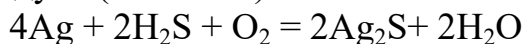


Задача 1 (автор Никитина В.Н.)

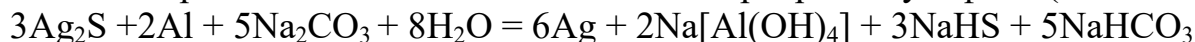
1. а) Сульфид серебра на поверхности серебряной монеты образуется при окислении кислородом воздуха (0.5 балла):



б) При кипячении гидрокарбонат разлагается до карбоната с выделением углекислого газа (0.5 балла):



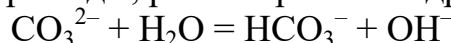
с) В щелочной среде алюминий восстанавливает серебро из сульфида (1.5 балла):



2. pH раствора определяется раствором карбоната натрия, при этом количествами гидросульфида и гидрокарбоната, образовавшихся в результате реакции можно пренебречь (0.5 балла).

$$c(\text{Na}_2\text{CO}_3) = \frac{1}{2} \cdot 20 \text{ г} / 84 \text{ г/моль} / 0.4 \text{ л} = 0.2976 \approx 0.3 \text{ М}$$

Чтобы рассчитать pH раствора соды, рассмотрим ее гидролиз:



Константа равновесия этой реакции (0.5 балла)

$$K_{\text{равн}} = \frac{[\text{HCO}_3^-][\text{OH}^-]}{[\text{CO}_3^{2-}]} = \frac{[\text{HCO}_3^-]K_w}{[\text{CO}_3^{2-}][\text{H}^+]} = K_w / K_{a2},$$

где $K_{a2} = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]}$. В нашем случае $[\text{OH}^-] = [\text{HCO}_3^-]$, поскольку эти две частицы образуются преимущественно по вышеприведенной реакции, тогда $K_{\text{равн}} = \frac{[\text{OH}^-]^2}{[\text{CO}_3^{2-}]} \approx \frac{[\text{OH}^-]^2}{c_{\text{CO}_3^{2-}}} = K_w / K_{a2}$, откуда $[\text{OH}^-] = (c_{\text{CO}_3^{2-}} \cdot K_w / K_{a2})^{1/2} = 7.74 \cdot 10^{-3}$, $\text{pOH} = 2.1$, $\text{pH} = 11.9$ (1.5 балла)

3. Минимальную массу алюминиевой фольги рассчитаем по реакции (п. 1,с), для этого нужно рассчитать объем сульфида, покрывающего монету (произведение площади монеты на толщину налета). Площадь поверхности монеты S складывается из площадей двух окружностей радиуса $r = 1$ см и боковой поверхности толщиной d и длиной $2\pi r$ (0.5 балла):

$$S = 2\pi r^2 + 2\pi r d = 7.54 \text{ см}^2$$

Рассчитаем массу сульфида в поверхностном слое толщиной $l = 42$ нм (0.5 балла):

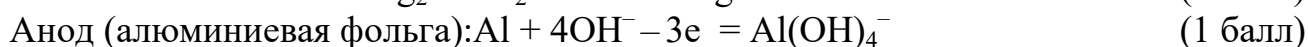
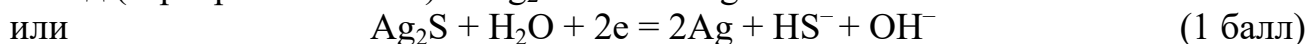
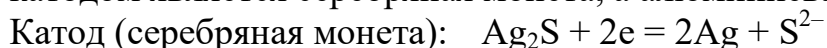
$$m(\text{Ag}_2\text{S}) = \rho S l = 7.32 \text{ г/см}^3 \cdot 7.54 \text{ см}^2 \cdot 42 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 0.232 \text{ мг}$$

Масса фольги, соответствующая такому количеству сульфида серебра (0.5 балл):

$$m(\text{Al}) = 0.232 \text{ мг} / 247.8 \text{ г/моль} \cdot 2/3 \cdot 27 \text{ г/моль} = 0.0168 \text{ мг}$$

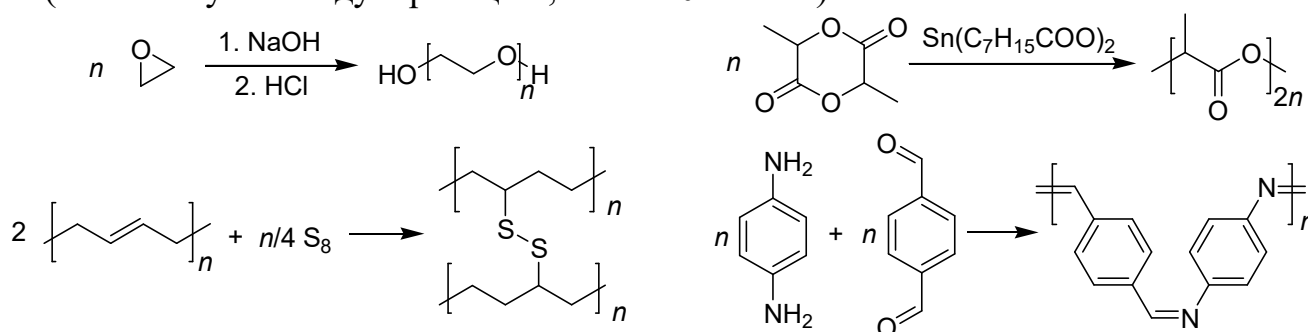
4. Из выражения для константы устойчивости комплекса следует, что $[\text{Al}(\text{OH})_4^-] / [\text{Al}^{3+}] = \beta(\text{Al}(\text{OH})_4^-) \cdot [\text{OH}^-]^4 = 3 \cdot 10^{25}$, то есть практически весь алюминий находится в гидроксокомплексе: $\alpha[\text{Al}(\text{OH})_4^-] = 100\%$ (1.5 балла)

5. Алюминий и серебро образуют при контакте гальваническую пару. При этом на катоде протекает реакция восстановления, а на аноде окисления. Следовательно, катодом является серебряная монета, а алюминиевая фольга – анодом:

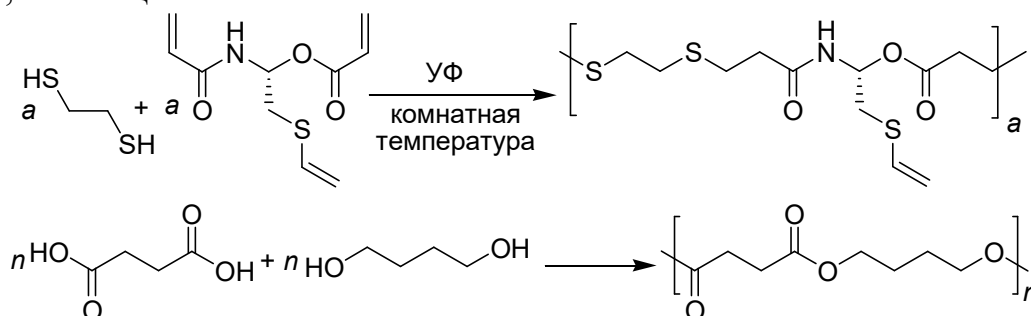


Задача 2 (авторы Илиевски Ф., Карпушкин Е.А.)

