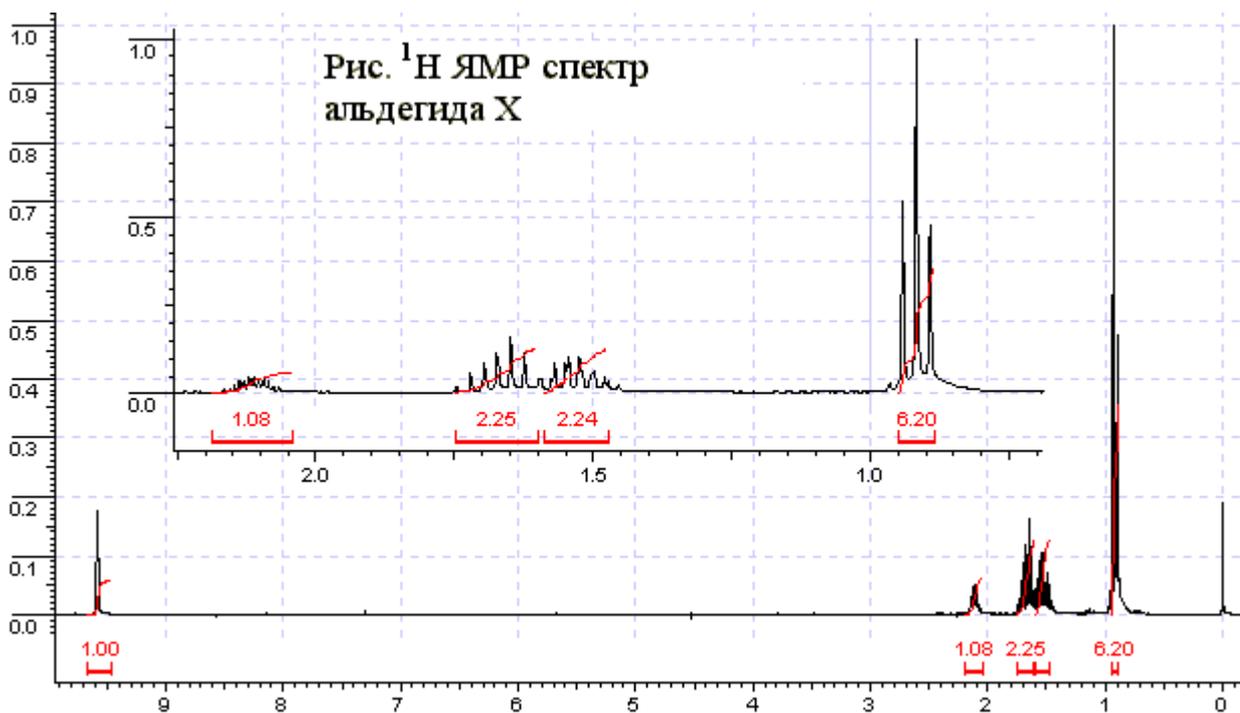


Задания I теоретического тура

Задача 1.

В литературе описан следующий метод получения вещества **Е**. Алифатический альдегид **Х** ввели в реакцию с цианидом калия и (*S*)- α -метилбензиламином в молярном соотношении 1:1:1, в результате чего был получен продукт **А** с массовой долей углерода 78,21%. Установлено, что соединение **А** представляет собой энантимерно чистый *S,S*-продукт. Вещество **А** растворили в водном растворе серной кислоты, по прошествии двух дней смесь нейтрализовали раствором аммиака и выделили соединение **В**, содержащее два атома азота. Соединение **В** ввели в реакцию с водородом (Pd/C, 3 атм), что привело к образованию продукта **С**, также содержащего два атома азота. Соединение **С** растворили в концентрированной соляной кислоте и нагревали при 100°C в течение 16 часов. Последующее действие эквивалентного количества NaOH привело к образованию продукта **Д**. Соединение **Д** ввели в реакцию с алюмогидридом лития, после этого полученную смесь обработали 20%-ным раствором NaOH, что привело к образованию продукта **Е**. Молекулярная масса **Е**, определенная с помощью метода масс-спектрометрии, составляет 131.

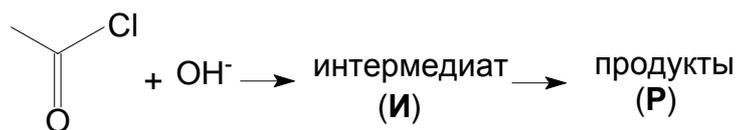
1. По приведенному на рисунке ^1H ЯМР спектру определите структуру альдегида **Х** и приведите его название по номенклатуре ИЮПАК.
2. Определите соединения **А-Е**, приведите их структурные формулы и названия по номенклатуре ИЮПАК.



