

Задача 1. Шпинель (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Очки	1	2	2	2	1,5	1,5	10

Автор – А.А. Дроздов

Для получения фазы со структурой шпинели смешали нитраты металлов X и Y в соотношении 1 : 2 и прокалили. Нитрат металла X при действии аммиака образует белый аморфный осадок гидроксида, растворимый в избытке реагента. Нитрат металла Y образует кристаллогидрат аметистового цвета, который при растворении в воде буреет, образуя желтоватый раствор, становящийся бесцветным лишь при сильном подкислении азотной кислотой.

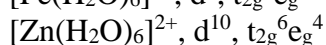
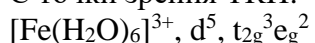
- 1) Запишите формулу шпинели. (1 балл)
- 2) Рассмотрите строение гексаакваионов X и Y с позиций ТКП. (2 балла)
- 3) Рассчитайте ЭСКП для двух аквакомплексов. (2 балла)
- 4) В структуре шпинели две трети катионов находится в октаэдрическом окружении, а одна треть – в тетраэдрическом. Предскажите координационное число каждого катиона в полученной шпинели, основываясь на ТКП. (2 балла)
- 5) Приведите структурные формулы трех различных катионов, образующихся при гидролизе гексаакваиона X. (1,5 балла)
- 6) Предложите способ получения безводного нитрата металла X исходя из металла. Запишите уравнения реакций и укажите условия их протекания. (1,5 балла)

Решение

1) Из описания свойств нитратов можно сделать вывод, что X – это цинк, а Y – железо. При прокаливании смеси нитратов цинка и железа (неважно, в какой степени окисления находилось железо в исходном нитрате) образуется шпинель состава $ZnFe_2O_4$.

2) В водном растворе нитратов в сильноокислотной среде ионы железа и цинка присутствуют в виде гексаакваионов.

С точки зрения ТКП:

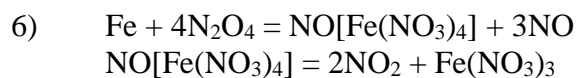
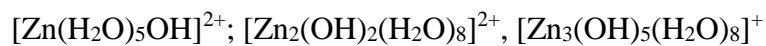


3) В обоих случаях ЭСКП = 0

4) С точки зрения ТКП ни один из катионов не имеет предпочтения в заполнении октаэдрических позиций. Должно реализоваться статистическое заполнение октаэдрических и тетраэдрических пустот катионами. В реальной структуре (см. A. Kremenovich et al, $ZnFe_2O_4$ antiferromagnetic structure redetermination//Journ. Magnet. And

Magn. Mater., 2017, v. 426, pp. 264 - 266) также реализуется смешанное заполнение обеих позиций, AB_2O_4 : $A = Zn_{1-x}Fe_x$, $B = Zn_xFe_{2-x}$, причем параметр x варьируется в зависимости от метода синтеза и температуры термообработки.

5) В растворе нитрата цинка происходит гидролиз гексаакваионов, сопровождающийся поликонденсацией. Возможные варианты ответа:

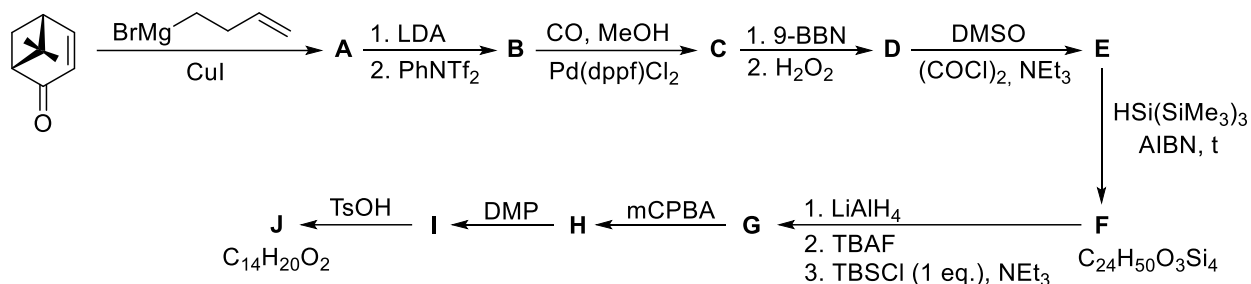


Синтез проводят в ацетонитриле или этилацетате, образовавшийся нитрозильный комплекс разлагают в вакууме слабым нагреванием

Задача 2. Полный синтез (10 баллов)

Автор – Л.В.Ромашов

Ниже представлен фрагмент полного синтеза некоторого терпеноида:



Определите неизвестные вещества **A–J**, если дополнительно известно, что:

- бициклическое вещество **F** не содержит мостиковых атомов углерода;
- стереоселективность превращения **G**→**H** определяется водородным связыванием;
- в ^1H ЯМР спектре вещества **J** присутствует синглет при 6.7 м.д.

При изображении структурных формул указывайте конфигурацию стереоцентров с помощью клиновидных проекций.

Принятые сокращения:

LDA – диизопропиламид лития

Tf –трифторметансульфонил

dppf – 1,1'-бис(дифенилфосфино)ферроцен

9-BBN – 9-борабицикло[3.3.1]нонан

DMSO – диметилсульфоксид

AIBN – 2,2'-азобис(изобутиронитрил)

TBAF – фторид тетрабутиламмония

TBS – трет-бутилдиметилсилил

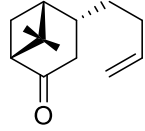
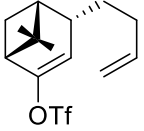
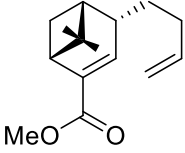
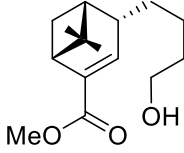
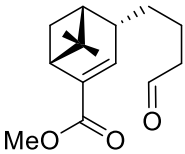
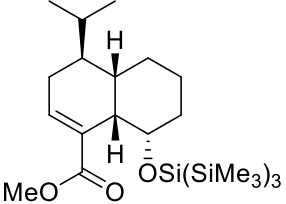
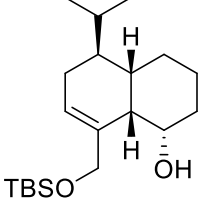
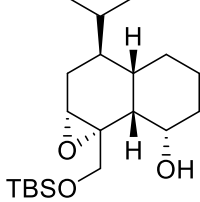
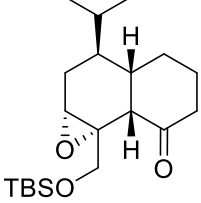
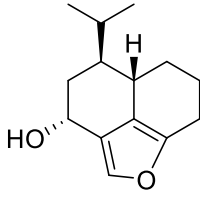
mCPBA – мета-хлорпербензойная кислота

