

Автор – А.В. Гармаш

Описана следующая методика определения нитрат-ионов. К аликвоте анализируемого раствора добавляют 1 мл суспензии  $\text{CaCO}_3$  (1 г порошка  $\text{CaCO}_3$  на 100 мл воды) и выпаривают досуха. Затем добавляют 1 мл 20% раствора фенол-2,4-дисульфокислоты в концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и перемешивают. Через 5 мин раствор переносят в мерную колбу, добавляют 10 мл воды, затем концентрированный раствор аммиака до появления интенсивного окрашивания, затем еще 5 мл аммиака, раствор разбавляют водой до метки, перемешивают, помещают в кювету и измеряют оптическую плотность при 410 нм относительно воды.

1. Напишите уравнения реакций, происходящих в ходе выполнения методики.

--

2. Какова окраска продукта реакции (обведите)? Границами видимого диапазона электромагнитного спектра считайте 400 и 750 нм.

красная      оранжевая      желтая      зеленая      голубая      синяя      фиолетовая

3. Какие из указанных ионов и веществ (обведите) мешают определению нитратов по этой методике?

$\text{NO}_2^-$        $\text{NH}_4^+$        $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$        $\text{NH}_2\text{OH}$        $\text{Cl}^-$        $\text{Mg}^{2+}$        $\text{Ba}^{2+}$

Напишите уравнения (можно схемы) реакций, иллюстрирующие это мешающее действие. Укажите характер этого мешающего действия (плюс – завышение результатов, минус – занижение).

Уравнение или схема	Действие

4. При анализе аликвоты 5,00 мл стандартного раствора  $\text{KNO}_3$  (10,00 мкг/мл  $\text{NO}_3^-$ ) по указанной методике оптическая плотность окрашенного продукта, измеренная в кювете толщиной  $l = 1,00$  см при использовании мерной колбы объемом 25,00 мл, составила 0.303. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения  $\epsilon$  ( $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$ ) продукта реакции при 410 нм.  
Расчет:

$$\varepsilon = \boxed{\phantom{000}} \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{см}^{-1}$$

5. Примем, что абсолютная погрешность измерения светопропускания  $T$  (отношения интенсивности светового потока на выходе из кюветы к интенсивности потока на входе в кювету) постоянна и составляет  $\delta T = 0.005$ .

а) Каково значение оптической плотности  $A_{opt}$ , при котором относительная погрешность ее измерения  $\delta A/A$  минимальна?

$$A_{opt} = \boxed{\phantom{000}}$$

б) Чему равно (%) это значение относительной погрешности?

$$(\delta A/A)_{min} = \boxed{\phantom{000}} \%$$

в) Каков диапазон оптических плотностей ( $A_{min} - A_{max}$ ), при котором относительная погрешность не превосходит удвоенной минимальной?

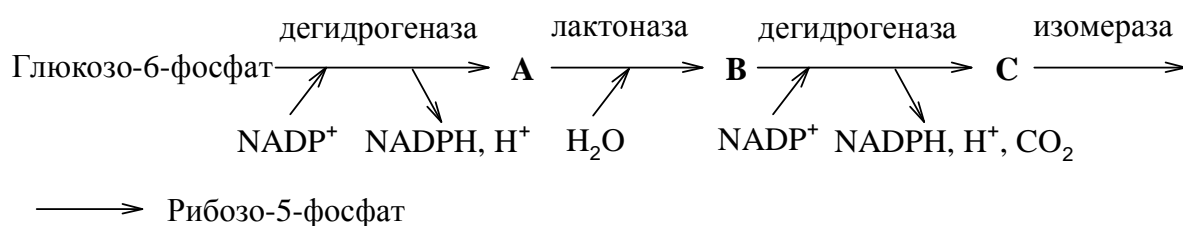
$$A_{min} = \boxed{\phantom{000}} \quad A_{max} = \boxed{\phantom{000}}$$

г) Какому диапазону концентраций нитрат-ионов (мкг/мл) в пробе ( $c_{min} - c_{max}$ ) это соответствует, если объем аликвоты может составлять от 0,5 до 100 мл, объем мерной колбы – от 25 до 100 мл, толщина кюветы – от 1 мм до 5 см?

$$c_{min} = \boxed{\phantom{000}} \text{ мкг/мл} \quad c_{max} = \boxed{\phantom{000}} \text{ мкг/мл}$$

## Биохимия (автор – А.К. Гладилин)

Наряду с общеизвестным процессом гликолиза, существует и другой путь окисления гексоз – так называемый пентофосфотазный путь, приводящий к образованию рибозо-5-фосфата и высокоэнергетического кофермента NADPH. Пентофосфотазный путь состоит из двух больших этапов: окислительного и неокислительного. Схема окислительного этапа приведена ниже.