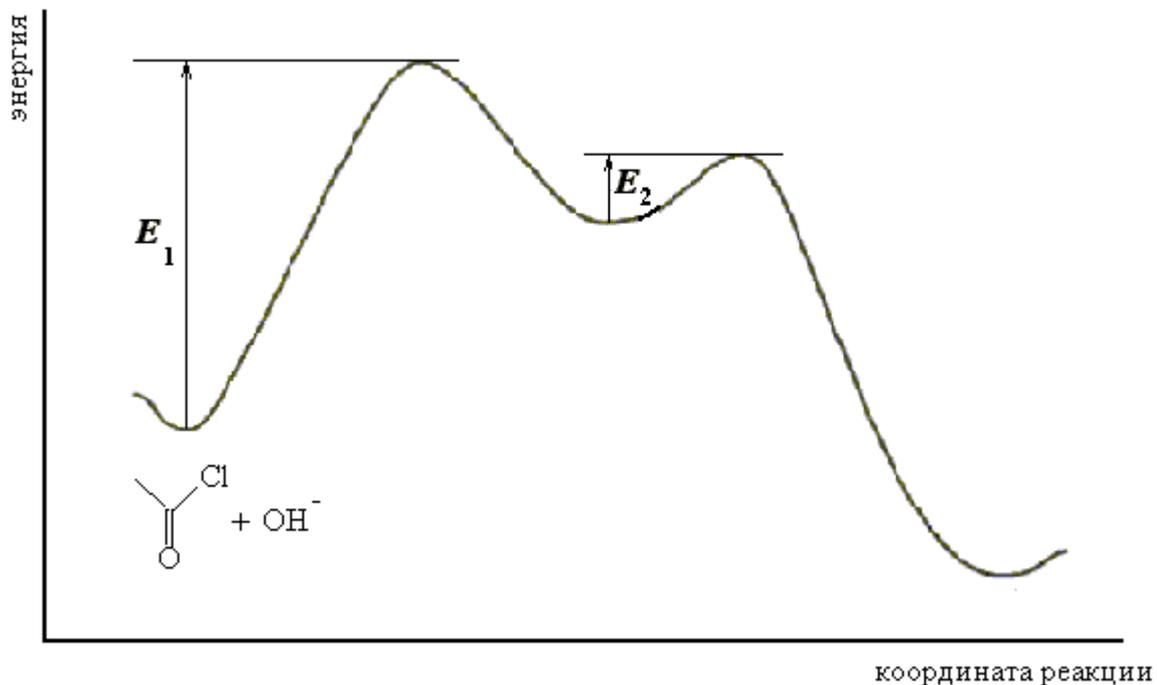
Задача 2.

Одна из основных задач химической кинетики – установление механизмов реакций. Эта задача обычно решается путем сопоставления экспериментальных кинетических данных с результатами квантовохимических расчетов. Рассмотрим два примера.

Пример 1. Щелочной гидролиз ацетилхлорида – необратимая реакция, включающая две элементарные стадии:

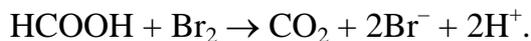


Энергетическая диаграмма этой реакции приведена на рисунке:



1. Определите структуру интермедиата и продуктов реакции.
2. На энергетической диаграмме укажите положения интермедиата (**И**), двух переходных состояний (**ПС1** и **ПС2**) и продуктов реакции (**Р**).
3. Определите лимитирующую стадию реакции.
4. Выведите кинетическое уравнение для данной реакции и определите ее общий порядок.
5. Как связана общая энергия активации реакции E с энергиями активации отдельных стадий (E_1 и E_2)?