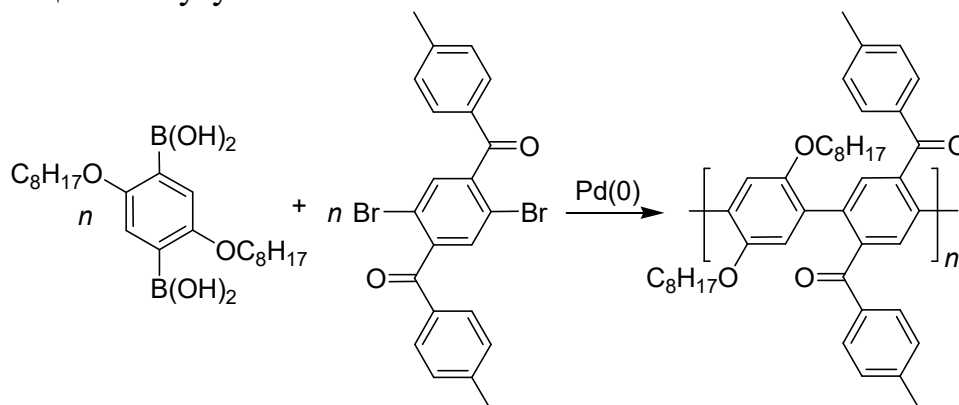
1. (по 1 баллу за каждую реакцию, всего 10 баллов)



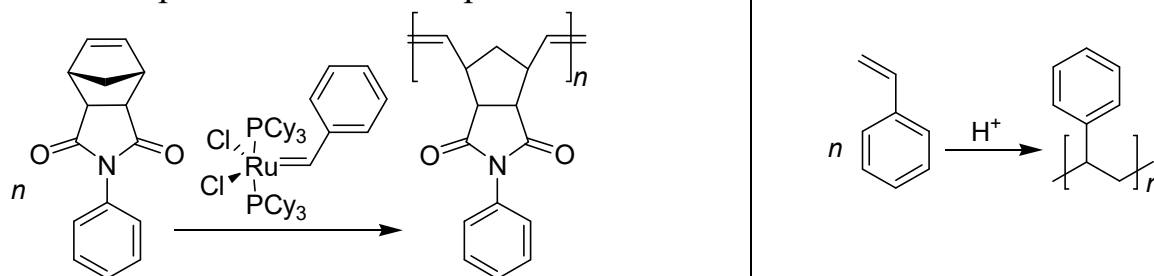
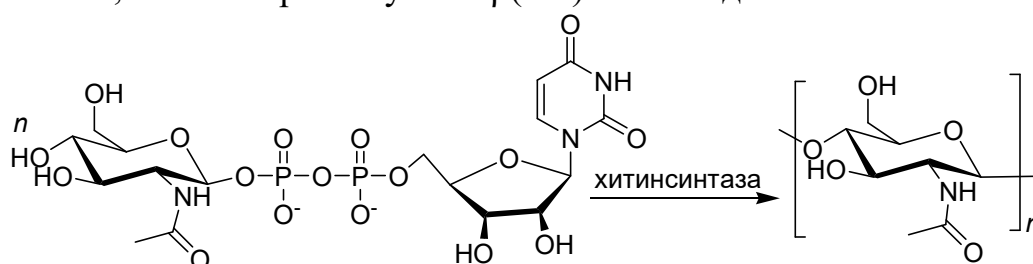
Полимеризация через присоединение по Михаэлю тио-групп под воздействием УФ-излучения. Заметьте, что акрилат является существенно более сильным акцептором, чем аллил, остающийся боковым заместителем.



Поликонденсация по Сузуки:



Полимеризация через метатезис с открытием цикла:

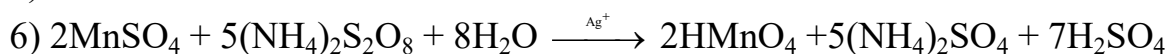
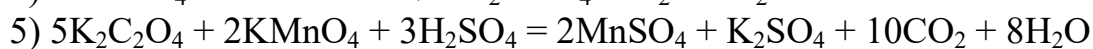
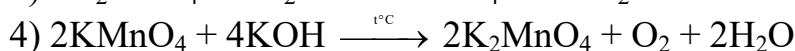
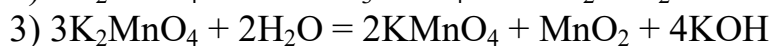
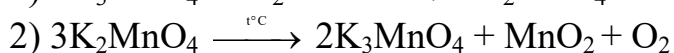
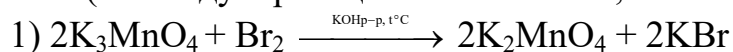
Как в целлюлозе, в хитине реализуются $\beta(1-4)$ -гликозидные связи:

Задача 3 (автор Мезенцев-Черкес И.В.)

1. По описанию и приведенной цветовой схеме можно предположить, что зашифрованы соединения марганца. Подтвердим это предположение расчетом. Для металлов широко известны кислородсодержащие минералы, поэтому запишем состав как X_nO_m . Это должно удовлетворять соотношению: $\omega(X) = M \cdot n / (M \cdot n + 16 \cdot m)$. При $n = 1$ и $m = 2$ находим, что $M(X) = 55$ г/моль и этот минерал – пиролюзит, MnO_2 . (за расчёт 1 балл, по 0.25 балла за формулу и название, всего 1.5 балла)

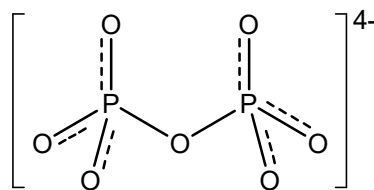
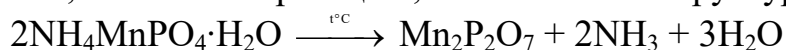
2. Учитывая окраску и тот факт, что массовая доля кислорода одинакова, можно предположить, что меняется заряд аниона и степень окисления центрального атома, что приводит к MnO_4^{3-} , MnO_4^{2-} , MnO_4^- и Mn^{2+} для $X_1 - X_4$ (по 0.25 балла за каждое соединение, катион может варьироваться, всего 1 балл).