где  $\text{NADP}^+$  и  $\text{NADPH}$  – соответственно, окисленная и восстановленная формы кофермента никотинамидадениндинуклеотидфосфата.

Все сахара, рассматриваемые в данной задаче, относятся к *D*-ряду.

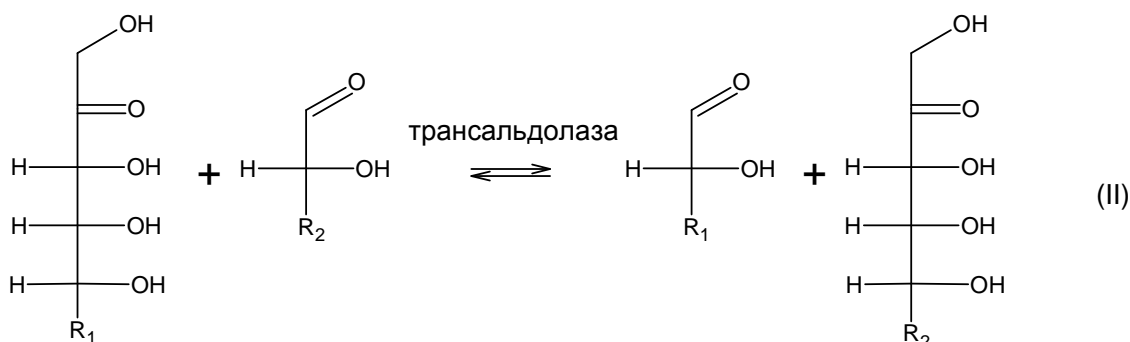
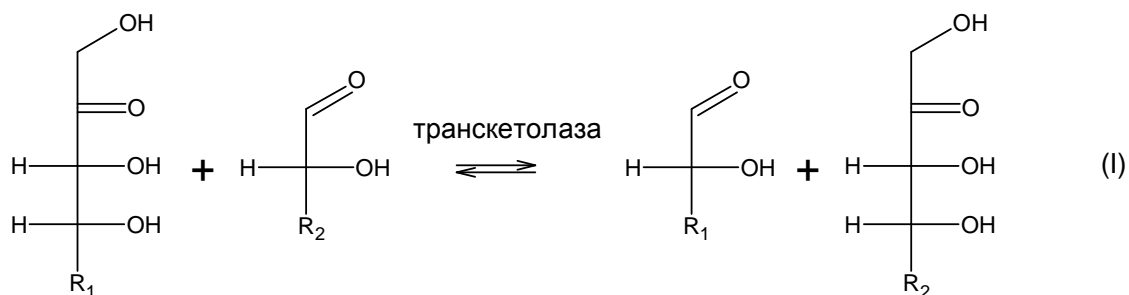
1. Приведите в проекции Фишера формулы глюкозо-6-фосфата, рибозо-5-фосфата и соединений А-С.

Результатом окислительного этапа являются образование одного эквивалента рибозо-5-фосфата и двух эквивалентов NADPH. В ситуации, когда потребности клетки в данных соединениях сбалансированы, реализуется только окислительный этап, а неокислительный этап отсутствует. Однако потребности разных клеток в рибозо-5-фосфате и NADPH могут сильно различаться. Данная проблема решается на неокислительном этапе пентофосфатного пути.

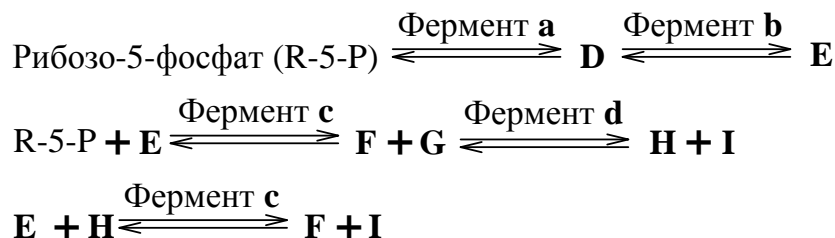
Рассмотрим случай жировой клетки, которая использует весь NADPH для синтеза жирных кислот, а получающийся одновременно в результате окислительного этапа рибозо-5-фосфат ей не нужен. В неокислительной стадии задействовано четыре фермента:

- а) фосфопентоизомераза, катализирующая взаимопревращения фосфопентокетоз и фосфопентоальдоз;
- б) фосфопентоэпимераза, катализирующая эпимеризацию (изменение ориентации гидрооксильной группы у одного атома углерода) фосфопентоз;
- в) транскетолаза, катализирующая перенос  $\text{C}_2$ -фрагмента от фосфокетоз на фосфоальдозы (схема I);

d) трансальдолаза, катализирующая перенос C<sub>3</sub>-фрагмента от фосфокетоз на фосфоальдозы (схема II).



Последовательность реакций неокислительного этапа приведена ниже:

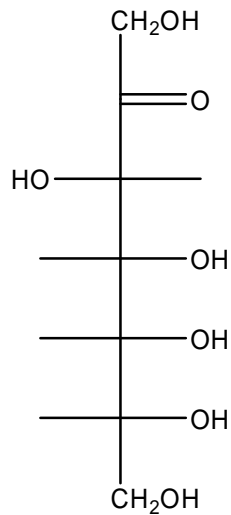


Образование фосфокетоз, катализируемое ферментами **c** и **d**, протекает стереоспецифично. В таблице дана информация об ориентации OH-группы фосфокетозы, образующейся из карбонильной группы исходной фосфоальдозы.

Исходные вещества	Продукты	Номер атома С в продукте-кетозе	Ориентация OH-группы в проекции Фишера при данном атоме С
R-5-P, E	<b>F, G</b>	3	Влево
<b>F, G</b>	<b>H, I</b>	4	Вправо
<b>E, H</b>	<b>F, I</b>	3	Влево

2. Приведите в проекции Фишера формулы соединений **D-I**.

Одним из промежуточных продуктов пентофосфатазного пути является производное гептоза седогептулозы:



3. Изобразите пиранозную форму седогептулозы в проекции Хеурса.

В листе ответов приведены «заготовки» двух возможных конформационных формул.

4. Расставьте заместители для обеих конформационных форм для случая  $\beta$ -аномера седогептулозы.

5. Какая из формул соответствует более стабильной конформации?

6. Сколько моноацетонидных изомеров возможно для каждой конформационной формулы 1-О-метил- $\beta$ -седогептулопиранозы?

7. Приведите конформационные формулы всех возможных моноацетонидов 1-О-метил- $\beta$ -седогептулопиранозы. Под каждым моноацетонидом укажите, сколько кресельных конформеров для него возможно.

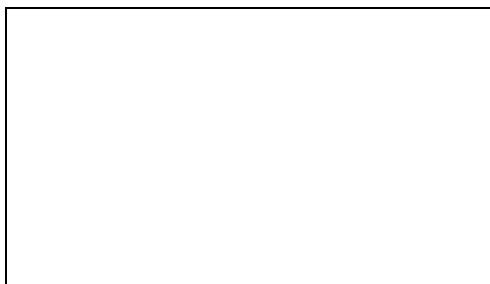
**1. Формулы глюкозо-6-фосфата, рибозо-5-фосфата и А-С в проекции Фишера.**

Глюкозо-6-фосфат	Рибозо-5-фосфат	А
<b>В</b>	<b>С</b>	

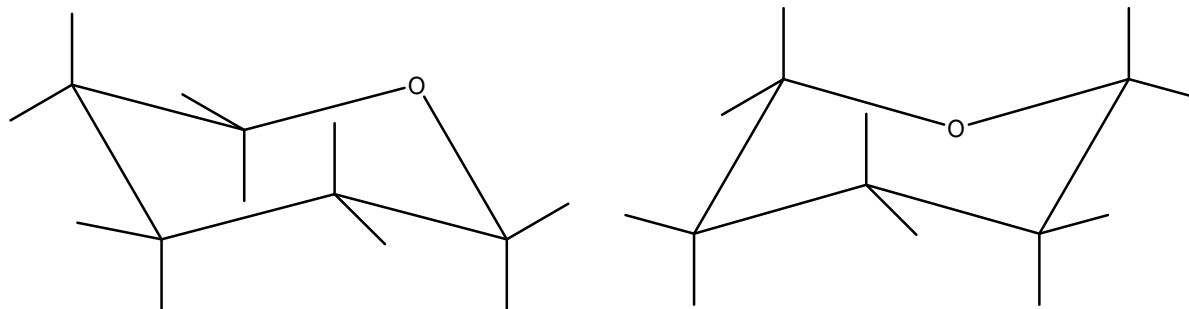
**2. Формулы D-I в проекции Фишера.**

<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
<b>G</b>	<b>H</b>	<b>I</b>