DMP – периодинан Десса-Мартина

Ts – пара-толуолсульфонил

Бланк ответов:

Структурные формулы (с указанием стереохимии)

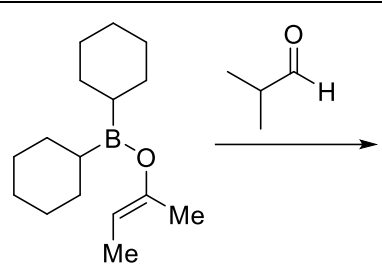
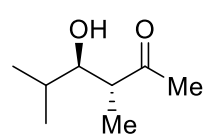
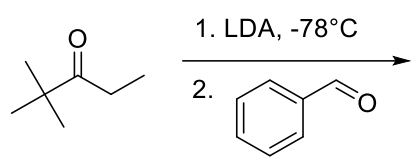
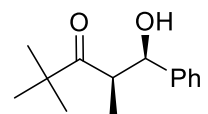
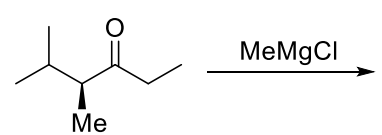
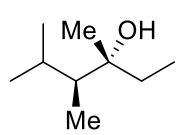
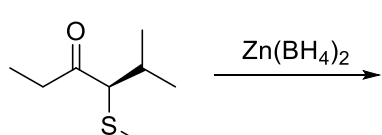
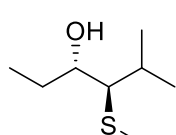
A	B
	
C	D
	
E	F
	
G	H
	
I	J
	

Задача 3. Стереоселективность нуклеофильного присоединения (10 баллов)

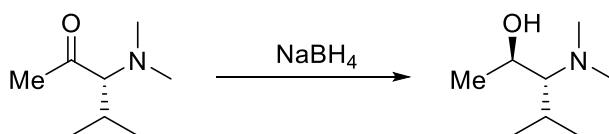
Автор – Л.В.Ромашов

Стереоселективность нуклеофильного присоединения по карбонильной группе имеет большое значение в синтезе сложных органических молекул.

Укажите основные продукты приведенных ниже реакций. Для каждого продукта укажите, образуется он в виде единственного изомера или рацемата. Для рацематов достаточно указать структуру одного энантиомера.

	Реакция	Основной продукт	Рацемат или один изомер?
A)			рацемат
B)			рацемат
B)			1 изомер
Г)			1 изомер

Объясните стереоселективность следующей реакции:



Изобразите с помощью проекции Ньюмена реагирующую конформацию и направление атаки нуклеофила.

Схема атаки:



В реагирующей конформации электроноацепторная диметиламино-группа должна быть перпендикулярна карбонильной группе (полярный вариант модели Фелкина-Ана), так как в этом случае σ^* (C–N) МО стабилизирует конформацию за счет взаимодействия с π (C=O) МО и увеличивает электрофильность карбонильность карбонильной группы за счет взаимодействия с π^* (C=O) МО.



Задача 4. Равновесия в растворах мышьяковой кислоты (10 баллов)

Автор – Д.В.Кандаскалов

На графике представлена распределительная диаграмма (график зависимости доли As-содержащих частиц в растворе от pH раствора) для мышьяковой кислоты.



1. Определите каким As-содержащим частицам соответствуют графики I, II, III, IV.
2. По графику оцените все константы диссоциации мышьяковой кислоты.
3. Запишите точное математическое уравнение (через константы и $[H^+]$) для кривой I (зеленая). Как можно упростить это уравнение при $pH=2$?
4. При каком pH концентрация ионов гидроарсената превышает концентрацию ионов дигидроарсената в 2020 раз?
5. Рассчитайте pH водных растворов гидроарсената натрия с концентрациями 0.2020 M и 10^{-6} M.
6. Хорошим ли буфером будет раствор $H_3AsO_4 - KH_2AsO_4$? Объясните.
7. Нарисуйте схематически, кривую титрования H_3AsO_4 щелочью ($pH = f(V_{щелочи})$) и укажите на Вашем графике те значения pH, которые соответствуют pK_3 и $(pK_1+pK_2)/2$.
8. Предполагается существование метамышьяковой кислоты $HAsO_3$. Сравните $pK_1(H_3AsO_4)$ и $pK_1(HAsO_3)$, оценив численно на сколько эти pK отличались бы.
9. Возьмем в качестве растворителя жидкий аммиак. Какие частицы являются кислотой и основанием в этом веществе?
10. Как поменяется кислотная сила H_3AsO_4 в аммиаке по сравнению с водой?

Решение

1. I - $[\text{H}_3\text{AsO}_4]$, II - $[\text{H}_2\text{AsO}_4^-]$, III - $[\text{HAsO}_4^{2-}]$, IV - $[\text{AsO}_4^{3-}]$.

2. $pK_1=2,25$; $pK_2=7$; $pK_3=11,5$.