3. (за каждую реакцию по 0.5 балла, всего 3 балла)

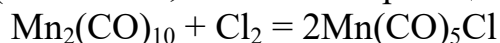


4. $MnSO_4 + (NH_4)_2HPO_4 + NH_3 \cdot H_2O = NH_4MnPO_4 \cdot H_2O \downarrow + (NH_4)_2SO_4$ (0.5 балла за реакцию и 0.5 балла за $NH_4MnPO_4 \cdot H_2O$)

Если предположить, что в соединении X_6 только один атом Mn, то молярная масса составит 142, что простым подбором возможных комбинаций с P и O приведет в тупик. Наличие азота в данном случае исключено из-за нагревания, аммоний будет улетучиваться в виде аммиака. Следовательно, предположим, что в X_6 два атома марганца, тогда молярная масса составит 284, что соответствует пирофосфату марганца (0.75 баллов, 0.5 балла за реакцию, 0.75 баллов за структуру, всего 3 балла).



5. Учитывая правило Сиджвика, приходим к тому, что в соединении $Mn(CO)_5$ не хватает одного электрона до 18 электронного окружения. Таким образом, только в случае образования димеров выполняется правило Сиджвика, следовательно, соединению С соответствует $Mn_2(CO)_{10}$ (0.5 балла). При реакции с хлором предоставляется один электрон в окружение марганца. Таким образом, состав соединения D соответствует $Mn(CO)_5Cl$ (0.5 баллов, 0.5 балла за реакцию, всего 1.5 балла):

**Задача 4 (автор Гулевич Д.Г.)**

1. Для того чтобы по термометру на рисунке определить температуру человека нужно найти изменение объема ртути. Зная цену деления термометра и определив высоту h из объема цилиндра ($\pi r^2 h$), узнаем конечную температуру. При измерении

ртути была передана теплота $Q = cm\Delta T$, где $m = \rho V_0$ – масса ртути. Изменение объема ртути при нагревании: $\Delta V = V - V_0 = V_0\alpha\Delta T$, откуда

$$\Delta V = \frac{\alpha \cdot Q \cdot A_r(\text{Hg})}{\rho(\text{Hg}) \cdot c(\text{Hg,ж})}.$$

Следовательно,

$$h = \frac{\alpha \cdot Q \cdot A_r(\text{Hg})}{\rho(\text{Hg}) \cdot c(\text{Hg,ж}) \cdot \pi \cdot r^2} = \frac{1.8 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1} \cdot 115 \text{ Дж} \cdot 200.6 \text{ г/моль}}{13.55 \text{ г/см}^3 \cdot 27.88 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 3.14 \cdot (0.5 \cdot 10^{-1})^2 \text{ см}^2} = 1.4 \text{ см}.$$

Так как цена деления термометра равна 1 мм, то ртуть поднялась на 14 делений, и температура человека равна 36.4°C , то есть человек здоров (2 балла).

2. При фазовом переходе изменение энтропии равно $\Delta_{\text{ф.п.}}H/T_{\text{ф.п.}}$, значит, температура замерзания ртути (1 балл)

$$T = \frac{m(\text{Hg}) \Delta_{\text{пл}}H}{A_r(\text{Hg}) \Delta_{\text{пл}}S} = \frac{0.7 \text{ г}}{200.6 \text{ г/моль}} \frac{2.29 \text{ кДж/моль}}{0.034 \text{ Дж/К}} = 235 \text{ К} = -38^\circ\text{C}$$

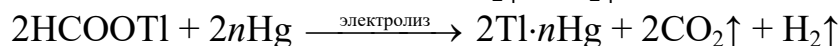
3. Изменение энтропии ΔS ртути при повышении температуры от -60 до $+40^\circ\text{C}$ складывается из ΔS_1 при нагревании твердой ртути от -60°C до температуры плавления $\Delta_{\text{пл}}S$ и ΔS_2 при нагревании жидкой ртути от -38°C до $+40^\circ\text{C}$ (по 1 баллу за каждый этап расчета, всего 3 балла).

$$\Delta S_1 = \nu \cdot c_{\text{тв}} \ln \frac{T_{\text{пл}}}{T_{\text{н}}} = 3.5 \cdot 10^{-3} \cdot 28.28 \cdot \ln \frac{235}{213} = 9.72 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/К},$$

$$\Delta S_3 = \nu \cdot c_{\text{ж}} \ln \frac{T_{\text{к}}}{T_{\text{пл}}} = 3.5 \cdot 10^{-3} \cdot 27.88 \cdot \ln \frac{313}{235} = 2.80 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/К}.$$

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta_{\text{пл}}S + \Delta S_2 = 9.72 \cdot 10^{-3} = 3.40 \cdot 10^{-2} + 2.80 \cdot 10^{-2} = 7.17 \cdot 10^{-2} \text{ Дж/К}.$$

4. а) При электролизе протекают следующие процессы:



б) По закону Фарадея определим массу таллия, выделившуюся на катоде:

$$m(\text{Tl}) = \frac{A_r(\text{Tl}) \cdot I \cdot t}{n_e \cdot F} = \frac{204.4 \cdot 0.73 \cdot 5 \cdot 60}{96485} = 0.464 \text{ г}, \text{ тогда}$$

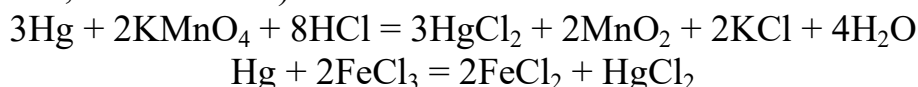
$$\omega(\text{Tl}) = \frac{m(\text{Tl})}{m(\text{Hg}) + m(\text{Tl})} = \frac{0.464}{5 + 0.464} \cdot 100\% = 8.5\%.$$

в) На аноде выделится смесь водорода и углекислого газа. По стехиометрии реакции $\nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{Tl}) = 2\nu(\text{H}_2) = 2.26 \cdot 10^{-3}$ моль. Тогда мольные доли углекислого газа и водорода в газовой смеси будут равны 0.67 и 0.33 соответственно. Средняя молярная масса газовой смеси $M_{\text{ср}} = 0.67 \cdot 44 + 0.33 \cdot 2 = 30.1$ г/моль. Тогда по уравнению Менделеева – Клапейрона

$$\rho = \frac{\bar{M} \cdot p}{RT} = \frac{30.14 \cdot 10^{-3} \cdot 101325}{8.314 \cdot 298} = 1.23 \text{ кг/м}^3.$$

(0.5 балла за каждое уравнение процессов, 1 балл за расчет массы Tl, 0.25 балла за определение состава амальгамы, 0.5 балла за расчет средней молярной массы газовой смеси, 0.25 балла за определение плотности, всего 3 балла).