**3. Пиранозную форма седогептулозы в проекции Хеурса**



**4. Расставьте заместители для обеих конформационных форм для случае  $\beta$ -аномера седогептулопиранозы.**



**5. Какая из формул соответствует более стабильной конформации (выберите из приведенных ниже вариантов)**

- Структура слева
- Структура справа
- Однозначный вывод сделать невозможно

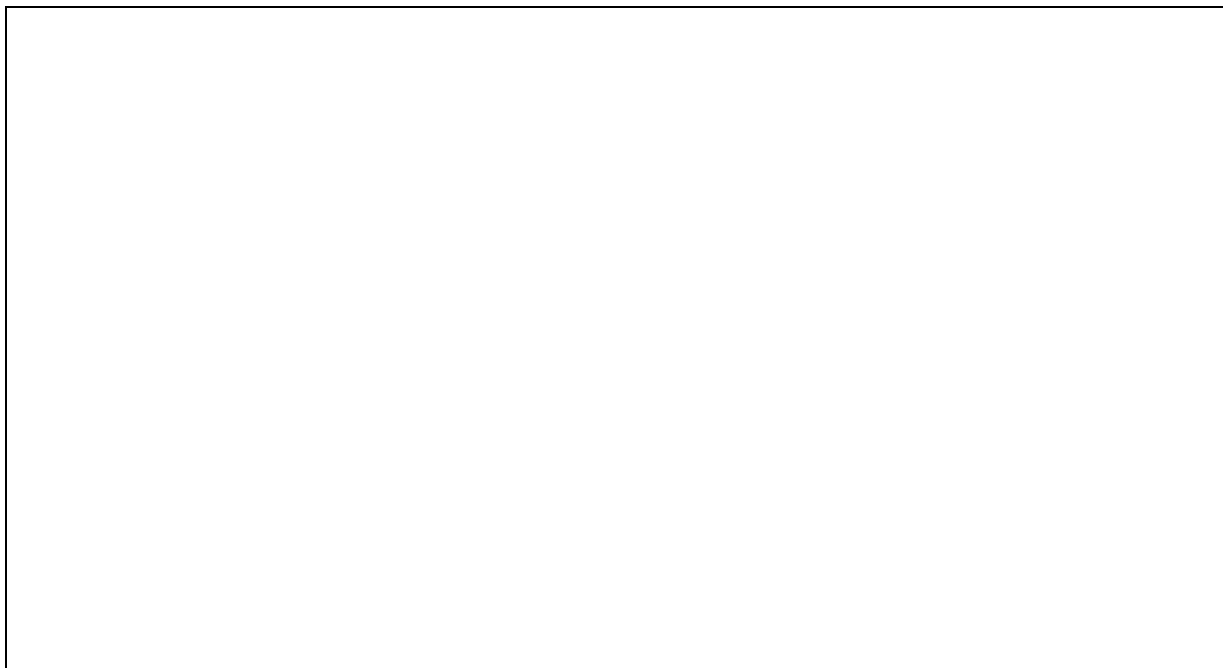
**6. Сколько моноацетонидных изомеров возможно для каждой конформационной формулы 1-О-метил- $\beta$ -седогептулопиранозы.**

