

Решения и система оценивания

Задача 1. Кинетический изотопный эффект

(Автор – В.В.Еремин)

1. Пусть x моль – общее количество толуолов, тогда

$$92 \cdot 0.16x + 93 \cdot 0.84x = 4.642 \text{ г,}$$

$x = 0.05$. Толуолы – в избытке по сравнению с бромсукцинимидом.

$$n_0(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) = 0.05 \cdot 0.16 = 0.008 \text{ моль, } n_0(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}) = 0.042 \text{ моль.}$$

После реакции осталось $0.0500 - 0.0350 = 0.0150$ моль толуолов, из них $1/9$ – обычного толуола и $8/9$ дейтерозамещенного:

$$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) = 0.015/9 = 0.00167 \text{ моль, } n(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}) = 0.0133 \text{ моль.}$$

По 0.5 балла за каждый правильный ответ

2. В боковой цепи толуола – три связи С–Н, а у дейтеропроизводного – две связи С–Н и одна связь С–D, поэтому:

$$-\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]}{dt} = 3k_{\text{H}}[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3][\text{Br}]$$

$$-\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}]}{dt} = 2k_{\text{H}}[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}][\text{Br}] + k_{\text{D}}[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}][\text{Br}]$$

По 1 баллу за каждое уравнение

3. Делим второе уравнение на первое:

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}]}{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]} = \frac{2k_{\text{H}} + k_{\text{D}}}{3k_{\text{H}}} \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]} \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

Разделяем переменные и интегрируем по каждой переменной от начальной концентрации до конечной:

$$\frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}]} = \frac{2k_{\text{H}} + k_{\text{D}}}{3k_{\text{H}}} \frac{d[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]} \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

$$\ln\left(\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}]_{\text{нач}}}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{D}]_{\text{кон}}}\right) = \frac{2k_{\text{H}} + k_{\text{D}}}{3k_{\text{H}}} \ln\left(\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]_{\text{нач}}}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3]_{\text{кон}}}\right) \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

$$\ln\left(\frac{0.042}{0.0133}\right) = \frac{2k_{\text{H}} + k_{\text{D}}}{3k_{\text{H}}} \ln\left(\frac{0.008}{0.00167}\right)$$

$$k_{\text{H}} / k_{\text{D}} = \mathbf{4.95}. \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

4. Найдем соотношение между колебательными частотами:

$$\frac{\nu_{\text{C-H}}}{\nu_{\text{C-D}}} = \left(\frac{\mu_{\text{C-D}}}{\mu_{\text{C-H}}}\right)^{1/2} = \left(\frac{12 \cdot 2 \cdot (12+1)}{(12+2) \cdot 12 \cdot 1}\right)^{1/2} = 1.363 \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

и подставим его в уравнение Аррениуса:

$$\ln\left(\frac{k_{\text{H}}}{k_{\text{D}}}\right) = \frac{\Delta E}{RT} = \frac{\frac{1}{2}hcN_{\text{A}}(\nu_{\text{C-H}} - \nu_{\text{C-D}})}{RT} = \frac{hcN_{\text{A}} \cdot 0.181 \cdot \nu_{\text{C-D}}}{RT},$$