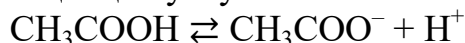
5. (по 0.5 балла, всего 1 балл)



Задача 5 (автор Хвалюк В.Н.)

1. В отличие от большинства других кислот, плотность водных растворов CH_3COOH немонотонно изменяется с ростом массовой доли кислоты – она увеличивается до 1.0700 г/см^3 (78–80%-ная кислота), а затем – снижается. В результате этого при 20°C 70 %-ный и 86 %-ный водные растворы имеют одинаковую плотность, равную 1.0685 г/см^3 . Поэтому просто измерив плотность раствора ареометром невозможно определить, где какой раствор. Для решения задачи следует к каждому из растворов прибавить небольшие объемы воды, перемешать и вновь измерить плотность полученных растворов. В случае 70%-ного раствора разбавление приведет к уменьшению плотности раствора, а в случае 86%-ного – к увеличению. Верный ответ е (1 балл).

2. Электролитическая диссоциация уксусной кислоты (0.25 балла):



Константа этого равновесия (K_a уксусной кислоты) (0.25 балла):

$$K_a = \frac{c(\text{H}^+) \cdot c(\text{CH}_3\text{COO}^-)}{c(\text{CH}_3\text{COOH})} = 1.75 \cdot 10^{-5}$$

Обозначим аналитическую концентрацию (все формы) уксусной кислоты в маринаде как c_0 . Концентрация ионов H^+ в маринаде равна $10^{-\text{pH}} = 10^{-3.50}$ моль/дм³. Согласно уравнению, концентрация ионов CH_3COO^- также равна $10^{-3.50}$ моль/дм³, т.е. диссоциации подверглось $10^{-3.50}$ моль/дм³ CH_3COOH . Тогда равновесная концентрация молекулярной формы кислоты равна $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = (c_0 - 10^{-3.50})$. Подставим эти величины в выражение для константы равновесия (0.5 балла):

$$\frac{10^{-3.50} \cdot 10^{-3.50}}{c_0 - 10^{-3.50}} = 1.75 \cdot 10^{-5}$$

Решая это уравнение, получим $c_0 = 6.03 \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. $M(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ г/моль}$. (0.5 балла)

Для приготовления 12.0 дм^3 маринада надо взять $6.03 \cdot 10^{-3} \cdot 12.0 = 72.36 \cdot 10^{-3}$ моль или $72.36 \cdot 10^{-3} \cdot 60 = 4.34 \text{ г}$ CH_3COOH . Необходимый объем 9% уксуса равен

$$\frac{4.34}{0.09 \cdot 1.070} = 45.1 \text{ см}^3 \text{ (0.5 балла, всего 2 балла)}$$

3. До добавления пищевой соды $c(\text{H}^+) = 10^{-\text{pH}} = 10^{-2.50}$ моль/дм³ (0.25 балла):

$$\frac{10^{-2.50} \cdot 10^{-2.50}}{c_0 - 10^{-2.50}} = 1.75 \cdot 10^{-5}$$

Решая это уравнение, получим $c_0 = 0.5746$ моль/дм³. В исходном маринаде (до добавления пищевой соды) аналитическая концентрация кислоты равна 0.5746 моль/дм³. При добавлении пищевой соды протекает реакция (0.25 балла):



Пусть для достижения конечного результата ($\text{pH} = 4.0$) на каждый 1 дм^3 маринада следует добавить x моль твердого NaHCO_3 . После добавления соды концентрация CH_3COOH в маринаде будет равна $(0.5746 - x)$ моль/дм³. Поскольку в конечном маринаде pH должно быть равно 3.5, то $c(\text{H}^+)$ в нем: $10^{-3.5}$ моль/дм³. Следовательно, $10^{-3.5}$ моль/дм³ CH_3COOH должно продиссоциировать с образованием по $10^{-3.5}$ моль/дм³ каждого из ионов H^+ и CH_3COO^- . Тогда равновесная концентрация молекулярной формы CH_3COOH будет $(0.5746 - x - 10^{-3.5})$ моль/дм³. Образовавшийся в реакции CH_3COONa полностью продиссоциирует с образованием x моль/дм³

ионов CH_3COO^- . Тогда равновесная концентрация ионов CH_3COO^- будет равна $(10^{-3.5} + x)$ моль/дм³. Подставим равновесные концентрации всех частиц в выражение для константы диссоциации (0.5 балла): $\frac{10^{-3.5} \cdot (x + 10^{-3.5})}{0.5746 - x - 10^{-3.5}} = 1.75 \cdot 10^{-5}$

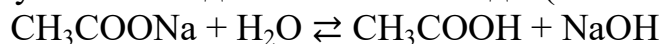
Решая полученное уравнение, получим $x = 0.0298$ (1 балл).

$M(\text{NaHCO}_3) = 84$ г/моль. Следовательно, к 12.0 дм³ маринада следует добавить $0.0298 \cdot 12 = 0.3576$ моль или $0.3576 \cdot 84 = 30.0$ г NaHCO_3 (1 балл, всего 3 балла)

4. Если в процессе «гашения» смешать соду и уксусную кислоту в мольном соотношении 1 : 1, то они полностью прореагируют и в силу малости объема реакционной смеси это приведет к очень быстрому выделению всего углекислого газа в атмосферу. Никакого эффекта «поднятия» теста от добавления такой смеси в тесто практически не будет наблюдаться. Поэтому этой реакцией НЕ может быть взаимодействие компонентов в процессе «гашения»:



Чтобы наблюдался эффект «подъема» необходимо, чтобы реакция образования CO_2 протекала в объеме теста в процессе нагревания изделия в печи на начальной стадии выпечки, но до того момента, когда на поверхности изделия образуется корочка, которая не позволит тесту увеличиваться в объеме за счет образующегося в объеме теста газа. Это не может быть реакция термического разложения пищевой соды (хотя это и приведет к увеличению объема теста за счет выделяющегося CO_2), но в этом случае продуктом реакции является карбонат натрия, ухудшающий вкус конечного изделия, что недопустимо. Кроме того, в этом случае совсем не понятна роль уксусной кислоты и необходимость стадии «гашения» соды. Процессом, который позволит образоваться «пышному» тесту, является гидролиз ацетата натрия, который образуется на стадии «гашения» соды (всего 2.0 балла).