Например, используя первую константу:

$$K_1 = \frac{[H^+] \cdot [H_2AsO_4^-]}{[H_3AsO_4]}, \text{ пересечение графиков I и II означает, что}$$

$$[H_2AsO_4^-] = [H_3AsO_4] \Rightarrow K_1 = [H^+] \text{ или } pK_1 = pH.$$

3.

$$\begin{aligned} \alpha(H_3A) &= \frac{[H_3A]}{[H_3A] + [H_2A^-] + [HA^{2-}] + [A^{3-}]} = \\ &= \frac{1}{\frac{[H_3A]}{[H_3A]} + \frac{[H_2A^-]}{[H_3A]} + \frac{[HA^{2-}]}{[H_3A]} + \frac{[A^{3-}]}{[H_3A]}} = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot K_2}{[H^+]^2} + \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{[H^+]^3}} \end{aligned}$$

Из графика мы видим, что при $pH=2$ существуют в основном 2 формы: H_3A и H_2A^- , тогда уравнение упростится:

$$\alpha(H_3A) = \frac{[H_3A]}{[H_3A] + [H_2A^-]} = \frac{1}{1 + \frac{K_1}{[H^+]}} = \frac{[H^+]}{[H^+] + K_1}$$

4. Используем ту константу диссоциации, где задействованы два аниона. Это будет K_2 :

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]} \Rightarrow [H^+] = \frac{K_2 \cdot [H_2AsO_4^-]}{[HAsO_4^{2-}]} = \frac{10^{-7}}{2020} = 4,9 \cdot 10^{-11} \Rightarrow pH = 10,3$$

5. Запишем равновесие равновесия в растворе (учитывая автопротолиз воды):

$$K_3 = \frac{[H^+] \cdot [AsO_4^{3-}]}{[HAsO_4^{2-}]} \Rightarrow [AsO_4^{3-}] = \frac{K_3 \cdot [HAsO_4^{2-}]}{[H^+]}$$

$$K_2 = \frac{[H^+] \cdot [HAsO_4^{2-}]}{[H_2AsO_4^-]} \Rightarrow [H_2AsO_4^-] = \frac{[H^+] \cdot [HAsO_4^{2-}]}{K_2};$$

$$[H^+] = [AsO_4^{3-}] - [H_2AsO_4^-] + [OH^-] = \frac{K_3 \cdot [HAsO_4^{2-}]}{[H^+]} - \frac{[H^+] \cdot [HAsO_4^{2-}]}{K_2} + \frac{K_w}{[H^+]}. \text{ Отже:}$$

$$[H^+] = \sqrt{\frac{(K_3 \cdot [HAsO_4^{2-}] + K_w) \cdot K_2}{K_2 + [HAsO_4^{2-}]}}.$$

При условии $K_3 \cdot [HAsO_4^{2-}] \gg K_w = 10^{-14}$ и $K_2 \ll [HAsO_4^{2-}]$ мы получим:

$$[H^+] = \sqrt{K_2 \cdot K_3} \text{ или } pH = \frac{pK_2 + pK_3}{2}.$$

Для концентрации 0,2020 М следующие условия выполняются:

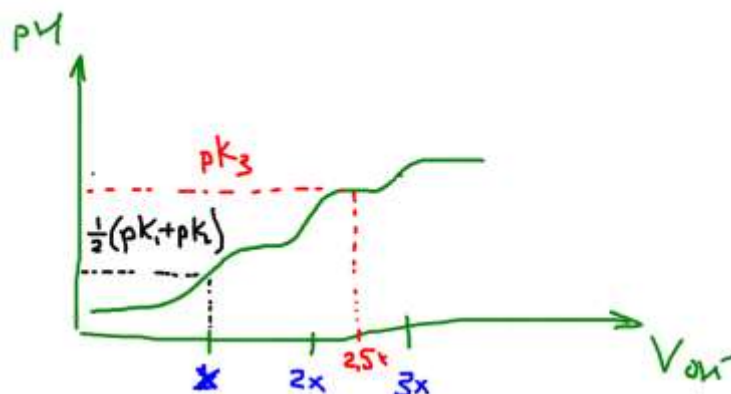
$$K_3 \cdot [\text{HAsO}_4^{2-}] \gg K_w = 10^{-14} \text{ и } K_2 \ll [\text{HAsO}_4^{2-}] \text{ тогда } pH = \frac{7 + 11,5}{2} = 9,25$$

Для концентрации 10^{-6} М выполняется условие: $K_3 \cdot [\text{HAsO}_4^{2-}] \ll K_w = 10^{-14}$:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_2}{K_2 + [\text{HAsO}_4^{2-}]}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 10^{-7}}{10^{-7} + 10^{-6}}} = 3 \cdot 10^{-8} \text{ моль/л тоді } pH = 7,52.$$

6. Мышьяковая кислота довольно сильная по первой ступени ($pK_1=2.25$), поэтому это будет слабый буфер, намного лучше использовать буфер по 2-й или 3-й степени дисоциации.

7.



Для $0.5(pK_1+pK_2)$ это pH первой точки эквивалентности и для pK_3 это 2,5-я эквивалентность (половиная эквивалентность после второй точки эквивалентности).

8. Такая кислота имела бы топологию $\text{AsO}_2(\text{OH})$

	$\text{XO}_n(\text{OH})_m$			
n	3	2	1	0
K_{a1}	очень большая	$\sim 10^{-2}$	$\sim 10^{-2} - 10^{-3}$	$\sim 10^{-7} - 10^{-9}$

Значит, была бы сильной кислотой ($pK=-2$), что на 4-5 единицы больше, чем для H_3AsO_4 .

Ответ сильнее на 3-6 единицы принимается правильным

9. Запишем уравнение автопротолиза аммиака: $2\text{NH}_3 \leftrightarrow \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$

Кислота способна отдавать протон – это NH_4^+ , основание способно принимать протон – NH_2^- .