Для конформации, заготовка которой дана в п. 4 слева \_\_\_\_\_

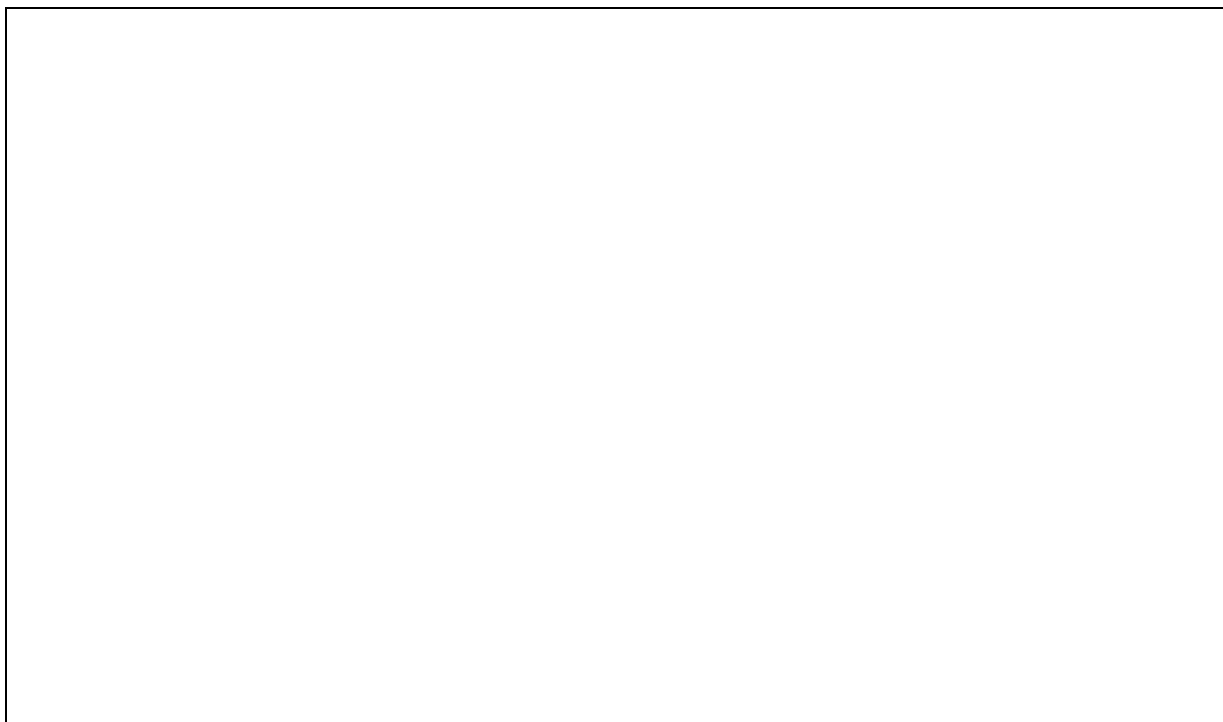
Для конформации, заготовка которой дана в п. 4 справа \_\_\_\_\_

**7. Приведите конформационные формулы всех возможных моноацетонидов 1-О-метил-β-седогептулопиранозы. Под каждым моноацетонидом укажите, сколько кресельных конформеров для него возможно.**

Для конформации, заготовка которой дана в п. 4 слева



Для конформации, заготовка которой дана в п. 4 справа





Разбалловка.

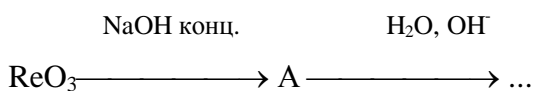
1. По 3 балла за каждую формулу, итого 15 баллов.
2. По 5 баллов за каждую формулу, итого 30 баллов.
3. 5 баллов.
4. По 5 баллов за каждую формулу, итого 10 баллов.
5. 5 баллов.
6. По 5 баллов за каждый ответ, итого 10 баллов.
7. 25 баллов.

Итого: 100 баллов.

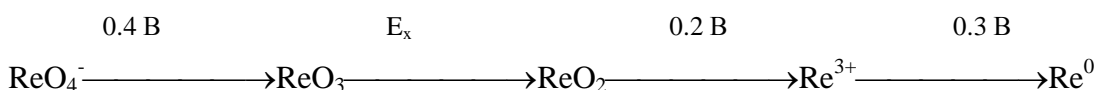
## Неорганическая химия (автор – Р. В. Панин)

В то время как оксид  $\text{MnO}_3$  до сих пор не получен, аналогичное соединение с рением хорошо известно и может быть легко синтезировано восстановлением рениевого ангидрида.

1) Проиллюстрируйте химические свойства  $\text{ReO}_3$  при помощи следующей цепочки превращений (2 балла):



Ниже представлен фрагмент диаграммы Латимера для рения ( $\text{pH}=0$ )



- 2) Определите неизвестное значение  $E_x$ , если  $E^0(\text{ReO}_4^-/\text{Re}) = 0.39 \text{ В}$  (1 балл)
- 3) Устойчив ли  $\text{ReO}_3$  к диспропорционированию? Если нет, то на какие продукты? Ответ подтвердите расчетом. (2 балла)

Окисление  $\text{ReO}_3$  пероксидом водорода позволяет получить рениевую кислоту и ее соли перренаты – аналоги перманганатов.