С ростом температуры гидролиз CH_3COONa усиливается, а образующаяся уксусная кислота вступает в реакцию с «непогашенной» пищевой содой образуя CO_2 , который и поднимает тесто. Образующийся при этом ацетат натрия снова подвергается гидролизу и вовлекается в процесс газообразования многократно, теоретически до полного израсходования NaHCO_3 .

5. В 5.00 г содержится $\frac{5.00}{84} = 0.0595$ моль = 59.5 ммоль NaHCO_3 (0.5 балла).

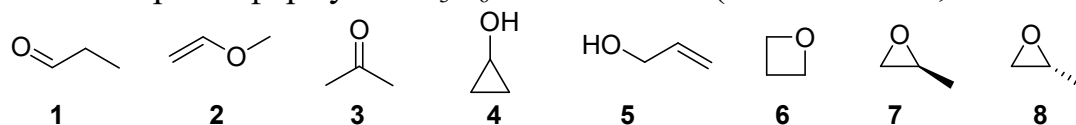
В 5.0 см³ 9%-ного уксуса содержится $\frac{0.09 \cdot 5.00 \cdot 1.07}{60} = 8.03 \cdot 10^{-3}$ моль = 8.03 ммоль CH_3COOH (0.5 балла).

В составе разрыхлителя содержится $(59.5 - 8.03) = 51.47$ ммоль непогашенного NaHCO_3 (0.5 балла).

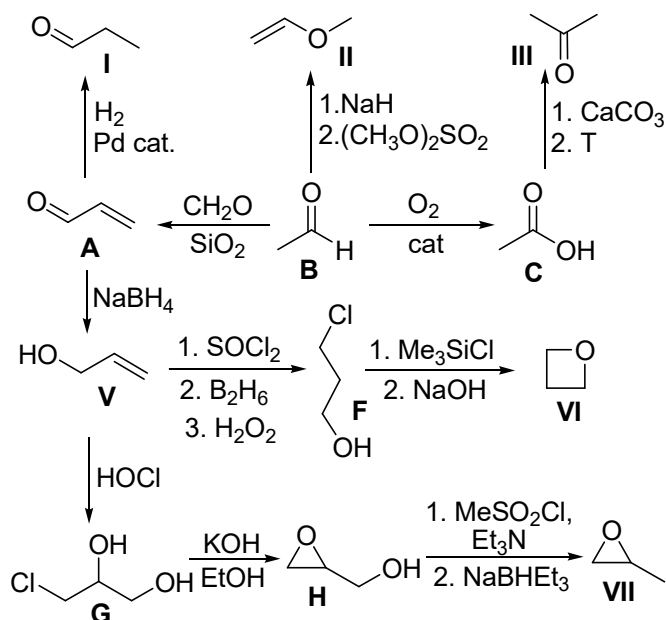
Как упоминалось в п. 4, образовавшийся на стадии гашения ацетат натрия многократно участвует в процессе газообразования, теоретически (если исключить улетучивание кислоты за пределы теста) до тех пор, пока вся сода не прореагирует с образованием CO_2 . Поэтому максимальный объем полученного CO_2 будет равен $51.47 \cdot 10^{-3} \cdot 22.4 = 1.15$ дм³ (0.5 балла, всего 2 балла)

Задача 6 (авторы Волочнюк Д.М., Авраменко Н.Н.)

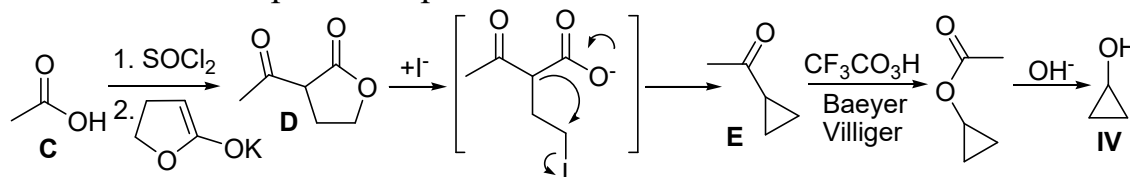
1,2. Решение данной задачи целесообразнее всего начать с рисования всех возможных изомеров с формулой C_3H_6O . Их всего 8 (по 0.25 балла, всего 2 балла).



Путей решения большое количество, но идея их общая. Сначала надо найти из схемы то превращение, которое однозначно приводит к какому-либо изомеру. Например, нагревание **C** (которое может быть кислотой, так как реагирует с тионил хлоридом) с карбонатом кальция – это классический метод получения ацетона. Из-за этого он и получил своё название ацетон от лат. *acetum* — уксус. Таким образом, **C** – это уксусная кислота, а **III** – это ацетон. Тогда часть цепочки расшифровывается на основании базовых знаний органической химии.

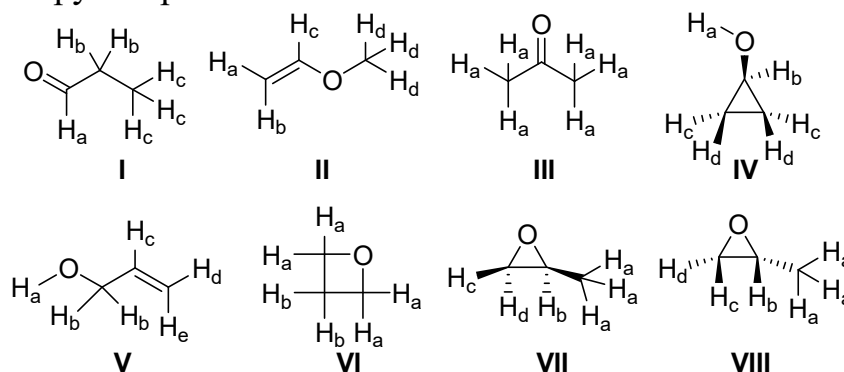


Затруднения может вызвать расшифровка последней части цепочки. Однако это можно сделать методом исключения. Из изомерных соединений остался циклопропанол, соответственно, это **IV**. Далее в CF_3CO_3H необходимо распознать реагент для реакции Байера-Виллигера. Тогда **E** – это циклопропилметилкетон. С другой стороны, **D** – это продукт ацилирования циклического енолята. Механистически его превращение в циклопропилметилкетон представляется как раскрытие цикла – декарбоксилирование – замыкание цикла.