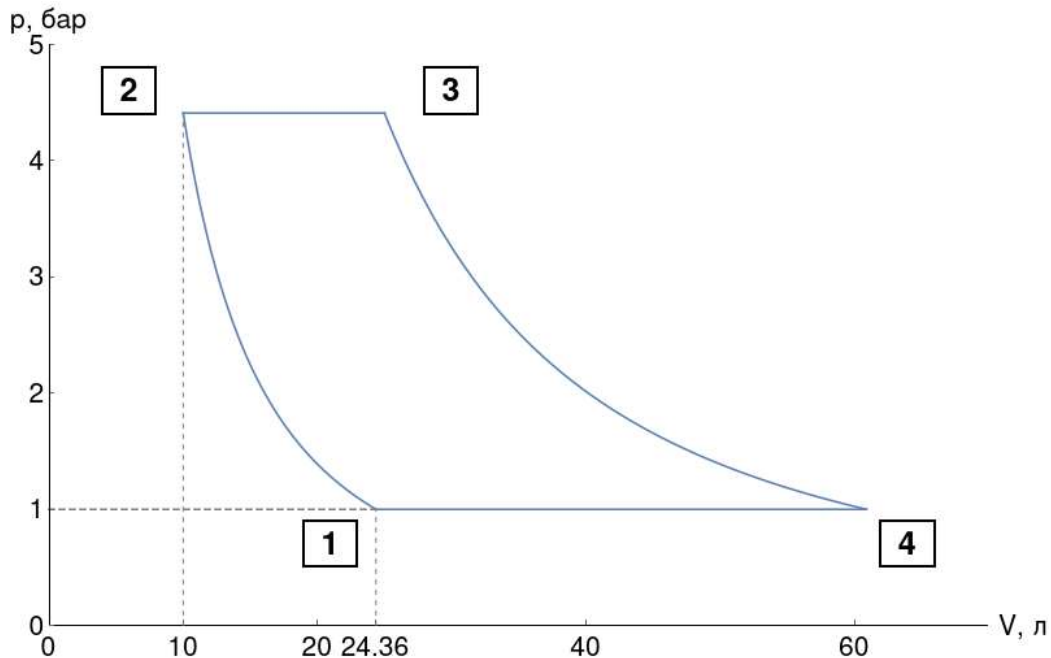
10. Аммиак – более основной чем вода, тогда мышьяковая кислота будет в нем сильнее, чем в воде.

1	2	3	4	5	Σ
1	2	4	1	2	10

Задача 5. Цикл Брайтона (10 баллов)

Автор – Д.В. Хохлов

На рисунке приведен цикл Брайтона для 1 моля гелия. Переходы 1→2 и 3→4 адиабатические, 2→3 и 4→1 изобарные. Все процессы осуществляются обратимо.



1. Выберите направление обхода цикла (по часовой стрелке или против), в котором цикл функционирует как тепловая машина (производит работу).
2. Изобразите (качественно) цикл в координатах T-S.
3. КПД цикла Брайтона $\eta = 1 - (p_1/p_2)^x$. Определите x , если p_1 — давление газа в точке 1, p_2 — давление газа в точке 2.
Подсказка: используйте уравнение адиабаты в форме $f(p, T) = \text{const}$
4. Рассчитайте КПД цикла, изображенного на рисунке выше.
5. Аналогичный цикл запустили в противоположном направлении так, чтобы он функционировал в качестве холодильника. Определите коэффициент производительности такого холодильника.

Необходимые формулы:

Уравнение адиабаты $pV^\gamma = \text{const}$, $\gamma = C_p/C_v$;

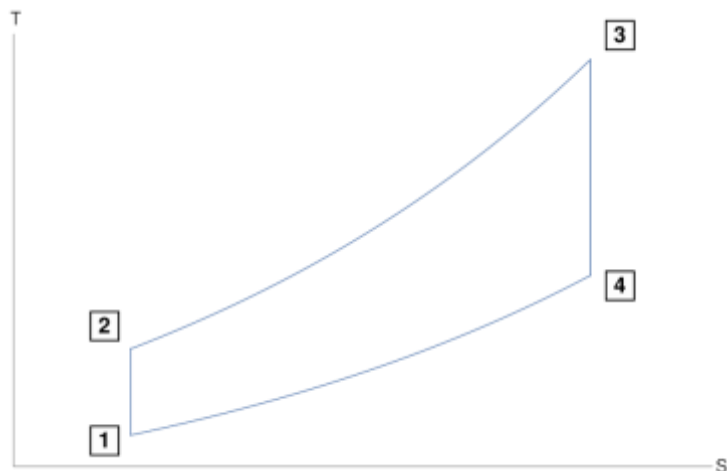
КПД тепловой машины $\eta = W/Q_h$, W — произведенная работа, Q_h — теплота, забираемая от горячего резервуара;

Коэффициент производительности холодильника Q_c/W , W — затраченная работа, Q_c — теплота, забираемая от холодного резервуара.

Решение

1. $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$, по часовой. В этом случае произведенная работа будет больше потраченной.
(1 балл за направление, независимо от наличия объяснения)

2.



(1 балл за вертикальные линии адиабат, 1 балл за экспоненциальный рост $T = f(S)$ в изобарных процессах, -0.5 балла за неправильную выпуклость кривых $2 \rightarrow 3$ и $4 \rightarrow 1$).

Перевернутый ($S-T$), но правильный в остальных отношениях цикл оценивается полным баллом.

3. $Q_h + Q_c = W \Rightarrow \eta = 1 + Q_c/Q_h$ (Q_c и Q_h имеют разный знак в такой записи)

Теплота переносится только в процессах $2 \rightarrow 3$ и $4 \rightarrow 1$, но они оба — изобарные и Q можно отождествить с H . Тогда на 1 моль газа $Q_c = C_p(T_1 - T_4)$ и $Q_h = C_p(T_3 - T_2)$ (1 балл)

Следовательно, $\eta = 1 + (T_1 - T_4)/(T_3 - T_2)$

Для определения связи между температурами воспользуемся уравнением адиабаты $pV^\gamma = \text{const} \Rightarrow p^{1-\gamma}T^\gamma = \text{const}$ (константы отличаются на R^γ , но это не важно). С учетом двух адиабат:

$$p_1^{1-\gamma}T_1^\gamma = p_2^{1-\gamma}T_2^\gamma$$

$$p_3^{1-\gamma}T_3^\gamma = p_4^{1-\gamma}T_4^\gamma$$

(по 0.5 балла за адиабату)

и равенств $p_1 = p_4$ и $p_2 = p_3$, получаем

$$T_1 = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_2, \quad T_4 = \left(\frac{p_3}{p_4}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_3 = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_3$$

$$\frac{T_1 - T_4}{T_3 - T_2} = -\frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = -\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} = -\left(\frac{p_1}{p_2}\right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

$x = \gamma/(\gamma-1)$

(2 балла, ошибка в знаке или перевернутая дробь — по -0.5 балла)

