - 36,49 - 28,78 = 13,36\%.$$

$$v_{Cr} : v_N : v_{Cl} : v_O : v_H = \frac{21,37}{52} : \frac{28,78}{14} : \frac{36,49}{35,5} : \frac{a}{16} : \frac{13,36 - a}{1}.$$

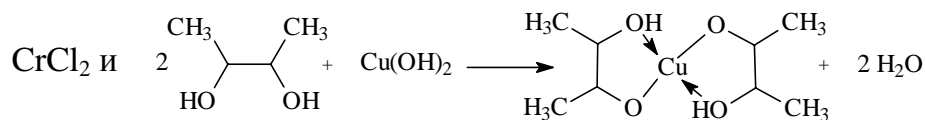
Используем принцип электронейтральности:

$$\frac{21,37}{52} \cdot 3 + \frac{13,36 - a}{1} \cdot 1 = \frac{36,49}{35,5} \cdot 1 + \frac{28,78}{14} \cdot 3 + \frac{a}{16} \cdot 2, \quad a = 6,58\%$$

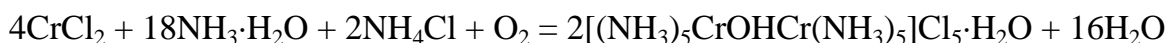
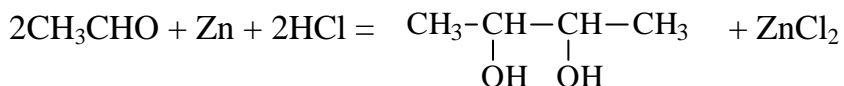
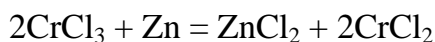
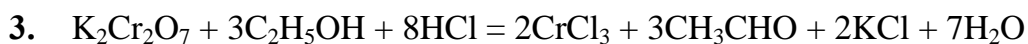
$$v_{Cr} : v_{Cl} : v_N : v_O : v_H = 0,411 : 1,03 : 2,06 : 0,411 : 6,78 = 1 : 2,5 : 5 : 1 : 16,5 = 2 : 5 : 10 : 2 : 33$$



Голубой раствор



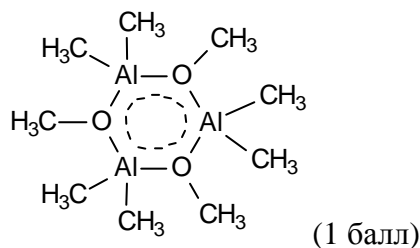
(3.5 балла).



(по 0.5 балла за реакцию)



5. Если молекула планарна, значит гибридизация O – sp^2 , а Al – sp^3



Задача 5 (автор Головки Ю.)

1. Первая стадия в биосинтезе уридин-5`-фосфата – образование карбамоилфосфата. На второй стадии происходит перенос карбамоильной группы на аспартат (анион аспарагиновой кислоты) с образованием карбамоиласпартата (трансферазы – ферменты, катализирующие перенос функциональных групп). Выделение молекулы воды на третьей стадии и циклическое строение продукта свидетельствуют о том, что происходит внутримолекулярное амидирование и образуется дигидрооротат (гидролаза дигидрооротаза, как и любой фермент, катализирует прямую и обратную реакцию). На следующей стадии NAD^+ -зависимая дигидрооротатдегидрогеназа катализирует окисление дигидрооротата с образованием оротата (аниона оротовой кислоты). Далее происходит образование оротидин-5`-фосфата. Последнее превращение заключается в его декарбоксилировании с образованием уридин-5`-фосфата (по 1 баллу за В - D, по 2 балла за Е и F, всего 7 баллов).

Задача 6 (автор Кутанова О.А.)

1. По условию $n(\text{Ba}) = 1 = w(\text{Ba})/M(\text{Ba})$, тогда

$$n(\text{Э}) = w(\text{Э}) \cdot M(\text{Ba}) / M(\text{Э}) \cdot w(\text{Ba})$$

$$n(\text{O}) = 3; \quad n(\text{N}) = 2; \quad n(\text{C}) = 1; \quad n(\text{H}) = 6.$$

Брутто формула смеси: $\text{BaO}_3\text{CN}_2\text{H}_6$ (1 балл).

2. Вёлер первым получил мочевины (карбамид), вещество А – $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Тогда вещество В – гидроксид бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (1 балл).

3. $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}(\text{NH}_2)_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + 2\text{NH}_3$ (1 балл).