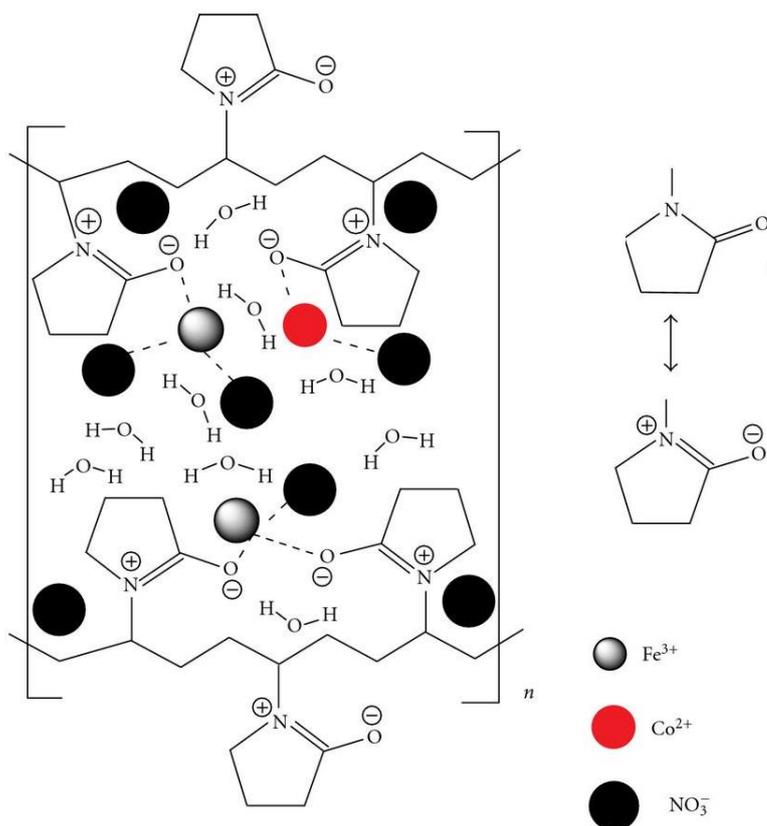
$$\text{откуда } \nu_{\text{C-D}} = \mathbf{2100 \text{ см}^{-1}}, \nu_{\text{C-H}} = 2100 \cdot 1.363 = \mathbf{2870 \text{ см}^{-1}}. \quad \mathbf{1 \text{ балл}}$$

Задача 2. Неорганическая химия

(Автор – А.А.Дроздов)

- 1) X – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$; Y – $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Бледно-фиолетовая окраска обусловлена ионами $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, а розовая $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. При действии соляной кислоты образуется тетраэдрический тетрахлокобальтат синего цвета. Соли железа в растворе гидролизуются, образуется осадок гидроксида, растворимый в соляной кислоте. Хлоридные комплексы железа(III) окрашивают раствор в желтый цвет.

2)



3) $\text{L} - \text{CoFe}_2\text{O}_4$

4) $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $t_{2g}^3 e_g^2$, ЭСКП = 0; $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ $t_{2g}^5 e_g^2$

5) AB_2O_4 , А – тетр., В – окт. Ионы кобальта стремятся в октаэдр, обращенная шпинель, где в октаэдре кобальт и половина железа: $\text{Fe}[\text{Co}, \text{Fe}]\text{O}_4$.

6) При прокаливании исчезают полосы колебаний пирролидона, в конечном продукте присутствуют полосы валентных колебаний Fe-O, Co-O.

7) Fe_3O_4 , Co_3O_4 – шпинели

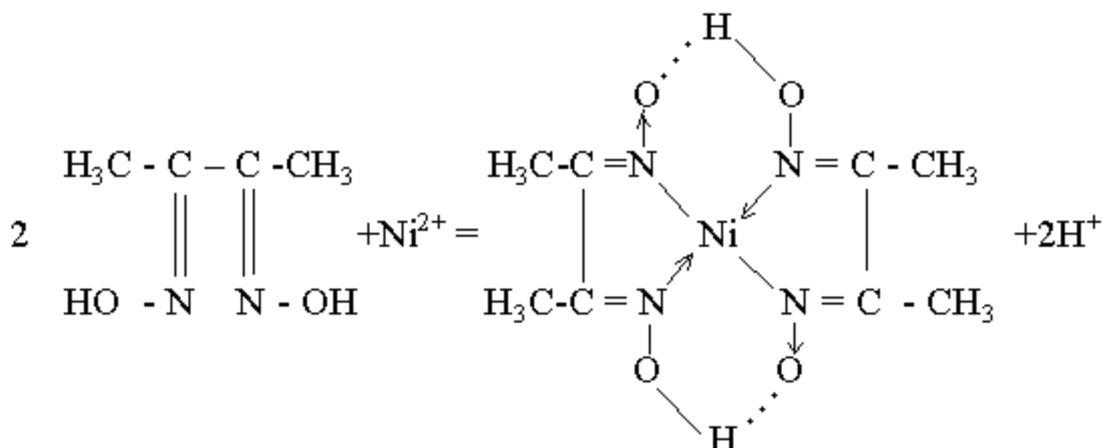
Задача 3. Спектрофотометрическое определение никеля