4. $p_2 = p_1(V_1/V_2)^\gamma = 1 \cdot (24.36/10)^{5/3} = 4.41$ бар

Подставим числа в выражение из п. 3

$$\eta = 1 - (1/4.41)^{2/5} = 0.448$$

(1 балл)

5. КП = $Q_c/W = Q_c/(Q_c+Q_h)$. Теплоты, в свою очередь, можно выразить через формулы, полученные ранее

$$\text{КП} = \frac{(T_1 - T_4)}{(T_1 - T_4) + T_3 - T_2} = \frac{\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_2 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_3}{\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_2 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} T_3 + (T_3 - T_2)} = \frac{\left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}} = 1.23$$

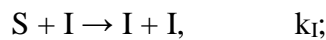
(1.5 балла за формулы, 0.5 балла за число)

Задача 6. Кинетика инфицирования (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Очки	2	3	3	6	2	2	2	20

Автор – М.И. Козлов

Многие биологические и биохимические процессы включают автокаталитическую стадию. В частности, простейшая модель распространения инфекционной болезни включает в себя автокаталитическую стадию. В этой модели есть стадия заражения:



где S – здоровое население, I – инфицированные. Далее инфицированные или выздоравливают и приобретают иммунитет (R), или погибают (D):



- Запишите систему дифференциальных уравнений, соответствующих предложенной схеме, в качестве переменных используйте долю здорового населения S , долю заражённых I , долю, обладающих иммунитетом R и долю случаев с летальным исходом D .

$$r_I = k_I IS$$

$$r_R = k_R I$$

$$r_D = k_D I$$

2 балла

- Как повлияют на предложенную схему (изменятся константы скорости, появятся новые уравнения реакций) следующие события?

а) Введены карантинные меры.

Снижается константа k_I

1 балл

б) Начато производство препарата, показавшего высокую противоиnфекционную активность.

Снижается константа k_D и повышается k_R

1 балл

в) Начата массовая вакцинация населения.

Появляется уравнение $S \rightarrow R$

1 балл

- Выразите скорость изменения доли инфицированного населения dI/dt через I и константы скорости. Считайте, что на начальных стадиях R и D намного меньше, чем S и I .

$$\frac{dI}{dt} = k_1IS - k_RI - k_D I$$

$$1 = S + I + R + D \approx S + I$$

$$\frac{dI}{dt} = k_1I(1 - I) - (k_R - k_D)I$$

3 балла

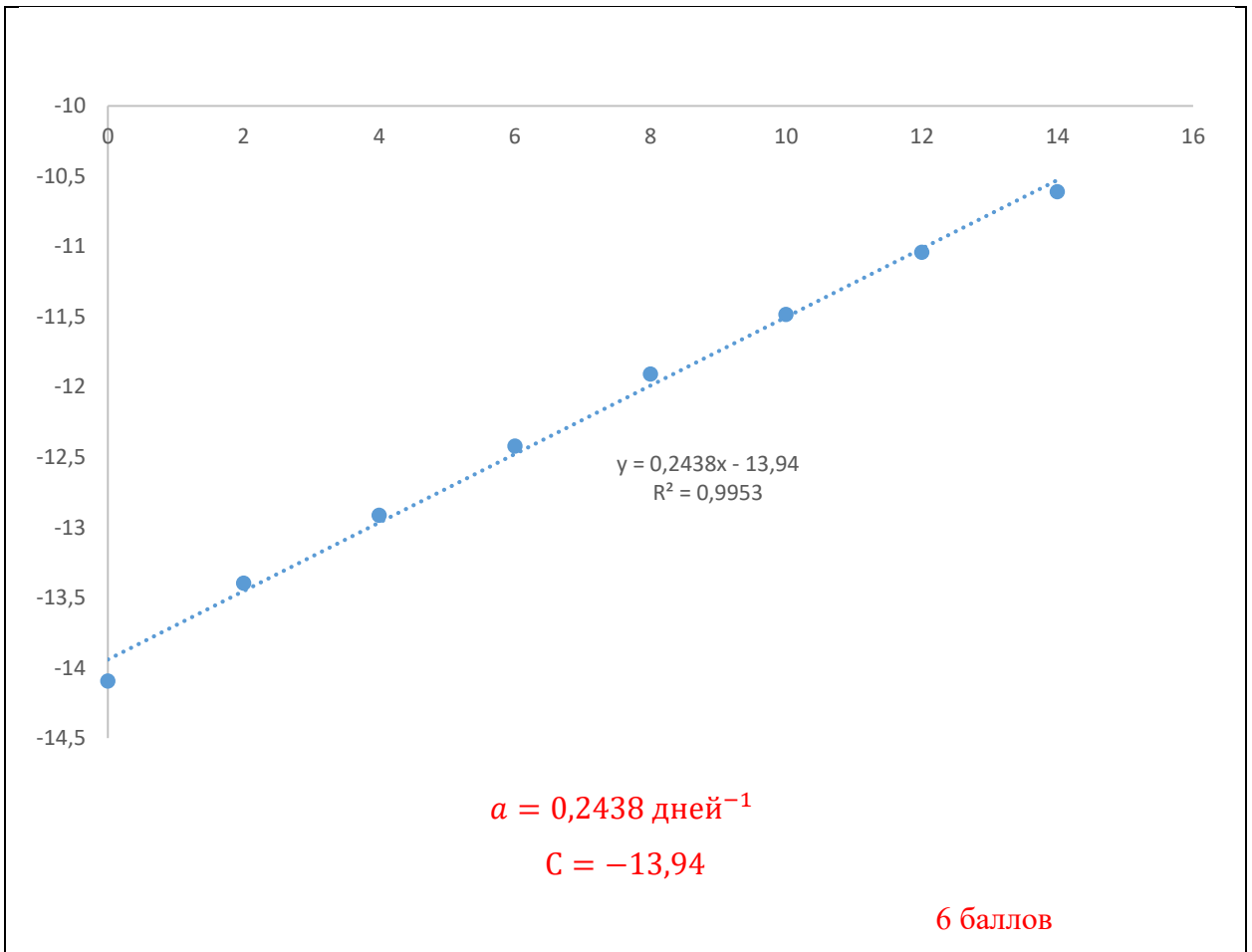
Решением дифференциального уравнения для автокаталитической реакции является функция вида:

$$\ln \frac{I}{1 - I} = at + C.$$

В таблице приведены данные о количестве зараженных на один миллион человек:

N	0,76	1,52	2,46	4,04	6,74	10,29	16,03	24,68
t, день	0	2	4	6	8	10	12	14

- Определите параметры a и C .