3. Спирты за счет водородных связей имеют наибольшую $T_{кип}$ – категория *c*. Нециклические эфиры наименьшую – *a*, остальные – *b* (смотри таблицу).

4. Количество сигналов в 1H ЯМР спектре соответствует количеству неэквивалентных групп протонов.



N	T _{кип}	¹ H NMR	N	T _{кип}	¹ H NMR
I	<i>b</i> (49 °C)	3	V	<i>c</i> (97 °C)	5
II	<i>a</i> (6 °C)	4	VI	<i>b</i> (50 °C)	2
III	<i>b</i> (56 °C)	1	VII	<i>b</i> (35 °C)	4
IV	<i>c</i> (101 °C)	4	VIII	<i>b</i> (35 °C)	4

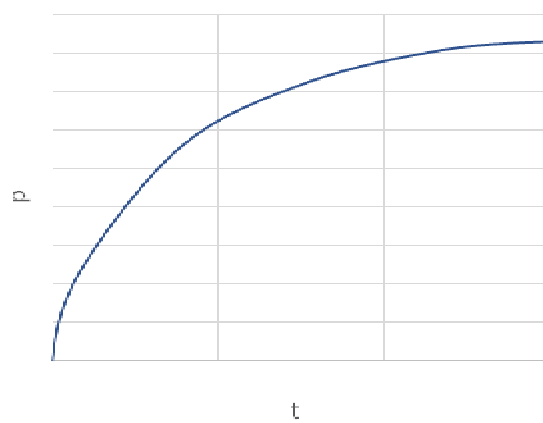
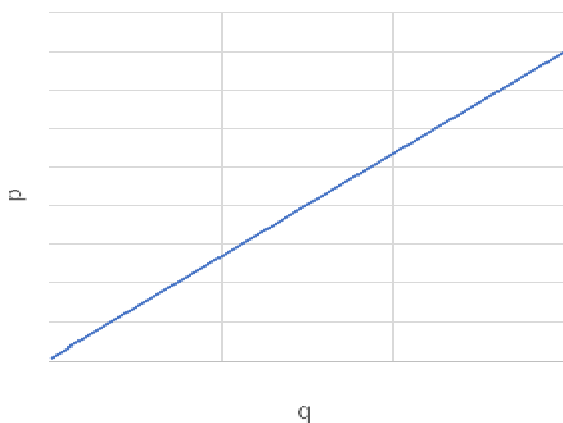
(п. 2 – по 0.5 балла каждая структура и по 0.1 балла каждое соответствие, всего 4.8 балла; п. 3 – каждая ячейка по 0.2 баллу, всего 1.6 баллов; п. 4 – каждая ячейка по 0.2 балла, всего 1.6 балла)

Задача 7 (автор Карпушкин Е.А.)

1. Мономер М расходуется в реакциях 2, 3 и 4. Монодисперсный полимер образуется при условии быстрого (мгновенного) инициирования и последующего медленного безобрывного (по условию k_t много меньше остальных констант скорости) роста полимерных цепей, поэтому протеканием реакции 4 пренебрежем.

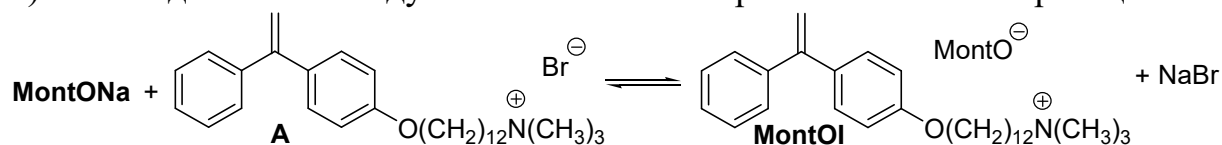
В итоге получаем $\frac{d[M]}{dt} = -k_{i,2}[I^-][M] - k_p[P_n^-][M]$. В каждый момент времени суммарная концентрация анионных частиц (I^- и P_n^-) равна исходной концентрации инициатора, а константы скоростей реакций 2 и 3 равны по условию. Тогда $\frac{d[M]}{dt} = -k_p[I]_0[M]$. Это уравнение реакции первого порядка, решение которого $[M] = [M]_0 e^{-k_p[I]_0 t}$ (как верный принимается также ответ с заменой k_p на $k_{i,2}$) (всего 2 балла)

2. Так как все цепи полимера растут равномерно, то средняя степень полимеризации пропорциональна количеству израсходованного мономера, которое, в свою очередь, пропорционально конверсии. Таким образом, зависимость средней степени полимеризации от конверсии – линейная возрастающая функция, выходящая из нуля. Так как скорость полимеризации по мере исчерпания мономера снижается (см. вопрос 1), то и скорость увеличения конверсии со временем постепенно снижается. Так как конверсия равна $1 - \frac{[M]}{[M]_0} = 1 - e^{-k_p[I]_0 t}$, то искомым графиком будет кривая с насыщением, асимптотически стремящаяся к максимально достижимой степени полимеризации.



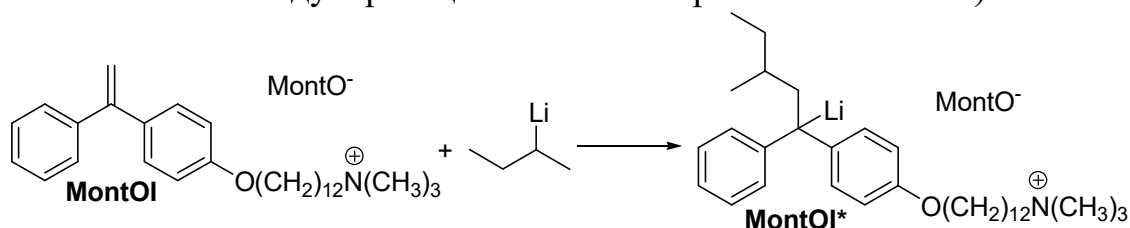
В качестве правильного ответа на вторую часть вопроса принимается любой график, согласующийся с кинетическим уравнением в ответе на вопрос 1, при его наличии (2 балла, по 1 баллу за график).