4. $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2\text{SO}_4$ (1 балл).

5. $\text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ (1 балл).

Образовавшаяся плотная пленка сульфата бария предохраняет в дальнейшем поверхность от кислотных дождей. Если приготовить карбонат бария заранее, то не удастся получить плотной пленки сульфата бария, поскольку при хранении карбоната бария в результате процесса "старения" происходит увеличение размеров кристаллов.

6. $\text{NH}_4\text{NCO}_{(\text{p-p})} \xrightarrow{\text{нагревание}} \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (1 балл).

7. В сельском хозяйстве в качестве удобрения (1 балл).

8. $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{CO}(\text{NH}_2)\text{ONH}_4 \xrightarrow{\text{t, B}} \text{H}_2\text{O} + \text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (1 балл).

9. BaSO_4 – барит (1 балл).

10. BaSO_4 , сульфат бария (0.5 балла).

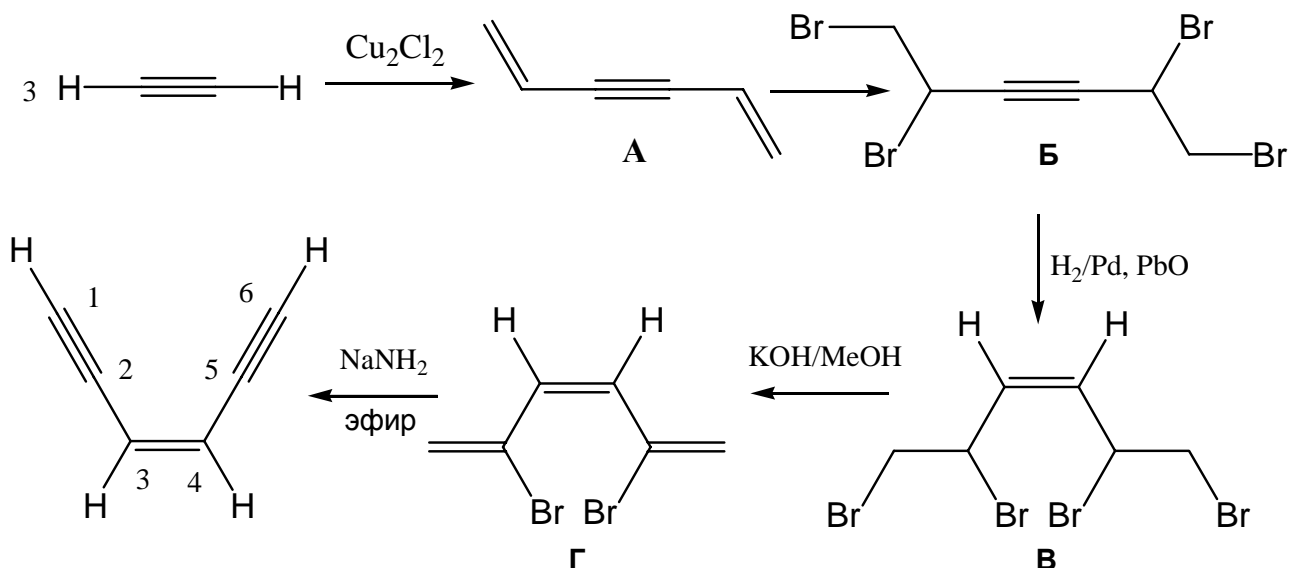
11. Очень малая растворимость сульфата бария в воде и в слабокислых растворах (0.5 балла).

Задача 7 (автор Швед Е.Н.)

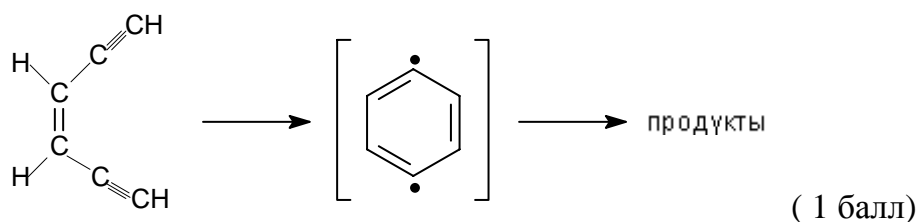
1. Превращение C_2H_2 – ацетилена в углеводород C_6H_4 основывается на известных реакциях. Т.к. C_6H_4 имеет в спектре ПМР два мультиплета одинаковой интенсивности, то это значит, что есть две группы эквивалентных атомов водорода.