- Через сколько дней в рамках данной модели произойдёт удвоение числа больных по сравнению с четырнадцатым днём?

$$I = 4,936 * 10^{-5}$$

$$t = \frac{1}{a} \ln \frac{I}{1-I} - \frac{C}{a} = 16,5 \approx 17$$

2 балла

- Через сколько дней в рамках данной модели будет заражён каждый тысячный человек?

$$I = 1,00 * 10^{-3}$$

$$t = \frac{1}{a} \ln \frac{I}{1-I} - \frac{C}{a} = 28,8 \approx 29$$

2 балла

Недостатком предложенной модели является то, что в рамках этой модели возможна только одна «волна» эпидемии. Вторая и прочие «волны» возникают, если использовать константы скорости, зависящие от времени. Например, если $k_I = k/t^h$ возможно наличие двух «волн».

- Объясните качественно, почему при таком описании возникает вторая «волна».

S – убывающая функция; I – возрастающая функция, следовательно их произведение может иметь один максимум – одну «волну», если константа будет убывающей функцией времени, то возможно появление минимума скорости, разделяющего две «волны».

1 балла

Всего 20 баллов

Задача 7. Метки в первичном метаболизме (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Всего
Очки	3	1	2	1	2	2	3	4	2	20

Автор – А.К. Гладилин

Для установления последовательности стадий метаболических путей и прояснения механизма протекающих реакций исследователи широко используют меченые соединения. В данной задаче Вам предлагается проанализировать результаты таких исследований, относящихся к первичному метаболизму.

В процесс гликолиза вовлекали D-глюкозу, полностью меченную по третьему атому углерода. Гликолиз проводили в анаэробных условиях культурой, осуществляющей спиртовое брожение.

1. Изобразите продукт, в котором будет обнаружена метка? Если применимо, укажите положение метки.

После ретроальдозазной реакции идет изомеризация альдозы в кетозу, которая возможна только между 2-м и 3-м атомами С (нумерация, как в исходной глюкозе), поскольку гидроксильная группа при 1-м атоме связана с остатком фосфата.

CO₂

3 балла

2. Какова доля меченого продукта?

1/2

1 балл

В другом эксперименте исследовали цикл трикарбоновых кислот, для чего в него ввели ацетил-СоА, меченный по углероду карбоксильной группы. Исходя из структуры цитрата, образующегося при взаимодействии ацетил-СоА с оксалоацетатом, исследователи предполагали обнаружить смесь молекул 2-кетоглутарата, меченных по 1 и 5 атомам углерода. Однако было установлено, что 2-кетоглутарат содержит метку только в 5-ом положении.

3. Объясните причину, приводящую к неожиданному результату. *Напоминание:* все стадии цикла катализируются ферментами.

Многоточечное связывание ахирального цитрата в активном центре превращает его в хиральный продукт в составе фермент-субстратного комплекса.

2 балла

Фторацетат натрия применяется как средство борьбы с грызунами и является чрезвычайно опасным ядом. Попадание в организм даже малых количеств данного

соединения может привести к летальному исходу. Проникнув в клетки, фторацетат-анион превращается во фторацетил-СоА и в таком виде попадает в цикл трикарбоновых кислот, что приводит к накоплению в клетках изо-цитрата и понижению концентрации прочих интермедиатов цикла.

4. Укажите стадию, на которой «застопоривается» цикл.

Изо-цитрат в 2-кето-глутарат

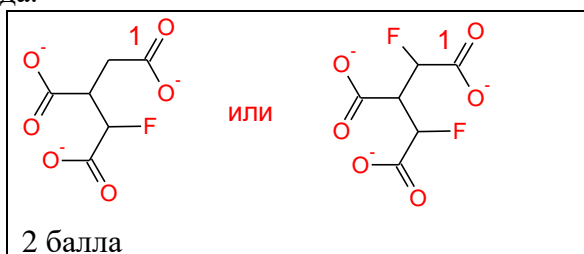
1 балл

5. Сколько полных оборотов цикла успеет пройти до его остановки после вступления в цикл молекулы фторацетил-СоА?

1 оборот

2 балла

6. Изобразите конечный продукт превращения фторацетил-СоА в цикле. Подпишите 1-ый атом углерода.



7. Какое соединение, присутствующее в ряде фруктов, следует ввести в организм, после попадания в него фторацетил-аниона, чтобы «перезапустить» цикл трикарбоновых кислот? Объясните механизм его действия.

Цитрат. По сути, фторированный цитрат является конкурентным ингибитором аконитазы (связывается с ферментом, но не может быть превращен в пригодный для дальнейших трансформаций продукт). Цитрат частично заместит фторированный цитрат и изо-цитрат в активном центре аконитазы и разблокирует цикл. Чем выше концентрация введенного цитрата, тем эффективнее его действие.

3 балла

Глюконеогенез, катализируемый срезами печени крысы, осуществляется в атмосфере $^{14}\text{CO}_2$. Процесс глюконеогенеза начинается с пирувата, а первый обходной путь включает следующие стадии:

- А) перенос пирувата из цитозоля в митохондриальный матрикс;
- А) карбоксилирование пирувата с образованием оксалоацетата;
- Б) восстановление оксалоацетата до малата;
- Г) перенос малата из митохондриального матрикса в цитозоль;
- Д) окисление малата до оксалоацетата;
- Е) дегидроксилирование оксалоацетата с образованием фосфоенолпирувата, после чего на пути к глюкозе задействованы те же интермедиаты, что и в гликолизе.

Было установлено, что при декарбоксилировании оксалоацетата молекулу «покидает» тот атом углерода, который был введен в пируват на стадии карбоксилирования, однако в синтезируемой глюкозе обнаруживается некоторое количество метки.

8. Укажите, благодаря сопряжению глюконеогенеза с каким процессом в глюкозе обнаруживается метка. Объясните механизм миграции метки.