4) Какую окраску должны иметь кристаллические пертехнаты и перренаты? (2 балла)

$\text{ReO}_3$  кристаллизуется в кубической элементарной ячейке с параметром  $a=3.734 \text{ \AA}$ . Атомы рения находятся в вершинах куба, а атомы кислорода – на серединах всех его ребер.

- 5) Оцените число формульных единиц  $\text{ReO}_3$  в ячейке. (1 балл)
- 6) Рассчитайте плотность триоксида рения. Как можно подтвердить Ваш расчет экспериментально? Как будут соотноситься между собой экспериментальная и расчетная плотность  $\text{ReO}_3$ ? (3 балла)

Триоксиды известны и для других элементов – например, Cr, U, W, Cl, Xe, Mo, S.

- 7) Какие из них можно синтезировать прямым взаимодействием простых веществ? (3 балла)
- 8) Структура триоксида какого из вышеперечисленных элементов будет иметь наибольшее сходство со структурой  $\text{ReO}_3$ ? Обоснуйте Ваш выбор. (1 балл)

При восстановлении фосфорноватистой кислотой солянокислого раствора перрената калия образуется синяя комплексная соль Y, содержащая по данным элементного анализа 48.3 массовых % рения. Магнитные измерения показывают, что Y не содержит неспаренных электронов.

9) Установите формулу комплексной соли Y, если известно, что она содержит 2 атома рения на формульную единицу, и напишите уравнение реакции. (2 балла)

10) Попробуйте объяснить строение Y с позиции метода валентных связей. (3 балла)

Итого 20 баллов.

## Химическая кинетика (автор – И.О. Глебов)

Для определения механизма реакции  $A + B = P$  был проведен ряд экспериментов. В первом эксперименте определялось изменение концентрации вещества В с течением времени при температуре  $25^{\circ}\text{C}$ . Начальные концентрации веществ А и В составляли 1 М и  $10^{-3}$  М соответственно. Результаты эксперимента представлены в таблице № 1.

Таблица № 1.

t, мин	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
[B], мМ	1,00	0,90	0,80	0,70	0,61	0,51	0,42	0,34	0,26	0,19
10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
0,14	0,0943	0,0622	0,0400	0,0252	0,0157	0,0097	0,0059	0,0036	0,0022	0,0013

**№1.** Почему в данном эксперименте целесообразно следить за концентрацией вещества В? (0,5 балла)

**№2.** Определите порядок реакции по веществу В в начале и в конце реакции. (3 балла)

Далее была определена начальная скорость реакции при различных условиях (см. таблицу № 2).

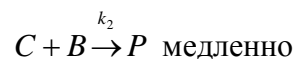
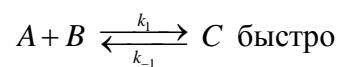
Таблица № 2.

[A], М	[B], мМ	t° C	r, мкмоль/(л с)
1,0	1,0	25	1,67
2,0	0,5	25	1,67
1,0	0,004	25	0,309
0,5	0,002	25	0,154
1,5	1,0	50	1,68
0,7	0,001	50	0,250

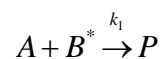
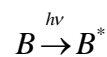
**№ 3.** Определите порядок реакции по веществу А, константу скорости при  $25^{\circ}\text{C}$  и энергию активации. (1,5 балла)

Для данной реакции было предложено несколько механизмов:

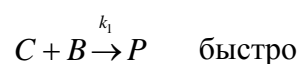
Механизм 1



Механизм 2



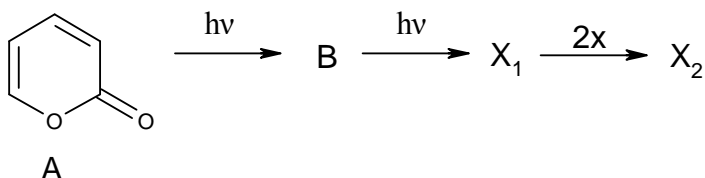
Механизм 3



**№ 4.** Используя приближенные методы химической кинетики, найдите выражение для скорости реакции в каждом из рассмотренных механизмов. Сравнив результаты с данными о порядке реакции, выберите подходящий механизм. (3 балла)