Эквивалентны в C_6H_4 водороды при атомах углерода 1 и 6, а также 3 и 4. Енины легче присоединяют Br_2 по двойной связи.

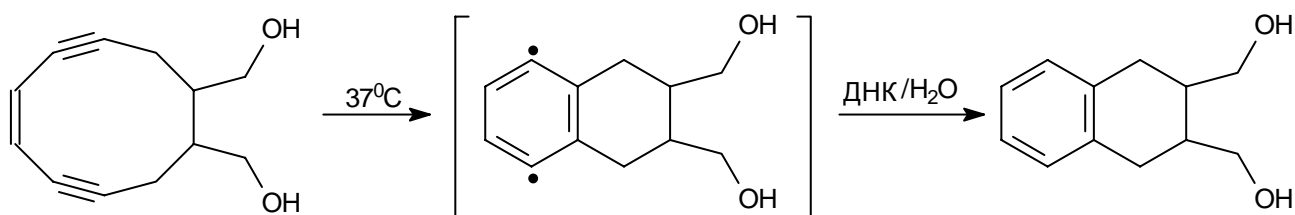
(По 0.5 балла за число групп протонов и число протонов в каждой группе; по 0.5 балла за структуры веществ А-Г, 1 балл за структуру C_6H_4 , всего 4 балла).



2. Исходя из структуры продуктов, C_6H_4 подвергается циклоароматизации. Из сравнения двух продуктов (C_6H_6 и 1,4-дихлорбензола) следует, что недостающие два атома присоединяются в положения 1 и 4 из растворителя, т.е. **X** является бирадикалом:



3. Соединение $C_{12}H_{14}O_2$ – это эндиин, а **X** – бирадикал. Тогда с учетом строения указанного продукта реакции:



Т.к. бирадикалы очень реакционноспособны, то лимитирующей является 1-я стадия. (по 1 баллу за первые две структуры, 0.25 – за третью; по 0.25 балла за правильный ответ о расщеплении ДНК и лимитирующей стадии, всего 2.75 балла).

4. Первая стадия реакции мономолекулярна, поэтому можно считать ее порядок равным единице. Тогда:

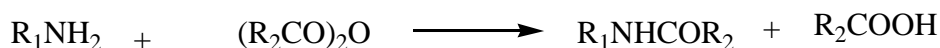
$$k = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = 5,87 \cdot 10^{-2} \text{ час}^{-1} = 1,63 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}.$$

$$t_{80\%} = \frac{1}{k} \ln \left(\frac{100}{20} \right) = 9,87 \cdot 10^4 \text{ с} = 27,7 \text{ ч.} \quad (1.5 \text{ балла})$$

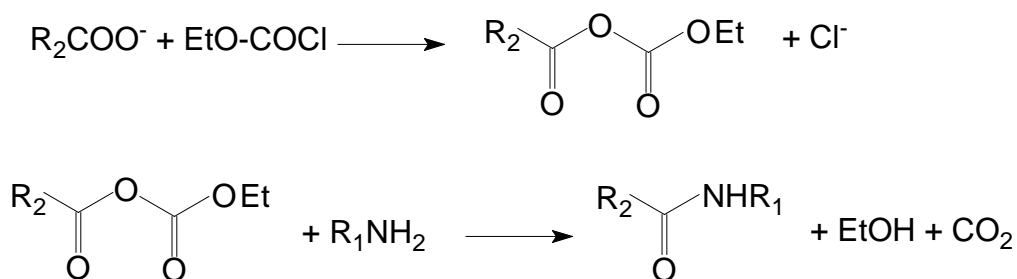
5. Скорость циклоароматизации существенно зависит от расстояния между 1 и 6 атомами углерода эндиинового фрагмента, в 10-членном цикле $C_{12}H_4O_2$ имеются значительные угловые напряжения, снимающиеся в ходе циклизации (по 0.25 балла за правильный ответ, всего 0.75 балл).

Задача 8. (автор Скобелева В.Б.)

1. Амидирование по аминогруппе можно осуществить с помощью ангидрида или галогенангидрида карбоновой кислоты:



Для амидирования карбоксильной группы ее необходимо активировать, получив, например, смешанный ангидрид (известны и другие реагенты и методы для активации карбоновой кислоты).



(1 балл).

2. Так как количество аминогрупп превышает количество карбоксильных групп белка, его суммарный заряд будет определяться пятью аминогруппами ($12 - 7 = 5$). Для подавления протонирования аминогрупп требуется добавление щелочи, то есть ИЭТ(1) белка будет лежать при $pH > 7$.