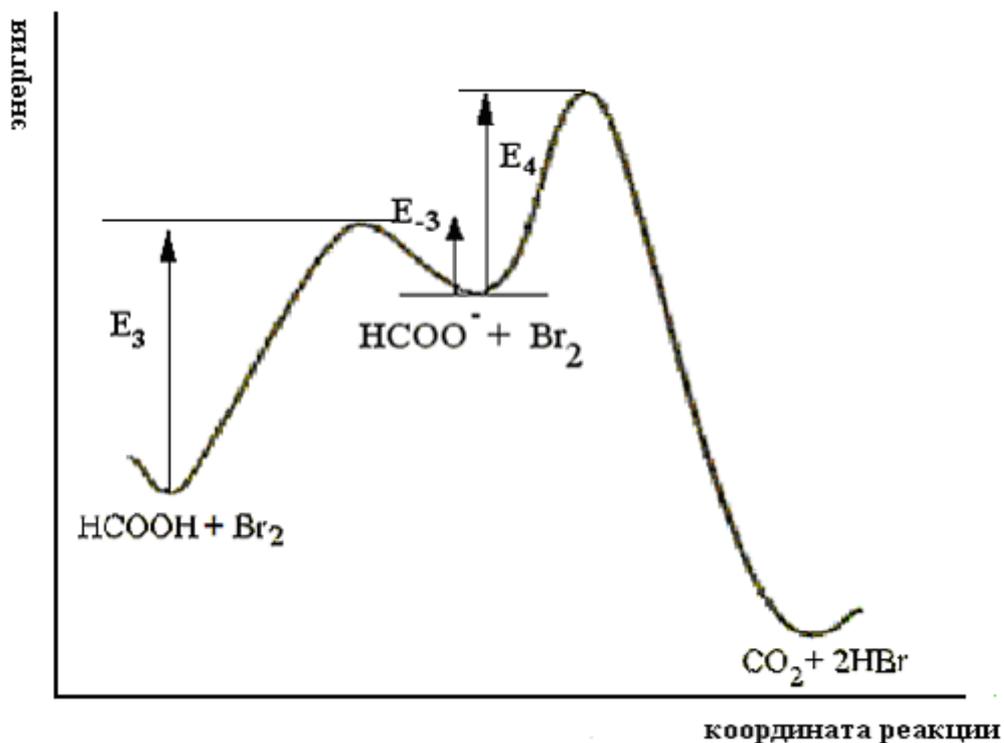
Пример 2. Окисление муравьиной кислоты бромом в водном растворе описывается суммарным уравнением:



Кинетические исследования показали, что скорость образования продуктов (w) зависит от концентраций следующим образом:

$$w = k \cdot \frac{[\text{Br}_2] \cdot [\text{HCOOH}]}{[\text{H}^+]}$$

Энергетическая диаграмма этой реакции имеет следующий вид:



Механизм реакции включает две элементарные стадии, одна из которых обратима.

6. Каков общий порядок реакции?
7. Предложите механизм реакции, согласующийся с кинетическим уравнением и с энергетической диаграммой.
8. На основании этого механизма выведите связь между общей константой скорости k и константами скоростей элементарных стадий.
9. Как связана общая энергия активации реакции E с энергиями активации отдельных стадий (E_3 , E_{-3} и E_4)?

Задача 3.

Существует много способов определения содержания иодид-ионов в растворе титриметрическим методом. В случае малых количеств может быть использован метод усиления, суть которого сводится к следующему. Иодид-ионы, содержащиеся в водном растворе образца, окисляют (реакция 1) избытком брома в нейтральной или слабокислой среде до соединения иода(V). Избыток брома удаляют кипячением, а затем добавляют избыток иодида калия. Выделившийся при этом (реакция 2) иод количественно экстрагируют в слой CCl_4 . После отделения водной фазы иод из органической фазы переводят обратно в водную фазу с помощью обработки

гидразином (реакция 3). Полученный раствор, содержащий, как и в первом случае, иодид-ионы, снова обрабатывают бромом для перевода иодида в иод(V). Избыток брома удаляют кипячением. Затем раствор подкисляют, добавляют избыток KI и титруют стандартным раствором тиосульфата натрия (реакция 4) с крахмалом в качестве индикатора.

1. Запишите уравнения реакций 1 – 4.
2. В каких условиях (по кислотности) взаимодействует иод(V) с иодидом?
3. Рассчитайте молярную концентрацию иодид-ионов в неизвестном растворе объемом 10,00 мл, если на последней стадии анализа на титрование было затрачено 12,56 мл раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,0948 М.
4. Еще одним методом определения иодид-ионов является титрование раствором AgNO_3 в присутствии эозина как индикатора. Запишите уравнение реакции. Какой объем 0,0948 М раствора нитрата серебра потребуется для титрования неизвестного образца из пункта 3)?
5. Оцените относительную погрешность определения концентрации в обоих случаях при использовании микробюретки с ценой деления 0,01 мл.
6. Неопытный лаборант проводил анализ по вышеприведенной методике "с усилением", но совершил ошибку, которая привела к тому, что он получил значение концентрации иодида в исходном растворе $C_1 = 2,21 \cdot 10^{-2}$ М, в то время как истинное значение составляло $C_0 = 5,70 \cdot 10^{-2}$ М. Лаборант решил изменить методику: не кипятить, а экстрагировать избыток брома с помощью четыреххлористого углерода. Цвет экстракта был фиолетовым, но лаборант не обратил на это внимания и продолжил анализ, получив на этот раз значение $C_2 = 2,04 \cdot 10^{-2}$ М. Напишите уравнение реакции, имевшей место при некорректном проведении анализа и приведшей к занижению результата. Напишите уравнения реакций, явившихся причиной того, что $C_1 > C_2$.