3. а) Взаимодействие между **MontONa** и **A** – обратимая обменная реакция:

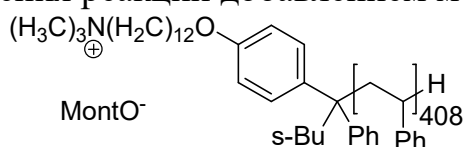


Константа равновесия этого процесса равна $K = \frac{[\text{MontOI}][\text{NaBr}]}{[\text{MontONa}][\text{A}]}$. Начальное количество **MontONa** равно $1.00 \text{ г} \cdot 0.92 \text{ мэкв/г} = 0.92 \text{ мэкв}$ (эквивалент в данной реакции соответствует одному моль кислотных обменных центров в натриевой форме), а исходное количество **A** – $0.52 \text{ г} / 500.56 \text{ г/моль} = 1.04 \text{ ммоль}$. Исходя из молярной массы катиона **A** (420.66 г/моль) и натрия (22.99 г/моль), протекание этой обменной реакции с участием 1 ммоль кислотных центров монтмориллонита приводит к увеличению массы последнего на 0.40 г. Так как масса монтмориллонита выросла на 0.20 г, в реакции приняли участие 0.50 ммоль **A** и кислотных центров **MontONa**, при этом образовалось по 0.50 ммоль **MontOI** и NaBr. Тогда $K = \frac{0.50 \cdot 0.50}{(0.92 - 0.50)(1.04 - 0.5)} = 1.1$.

б) (3 балла: 1 балл за каждую реакцию и 1 балл за расчет константы)



4. В реакции полимеризации прореагировало $25 \text{ г} \cdot 0.85 / 104.15 \text{ г/моль} = 204 \text{ ммоль}$ стирола, которые приходятся на 0.50 ммоль инициатора **MontOI***, таким образом, степень полимеризации полученного полимера составляет 408, и его структура (с учетом завершения реакции добавлением метанола):



Таким образом, на 1 экв. монтмориллонита приходится суммарно 420.66 г (катион **A**) + 57.12 г (*втор*-бутильная группа) + $408 \cdot 104.15 \text{ г}$ (звенья стирола) + 1.008 г (концевой атом водорода) = 42972 г полимера. Общая обменная емкость **MontONa** составляет 0.92 мэкв/г, но лишь 0.50 ммоль/г из кислотных центров модифицированы инициатором и активны в полимеризации (п. 3а), поэтому масса эквивалента **MontO** в полимеризации (за вычетом иона натрия) = $1000 / 0.50 - 22.99 = 1977 \text{ г}$. Таким образом, массовая доля **MontO** в композите составляет $1977 / (1977 + 42972) = 4.4\%$ (всего 3 балла).

Задача 8 (автор Илиевский Ф.)

1. Схема довольно проста, и к ее расшифровке можно подходить с разных сторон. Если мы сравним структуру **МК-4482** и исходной молекулы рибозы, мы увидим, что аномерный фрагмент в **МК-4482** имеет β -конфигурацию. Основываясь на схеме, можно сделать вывод, что построение стереоцентра происходит при сочетании

фрагментов структур **A** и **B**. Исходя из условий реакции, структура **A** и **B** может быть легко расшифрована как соответственно пентаацетилированная рибоза, а также би-силилированный по атомам кислорода урацил. Реакция между **A** и **B** – это реакция силил-Гильберта-Джонсона, в которой образуется нуклеозидная структура за счет алкилирования азина с последующим гидролизом триметилсилилового эфира. Затем щелочным гидролизом снимается ацетильная защита с ОН-групп, что приводит к уридину **D**. Превращение **D** в **F** это постановка кетальной защитной группы (соединение **E**) с последующей этерификацией первичной гидроксильной группы изомасляным ангидридом. Затем происходит введение триазольного фрагмента как формальная замена гидроксильной группы таутомера урацила, что дает соединение **G**. Наконец, нуклеофильное замещение триазола гидроксиламином дает соединение **H**, которое после снятия ацетонидной защиты в слабокислой среде дает **МК-4482** (8 структурных формул, каждая 0.75 балла, 6 баллов суммарно).