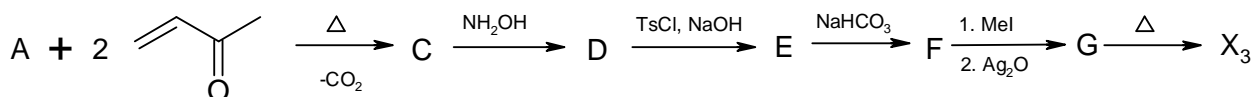
## Органическая химия (автор – А.А. Зейфман)

$\alpha$ -пирон (А) может быть использован в качестве исходного вещества для получения ряда интересных (и не очень) углеводородов  $X_1$ - $X_6$  состава  $C_nH_n$ . Так, при облучении А в аргоновой матрице или полости карцеранда переходит в В, дальнейшее облучение которого дает ненасыщенный углеводород  $X_1$ . Этот углеводород крайне неустойчив, и практически мгновенно димеризуется с образованием  $X_2$ :



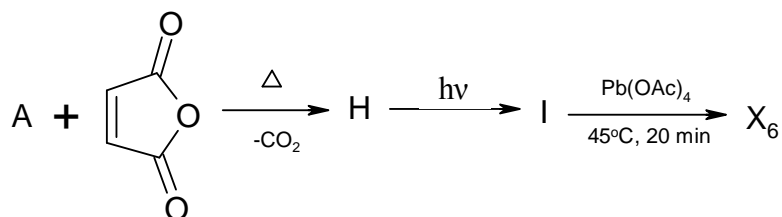
1. Определите структурные формулы веществ В,  $X_1$  и  $X_2$ . (3 балла)
2. Объясните причину неустойчивости  $X_1$ . (1 балл)

Углеводород  $X_3$ , обладающий высокой симметрией и имеющий в спектре ПМР два мультиплета с хим. сдвигом 7,7 м.д. (2H) и 6,7 м.д. (6H), также может быть синтезирован из  $\alpha$ -пирона по следующей схеме:



3. Определите строение веществ С-Г и углеводорода  $X_3$ ; для С укажите стереохимию. (6,5 баллов)
4. Какое тривиальное название имеет углеводород  $X_3$ ? (0,5 балла)
5.  $X_3$  при нагревании до  $250^\circ\text{C}$  разлагается на  $X_4$  и  $X_5$ . Предложите структуру этих веществ (чтобы понять, где  $X_4$ , а где -  $X_5$ , необходимо решить третью часть задачи). (2 балла)
6. Превращение типа D в F обычно проводят в сильноокислой среде при нагревании. Объясните необходимость изменения условий реакции в синтезе  $X_3$ . (1 балл)

Наконец, валентный изомер углеводорода  $X_4$ , углеводород  $X_6$ , может быть получен из А нагреванием с малеиновым ангидридом с последующим облучением и окислительным декарбоксилированием:

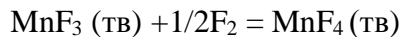


7. Определите строение веществ Н, I и  $X_6$ . (3 балла)
8. Какое тривиальное название имеет  $X_6$ ? (0,5 балла)
9. Предложите способ получения  $\alpha$ -пирона из формальдегида, винилуксусной кислоты  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$ , NBS,  $\text{Et}_3\text{N}$  и необходимых реагентов в 3 стадии. (5 баллов)

Всего 22,5 балла

Когда оценивают шансы на успех при синтезе нового химического соединения, часто используют величины энергий кристаллических решеток. Эти энергии можно рассчитать теоретически.

Можно ли синтезировать  $\text{MnF}_4$  по реакции:



если энергии кристаллических решеток  $\text{MnF}_4$  и  $\text{MnF}_3$  равны, соответственно,  $-906$  и  $-690$  кДж/моль?

энтальпия образования атома фтора:  $73.9$  кДж/моль

сродство к электрону атома фтора:  $-334$  кДж/моль

четвертый потенциал ионизации марганца:  $450$  кДж/моль

Все величины относятся к  $0 \text{ K}$ .

Дайте заключение о возможности синтеза. Какие допущения сделаны? Оцените давление фтора в системе, при котором синтез  $\text{MnF}_4$  может быть осуществлен при  $298 \text{ K}$ . Эта оценка снизу или сверху?