Задача 4.

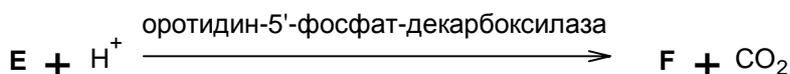
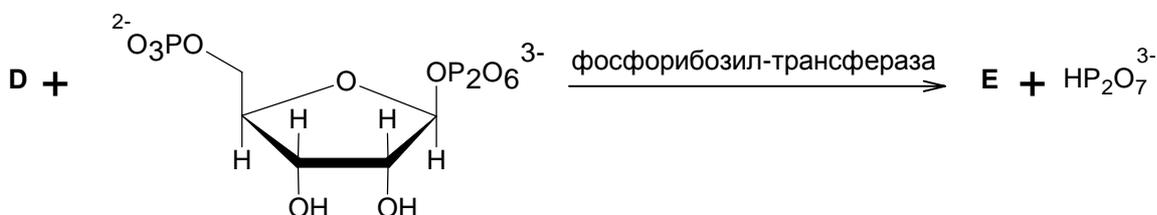
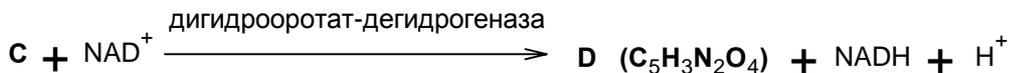
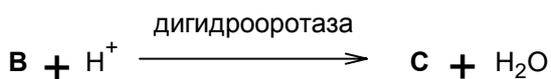
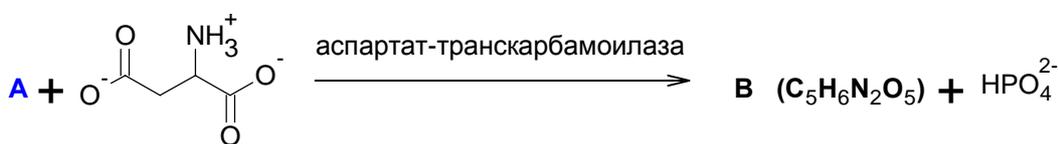
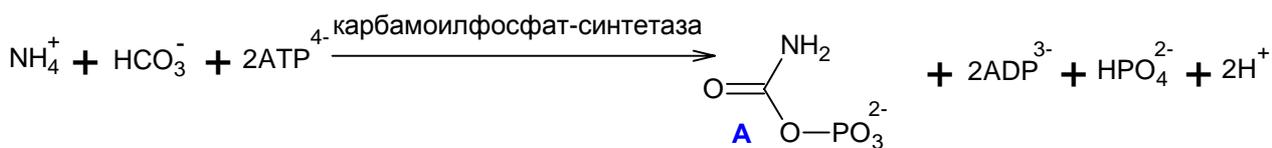
Среди комплексных соединений встречаются такие, в которых координационное число кислорода больше, чем два. При синтезе одного из таких катионных комплексов А 5,88 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ обрабатывают $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и 32%-ной соляной кислотой. Образовавшийся зеленый раствор (с реактивом X дает красный осадок)

восстанавливают без доступа воздуха цинком до образования практически нейтрального голубого раствора (дает с реактивом X синий раствор). К голубому раствору добавляют избыток аммиачного буфера с $\text{pH} = 10,21$, охлаждают и при интенсивном перемешивании пропускают O_2 . При этом выпадает 7,784 г (выход 80%) бледно-красного осадка, содержащего 36,49% Cl и 28,78% N, а pH раствора не меняется.