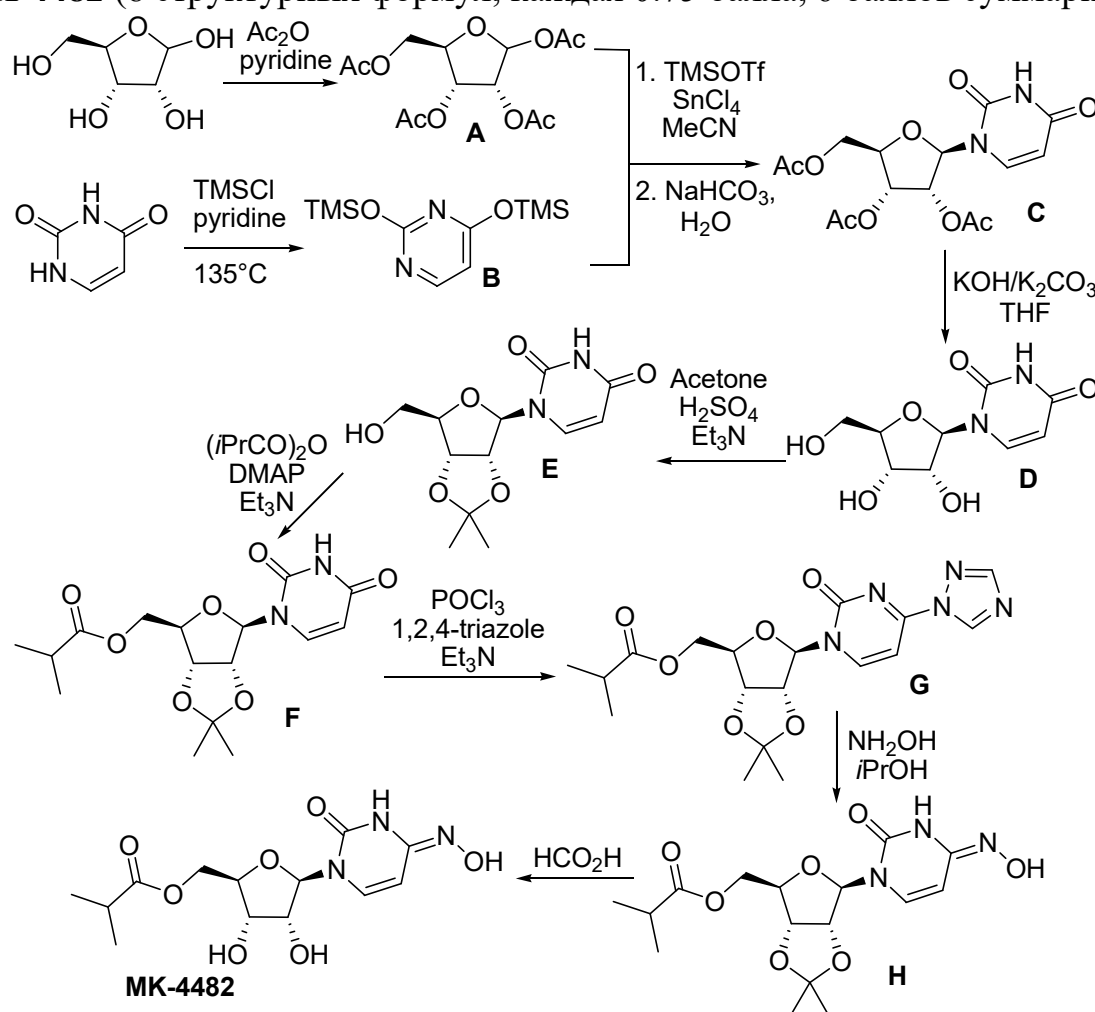
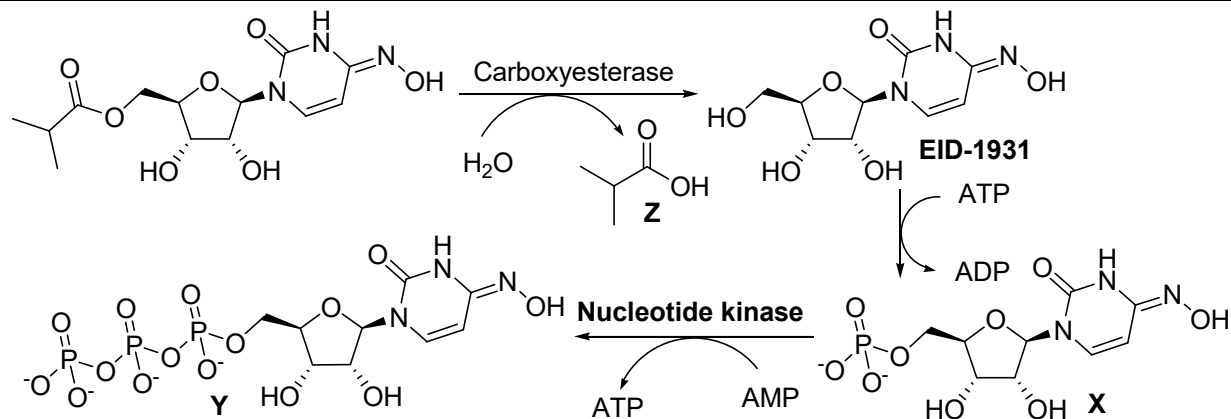
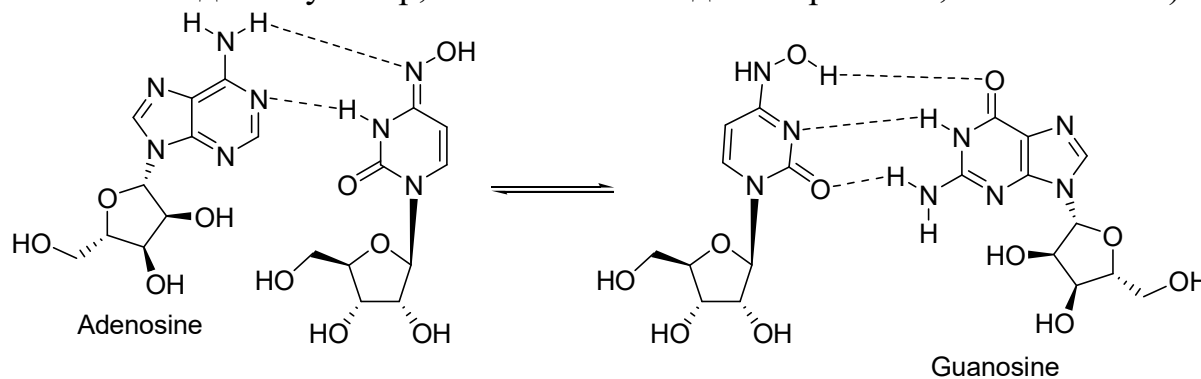


Схема активации **МК-4482** довольно ясна, особенно стадия фосфорилирования в присутствии фермента. Карбоксипептидаза расщепляет эфирную связь в **МК-4482**, давая **EIDD-1931**, который является нуклеозидным субстратом для фосфокиназы. Это фосфорилирование приводит к монофосфату **X**. Монофосфаты сами по себе не проникают в клетку из-за их высокого отрицательного заряда. Более того, трансформированный нуклеозид в нуклеотид быстро дифосфорилируется и дает активный нуклеотидтрифосфат **Y**, который является субстратом для РНК-зависимой РНК-полимеразы (4 структурных формулы, по 0.5 балла, суммарно 2 балла).



2. В структуре таутомеров показаны водородные связи, которые ответственны за образование пар Уотсона-Крика. В случае образования пары с аденозином водородная связь возникает за счет атома иминного атома азота, имеющего OH-группу в транс-положении NH связи гетероцикла как изображено на рисунке (0.5 балла за каждый таутомер, 0.5 балла за каждое спаривание, всего 2 балла).



Литература

1. Benkovics, T., McIntosh, J., Silverman, S., Kong, J., Maligres, P., Itoh, T., Yang, H., Huffman, M., Verma, D., Pan, W., Ho, H., Vroom, J., Knight, A., Hurtak, J., Morris, W., Strotman, N., Murphy, G., Maloney, K. and Fier, P., 2020. Evolving to an Ideal Synthesis of Molnupiravir, an Investigational Treatment for COVID-19. *ChemRxiv*, 2020. DOI:10.26434/chemrxiv.13472373.v1
 2. Ueda, T., Nishino, H., On the Hilbert-Johnson procedure for pyrimidine nucleoside synthesis. *J. Am. Chem. Soc.*, 1968. – 90(6). – 1678. DOI: 10.1021/ja01008a067
 3. Vasudevan, N., Ahlqvist, G., McGeough, C., Paymode, D., Cardoso, F., Lucas, T., Dietz, J., Opatz, T., Jamison, T., Gupton, F., Snead, D. A concise route to MK-4482 (EIDD-2801) from cytidine. *Chem. Commun.*, 2020. – 56. – 13363. DOI:10.1039/D0CC05944G
- Verwoerd, D., Kohlhage, H., Zillig, W. Specific Partial Hydrolysis of Nucleic Acids in Nucleotide Sequence Studies. *Nature*, 1961. – 192. – 1038. DOI:10.1038/1921038a0