С циклом лимонной кислоты. Все стадии между сукцинатом и оксалоацетатом обратимы, что приводит к распределению метки между двумя карбоксильными группами оксалоацетата, в результате чего часть метки не покидает оксалоацетат при декарбоксилировании, а подвергается последующим стадиям глюконеогенеза.

4 балла

9. В каком(их) положении(иях) глюкозы будет обнаружена метка?

В 4-м и 5-м (см. ответ на вопрос 1).

2 балла

Всего 20 технических баллов (очков).

Задача 8. Простые вопросы про полимеры (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	Сумма
Очки	2	2	2	2	2	10

Автор – Е.А. Карпушкин

В образце полиэтилена массой 28 г содержится $3.01 \cdot 10^{20}$ метильных групп.

1. Рассчитайте среднечисловую степень полимеризации и молекулярную массу полиэтилена. Если это невозможно, попытайтесь дать оценку (больше или меньше некоторого значения) и объясните, каких данных не хватает для точного расчета.

Для определения среднечисловой массы (степени полимеризации) необходимо знать общую массу образца и количество макромолекул в нем. Исходя из механизма полимеризации, количество метильных групп молекуле полиэтилена может быть произвольным (например, при иницировании перекисью бензоила и обрывом цепи рекомбинацией – ни одной, а при иницировании пероксидом ди-*трет*-бутила – по три метильные группы на каждом «конце» макромолекулы, причем этих концов может быть очень много при активном протекании передачи цепи на полимер.

Таким образом, по имеющимся данным невозможно дать даже оценку среднечисловой молекулярной массы полиэтилена, не зная механизма его полимеризации (структура инициатора и среднее количество разветвлений в макромолекуле).

Образец сополимера акрилонитрила, бутадиена и стирола содержит 85.48% углерода (по массе), 7.92% водорода и азот.

2. Рассчитайте мольную и массовую долю каждого из мономеров в полимере.

Расчет можно вести разными способами, рассмотрим самый прямолинейный (но не самый короткий). Для начала необходимо проверить, совпадают ли формулы мономера и соответствующего мономерного звена. Для полимеризации раскрытием кратной связи это так. Рассмотрим образец массой 100 г; в нем содержится $(100 - 85.48 - 7.92) = 6.6$ г азота

(0.47 моль). Так как в каждой молекуле акрилонитрила 1 атом N, а в других мономерах его нет вовсе, то в образце содержится 0.47 моль звеньев акрилонитрила (25 г).

Далее, из 85.48 г углерода и 7.92 г водорода на содержащиеся в акрилонитрильных звеньях приходится 16.93 г и 1.42 г, соответственно. Тогда на звенья бутадиена и стирола приходится 68.55 г C и 6.50 г H. Пусть x – число моль звеньев бутадиена, y – число моль звеньев стирола. Тогда

$$68.55 = 48.04x + 96.08y$$

$$6.50 = 6.05x + 8.06y.$$

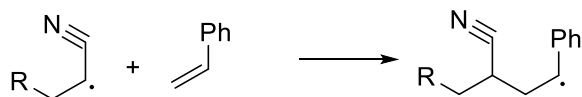
Решая эту систему, получим $x = 0.37$ моль, $y = 0.53$ моль. Соответствующие массы равны: 20 г (бутадиен), 55 г (стирол).

Окончательно:

	акрилонитрил	бутадиен	стирол
Массовая доля	25%	20%	55%
Мольная доля	34%	27%	39%

3. Запишите все уравнения реакций роста полимерной цепи (радикальная полимеризация), в результате которых образуются диады акрилонитрил-стирол. В уравнениях приведите структуру мономерного звена, включающего активный центр (радикал роста) и структуру мономерного звена, образовавшегося в результате присоединения; остальную часть макромолекулы можно обозначить R.

Рассмотрим одну из таких реакций.



Всего таких реакций можно написать 4 (для различных диад, изомерных по типу «голова-хвост»), еще 4 реакции возможны для присоединения акрилонитрила к растущей цепи с концевым звеном стирола.

4. Какова мольная доля диад акрилонитрил-стирол в сополимере?

Нас интересуют диады Ан–Ст и Ст–Ан. Для первой диады вероятность ее нахождения на произвольной позиции составляет $0.34 \cdot 0.39$ (произведение вероятностей нахождения

отдельных звеньев, то есть их мольных долей в сополимере. Для второй диады эта вероятность равна $0.34 \cdot 0.39$, то есть для обеих диад – по 13.3% (принимается вариант «по 13.3%» или «26.6%», если этот ответ совместим с количеством реакций в предыдущем вопросе).

5. Сколько структурно различных диад (пар последовательных звеньев) может существовать в описанном сополимере? Оптические изомеры можно не учитывать.

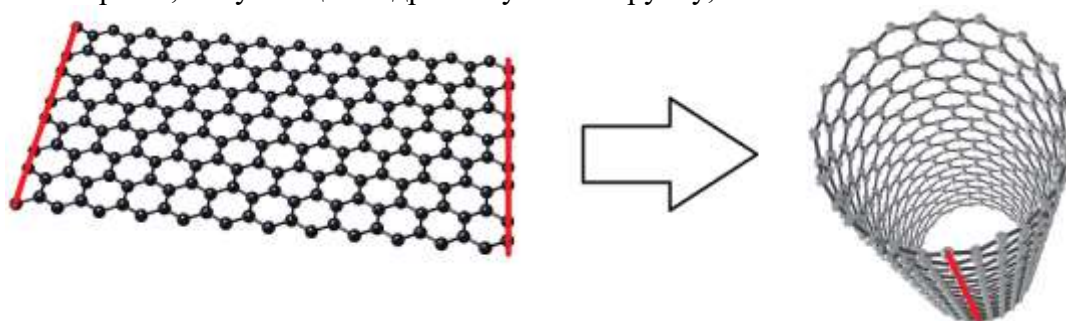
Обозначив соответствующие мономеры Ан, Бт, Ст, получим следующий набор диад, различных по мономерному составу: АнАн, АнБт, АнСт, БтБт, БтСт, СтСт (диады БтАн, СтАн, СтБт совпадают с диадами АнБт, АнСт, БтСт с точностью до поворота). Каждое звено Ан и Ст может существовать в виде двух конфигурационных изомеров (типа голова-хвост). Для звеньев Бт возможны 4 конфигурации: 2 типа голова-хвост в случае 1,2-присоединения и 2 типа цис-транс для 1,4-присоединения. Итого получаем $4 \cdot 4 = 16$ диад АнАн, по $4 \cdot 2 = 8$ диад АнБт и АнСт и по $2 \cdot 2 = 4$ диады БтБт, БтСт и СтСт – всего $16 + 8 + 8 + 4 + 4 + 4 = 44$ диады.