1. Вычислите соотношение $[\text{NH}_3]:[\text{NH}_4^+]$ в буферном растворе ($K_B = 1,8 \cdot 10^{-5}$).
2. Расшифруйте вещества A, X и вещества в зеленом и голубом растворе. Изобразите структурную формулу A.
3. Напишите уравнения реакций, если при восстановлении газ не выделяется.
4. Среди сульфатов: $\text{H}_6\text{Cu}_4\text{S}_2\text{O}_{14}^{2-}$; $\text{H}_6\text{Fe}_3\text{S}_6\text{O}_{28}^{5-}$ и ацетатов: $\text{H}_{24}\text{Cr}_3\text{C}_{12}\text{O}_{16}^+$; $\text{H}_{18}\text{V}_4\text{C}_{12}\text{O}_{13}$; $\text{H}_{18}\text{Pd}_3\text{C}_{12}\text{O}_{12}$ выберите и напишите молекулярные формулы тех, в составе которых присутствует кислород с координационным числом, равным 4, равным 3, только двухвалентный кислород. Учтите, что в составе ионов может быть или H_2O , или OH-группа.
5. Изобразите структурную формулу $\text{Al}_3(\text{CH}_3)_9\text{O}_3$, если молекула почти планарна и в ней есть трехкоординированный кислород.

Задача 5.

Аминокислоты и нуклеиновые кислоты являются одними из важнейших соединений, роль которых в живых организмах трудно переоценить. Из школьного курса биологии известно, что биосинтез белка в организме кодируется. При этом триплет нуклеотидов (кодон) в составе мРНК отвечает за включение в белок определенной аминокислоты. Менее известен тот факт, что нуклеотиды в организме синтезируются с участием аминокислот. Ниже приведена последовательность стадий биосинтеза пиримидинового нуклеотида уридин-5'-фосфата (UMP, соединение **F**):



где NAD^+ и NADH – окисленная и восстановленная форма кофермента никотинамидадениндинуклеотида, ADP – аденозиндифосфат, и ATP – аденозинтрифосфат.

1. Установите структурные формулы соединений **B – F**. Учтите, что **C** содержит шестичленный цикл.

В состав уридин-5'-фосфата входит остаток азотистого основания урацила (U). Помимо урацила, в нуклеиновых кислотах встречаются остатки еще двух азотистых оснований пиримидинового ряда: тимина (T) и цитозина (C).

2. Укажите, в состав каких нуклеиновых кислот входят U, T и C.

Задача 6.

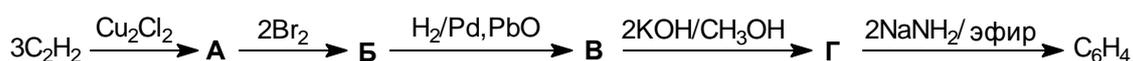
Для защиты от кислотных дождей памятники покрывают специальной пастой. Для ее приготовления используют смесь двух сухих веществ **A** и **B**. Вещество **A** впервые было получено Вёлером в 1828 г. Массовые доли химических элементов, входящих в состав смеси, составляют:

Элемент	Ba	C	N	O	H
Массовая доля	0,593	0,052	0,121	0,208	0,026

1. Рассчитайте элементный состав смеси в пересчете на один атом бария.
2. Установите формулы веществ **A** и **B**, приведите их названия.
3. При растворении веществ **A** и **B** в воде они реагируют между собой. В результате образуется паста, содержащая белый мелкодисперсный осадок. Приведите уравнение реакции.
4. Кислотные дожди возникают при попадании в атмосферу оксида серы (IV). Приведите уравнения реакций, приводящим к кислотным дождям.
5. Приведите уравнение реакции кислотных дождей с материалом пасты.
6. Приведите уравнение реакции, по которой Вёлер получил вещество **A**.
7. В какой области народного хозяйства используется вещество **A**?
8. Как получают вещество **A** в промышленности? Приведите уравнение реакции.
9. Приведите формулу и название природного минерала бария, если известно, что в XVIII веке недобросовестные торговцы добавляли этот минерал в муку, что было незаметно и выгодно, так как минерал безвкусен, безвреден и очень тяжел.
10. Как известно, соли тяжелых металлов ядовиты. Однако, одно из соединений бария (приведите формулу и название) используется как рентгеноконтрастное вещество при диагностике заболеваний пищевода и желудка.
11. Какое свойство этого соединения позволяет не опасаться за здоровье пациента?