Ответ: $pH 7 < ИЭТ(1)$ (1 балл).

3. а) После проведения реакции амидирования по 2 аминогруппам белка, он будет содержать 10 ($12 - 2 = 10$) аминогрупп и 7 карбоксильных групп. Суммарный заряд определяется тремя аминогруппами белка ($10 - 7 = 3$). ИЭТ(2) белка будет лежать в интервале $pH 7 < ИЭТ(2) < ИЭТ(1)$.

Ответ: $pH 7 < ИЭТ(2) < ИЭТ(1)$ (1 балл).

б) После проведения реакции амидирования по 10 аминогруппам белка, он будет содержать 2 ($12 - 10 = 2$) аминогруппы и 7 карбоксильных групп. Суммарный заряд определяется пятью карбоксильными группами ($7 - 2 = 5$). ИЭТ(2) белка будет лежать в интервале $ИЭТ(2) < pH 7$. Ответ: $ИЭТ(2) < pH 7 < ИЭТ(1)$ (1 балл).

4. (6 баллов, по 0,25 балла за правильный ответ в каждой ячейке таблицы).

4.1.1. Полистиролсульфонат натрия (ПССNa) заряжен во всем интервале pH отрицательно, поэтому он может вступать в ИПР с положительно заряженным белком.

При pH 2 суммарный заряд белка будет определяться 12 аминокруппами, так как карбоксильные группы при pH 2 не заряжены. Белок заряжен положительно при pH 2, поэтому никакой его модификации не требуется. Модификация любого количества аминокрупп, не превышающего 11 или модификация любого количества карбоксильных групп (от 0 до 7) также возможна.

4.1.2. При pH 7 суммарный заряд белка будет определяться пятью аминокруппами белка ($12-7=5$). Белок заряжен положительно при pH 7, поэтому никакой его модификации не требуется. Модификация любого количества аминокрупп, не превышающего 4, или модификация любого количества карбоксильных групп (от 0 до 7) также возможна.

4.2.1. Поли-N-этил-4-винилпиридиний бромид (ПЭВПБ) заряжен положительно во всем интервале pH, поэтому он может вступать в ИПР с отрицательно заряженным белком.

При pH 2, так как карбоксильные группы не заряжены, суммарный положительный заряд белка будет определяться аминокруппами белка. Таким образом, никак невозможно модифицировать белок для того, чтобы он вступал в ИПР с образованием солевых связей в водном растворе при pH 2 с ПЭВПБ.

4.2.2. При pH 7 для того, чтобы белок мог быть заряжен отрицательно, нужно модифицировать больше, чем $12 - 7 = 5$ аминокрупп, то есть от 6 до 12 аминокрупп белка. Суммарный отрицательный заряд белка определяется разницей между количеством карбоксильных и аминокрупп белка. Модификация никакого количества карбоксильных групп без одновременной модификации аминокрупп не приведет к нужному результату.

4.3.1. Полиакриловая кислота (ПАК) заряжена отрицательно при $\text{pH} > 4.5$, поэтому она при $\text{pH} > 4.5$ может вступать в ИПР с положительно заряженным белком.

При pH 2 ПАК незаряжена, поэтому она не может вступать в ИПР с образованием солевых связей. Таким образом, никак невозможно модифицировать белок, чтобы он вступал в ИПР с образованием солевых связей в водном растворе при pH 2 с ПАК.

4.3.2. При рН 7 ПАК заряжена отрицательно и может вступать в ИПР с положительно заряженным белком. Так как белок заряжен положительно, никакой модификации не требуется. Модификация любого количества аминогрупп, не превышающего 4, или модификация любого количества карбоксильных групп, также возможна.

Ответ:

| Вопрос | ПЭ | рН | Количество модиф. аминогрупп | | Количество модиф. карбоксильных групп | |
|--------|-------|----|------------------------------|-----|---------------------------------------|-----|
| | | | min | max | min | max |
| 4.1.1. | ПССNa | 2 | 0 | 11 | 0 | 7 |
| 4.1.2. | ПССNa | 7 | 0 | 4 | 0 | 7 |
| 4.2.1. | ПЭВПБ | 2 | – | – | – | – |
| 4.2.2. | ПЭВПБ | 7 | 6 | 12 | – | – |
| 4.3.1. | ПАК | 2 | – | – | – | – |
| 4.3.2. | ПАК | 7 | 0 | 4 | 0 | 7 |