Задача 9. Квантовая механика нанотрубки (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	Сумма
Очки	3	5	5	7	20

Автор – А.С. Белов

Прямоугольный лист графена с соотношением сторон 1:2 склеили с самим собой вдоль короткой стороны, получив цилиндрическую нанотрубку, как показано на схеме:



1. Оцените количество атомов углерода в нанотрубке, полученной из листа графена размером $15 \times 30 \text{ \AA}$. Длина связи С-С в листе графена равна 1.42 \AA .

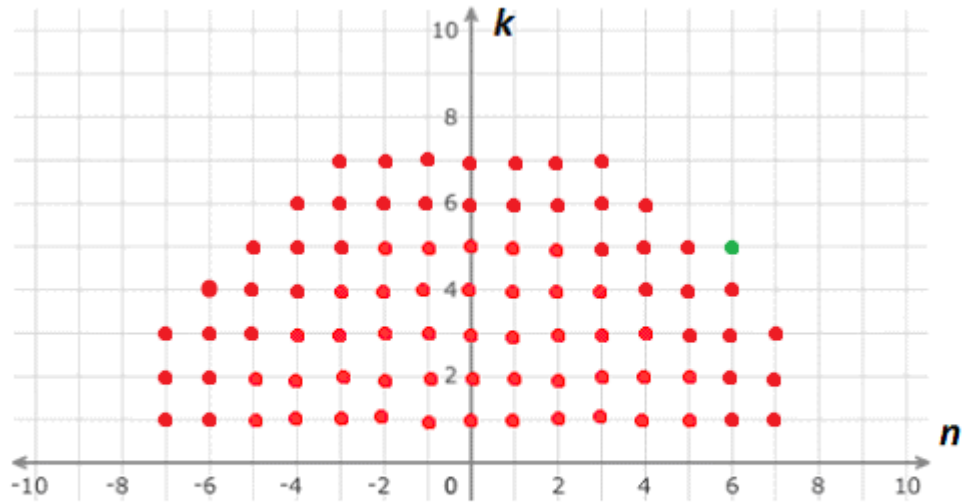
Площадь шестиугольника = $a^2 3\sqrt{3} / 2 = 5.25 \text{ \AA}^2$
 Количество атомов на один шестиугольник = $6 \cdot 1/3 = 2$
 Площадь в расчете на один атом = $5.25/2 = 2.63 \text{ \AA}^2$
 Количество атомов = $15 \cdot 30 / 2.63 = 172$

3 очка за правильный ответ любым способом

2. В рамках модели «частица в ящике – частица на окружности», уровни энергии π -электронов в нанотрубке длиной L и радиусом R определяются выражением:

$$E = \frac{\hbar^2}{2mR^2} n^2 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} k^2; \quad n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots; \quad k = 1, 2, 3, \dots$$

Считая, что каждый атом углерода предоставляет один π -электрон, точками отметьте на нижеприведенном графике квантовые числа занятых орбиталей в описанной выше нанотрубке. Если вы не смогли определить количество π -электронов в нанотрубке, считайте его равным 100.



$$(n^2 + k^2) \uparrow$$

(минус 2 очка за каждую неправильную точку, но не меньше нуля за вопрос)

3. Какова энергия высшего заполненного уровня в этой нанотрубке?

$$E = \frac{\hbar^2}{2mR^2} n^2 + \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} k^2 = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n^2 + k^2)$$

$$E_{\max} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (5^2 + 6^2) = 61 \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} = 1.63 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$$

5 очков, если согласуется с ответом на вопрос 2, ноль очков иначе

4. Оцените энергию высшего заполненного уровня в нанотрубке, полученной аналогичным образом из листа графена размерами 1x2 микрометра.

$$E_{\max} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2mL^2} (n^2 + k^2)$$

$$n^2 + k^2 = \frac{2mL^2 E_{\max}}{\hbar^2 \pi^2} = \left(\sqrt{\frac{2mL^2 E_{\max}}{\hbar^2 \pi^2}} \right)^2 = r^2$$

это уравнение полуокружности (n – целое, k - натуральное). Площадь соответствующего полукруга примерно равна количеству занятых квантовых состояний (см. ответ на вопрос 2) и в точности равна $\pi r^2 / 2$. Тогда

$$N_{el} = 2\pi r^2 / 2 = \pi r^2 = \pi \frac{2mL^2 E_{\max}}{\hbar^2 \pi^2} = \frac{2mL^2 E_{\max}}{\hbar^2 \pi}$$

и

$$N_{el} = 2\pi r^2 / 2 = \pi r^2 = \pi \frac{2mL^2 E_{\max}}{\hbar^2 \pi^2} = \frac{2mL^2 E_{\max}}{\hbar^2 \pi}$$

$$E_{\max} = N_{el} \frac{\hbar^2 \pi}{2mL^2} = \frac{N_{el}}{2L^2} \cdot \frac{\hbar^2 \pi}{m} = \frac{1}{S_C} \cdot \frac{\hbar^2 \pi}{m}$$

где S_C – площадь атома углерода, вычисленная ранее.

$$E_{\max} = N_{el} \frac{\hbar^2 \pi}{2mL^2} = \frac{N_{el}}{2L^2} \cdot \frac{\hbar^2 \pi}{m} = \frac{1}{S_C} \cdot \frac{\hbar^2 \pi}{m} = 1.46 \cdot 10^{-18} \text{ Дж}$$

3 очка за идею об окружности и круге, 3 очка за правильную конечную формулу, 1 очко за правильный численный ответ