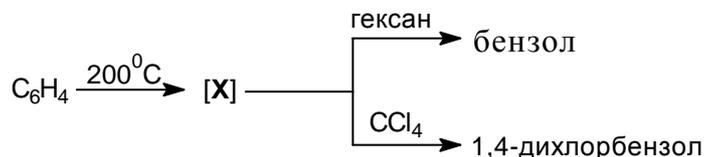
Задача 7.

Углеводород C_6H_4 получен по схеме:



Согласно данным Бергмана, при нагревании в запаянных трубках в растворе гексана из него образуется бензол, а при нагревании в растворе CCl_4 образуется 1,4-дихлорбензол.

Эти реакции протекают через образование высокорекционноспособного интермедиата [X]:



Соединение $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ в водном растворе при 37°C в присутствии ДНК с периодом полупревращения 11,8 час образует 2,3-дигидроксиметил-1,2,3,4-тетрагидронафталин через интермедиат той же природы, что и [X]. Процесс приводит к расщеплению двунитевой ДНК, и действие $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ сходно в этом отношении с воздействием на ДНК антибиотиков класса каликеамицина.

1. Установите строение промежуточных продуктов А – Г и соединения C_6H_4 , которое имеет в спектре ПМР два сигнала одинаковой интенсивности.
2. Предложите структуру X в схеме Бергмана для C_6H_4 .
3. Исходя из схемы Бергмана для $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$, установите строение всех веществ в схеме. На какой из стадий происходит расщепление ДНК? Какая из стадий является лимитирующей?
4. Рассчитайте константу скорости расходования $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$ и время, за которое прореагирует 80% исходного вещества.
5. Предложите объяснение существенному снижению температуры реакции при переходе от C_6H_4 к $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_2$.

Задача 8.

Полиэлектролиты, в макромолекулах которых содержатся как кислотные, так и основные группы, являются полиамфолитами. К ним относятся белки. Значение рН раствора полиамфолита, при котором суммарный заряд макромолекулы равен нулю,

называется изоэлектрической точкой (ИЭТ). Ионогенные группы белков можно модифицировать в водных растворах по реакции амидирования.

1. Запишите уравнение реакции амидирования по аминогруппе и по карбоксильной группе белка.

Некоторый белок **В** содержит на поверхности следующие ионогенные группы: 12 аминогрупп и 7 карбоксильных групп, при этом остатков гистидина и аргинина на поверхности нет.

$$pK(NH_2) = 11, \quad pK(COOH) = 3.$$

2. В какой области рН лежит ИЭТ(1) белка **В**?

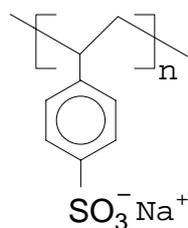
3. В каком интервале рН будет лежать ИЭТ(2) белка **В** после проведения реакции амидирования:

- а) по 2 аминогруппам белка **В**;
- б) по 10 аминогруппам белка **В**?

Полиамфолиты способны вступать в интерполиэлектrolитные реакции (ИПР) с противоположно заряженными полиэлектролитами с образованием так называемых интерполиэлектrolитных комплексов (ИПК). В этих ИПК противоположно заряженные ПЭ связаны межцепными солевыми связями. Противоположно заряженные группы полиамфолита образуют цвиттер-ионные пары и не участвуют в образовании ИПК.

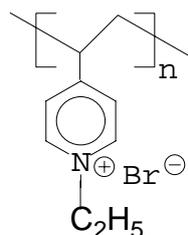
4. Какие группы белка **В** (амино- или карбоксильные) и в каком количестве (минимально и максимально) нужно модифицировать по реакции амидирования для того, чтобы он вступал в ИПР с образованием солевых связей в водном растворе со следующими полиэлектролитами:

4.1.1. С полистиролсульфонатом натрия (ПССNa) при рН = 2 ?



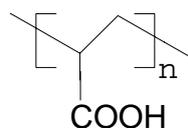
4.1.2. С полистиролсульфонатом натрия (ПССNa) при pH = 7 ?

4.2.1. С поли-N-этил-4-винилпиридиний бромидом (ПЭВПБ) при pH = 2 ?



4.2.2. С поли-N-этил-4-винилпиридиний бромидом (ПЭВПБ) при pH = 7 ?

4.3.1. С полиакриловой кислотой (ПАК) при pH = 2?



4.3.2. С полиакриловой кислотой (ПАК) при pH = 7 ?

В таблице цифрами укажите количество групп при условии, что реакция амидирования проходит только по одному виду групп (амино- или карбоксильных) в каждом случае. Если никакая модификация не может привести к нужному результату (протеканию ИПР), поставьте прочерки.