(Автор – А.С.Дубенский)

$$1) A_0 = \varepsilon(\text{Ni}(\text{HL})_2) \cdot l \cdot C(\text{Ni})_{\text{общ}}$$

$$C(\text{Ni})_{\text{общ}} = 0,217 / 5,42 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1} / 0,5 \text{ см} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ М.}$$

2) Уравнение реакции образования комплекса:



$$(1) A = \varepsilon(\text{Ni}(\text{HL})_2) \cdot l \cdot [\text{Ni}(\text{HL})_2]_{\text{org}}$$



$$(2) [\text{Ni}(\text{HL})_2]_{\text{org}} = K_{D, \text{Ni}(\text{HL})_2} \cdot [\text{Ni}(\text{HL})_2]_{\text{aq}}$$



$$(3) [\text{Ni}(\text{HL})_2]_{\text{aq}} = \beta \cdot [\text{Ni}^{2+}]_{\text{aq}} \cdot [\text{HL}^-]_{\text{aq}}$$

отсюда получаем:

$$(4) [\text{Ni}(\text{HL})_2]_{\text{org}} = K_{D, \text{Ni}(\text{HL})_2} \cdot \beta \cdot [\text{Ni}^{2+}]_{\text{aq}} \cdot [\text{HL}^-]_{\text{aq}}^2$$

Уравнение материального баланса по никелю:

$$(5) C(\text{Ni})_{\text{общ}} = [\text{Ni}^{2+}]_{\text{aq}} + [\text{Ni}(\text{HL})_2]_{\text{aq}} + [\text{Ni}(\text{HL})_2]_{\text{org}} = [\text{Ni}^{2+}]_{\text{aq}} + [\text{Ni}(\text{HL})_2]_{\text{aq}} \cdot (1 + K_{D, \text{Ni}(\text{HL})_2})$$

$$(6) C(\text{Ni})_{\text{общ}} = [\text{Ni}^{2+}]_{\text{aq}} + \beta \cdot [\text{Ni}^{2+}]_{\text{aq}} \cdot [\text{HL}^-]_{\text{aq}}^2 \cdot (1 + K_{D, \text{Ni}(\text{HL})_2})$$

$$(7) C(\text{Ni})_{\text{общ}} = [\text{Ni}^{2+}]_{\text{aq}} \cdot \{1 + \beta \cdot [\text{HL}^-]_{\text{aq}}^2 \cdot (1 + K_{D, \text{Ni}(\text{HL})_2})\}$$

Отсюда следует:

$$(8) [\text{Ni}^{2+}]_{\text{aq}} = C(\text{Ni})_{\text{общ}} / \{1 + \beta \cdot [\text{HL}^-]_{\text{aq}}^2 \cdot (1 + K_{D, \text{Ni}(\text{HL})_2})\}$$

Подставляем полученное выражение (8) в выражение (4):

$$(9) [\text{Ni}(\text{HL})_2]_{\text{org}} = C(\text{Ni})_{\text{общ}} \cdot K_{D, \text{Ni}(\text{HL})_2} \cdot \beta \cdot [\text{HL}^-]_{\text{aq}}^2 / \{1 + \beta \cdot [\text{HL}^-]_{\text{aq}}^2 \cdot (1 + K_{D, \text{Ni}(\text{HL})_2})\}$$



Уравнение материального баланса по лиганду:

$$(10) C(\text{H}_2\text{L}) = [\text{HL}^-]_{\text{aq}} + [\text{H}_2\text{L}]_{\text{aq}}$$

$$(11) C(\text{H}_2\text{L}) = [\text{HL}^-]_{\text{aq}} + [\text{H}^+]_{\text{aq}} \cdot [\text{HL}^-]_{\text{aq}} / K_{a, \text{HL}} = [\text{HL}^-]_{\text{aq}} \cdot \{(K_{a, \text{HL}} + [\text{H}^+]_{\text{aq}}) / K_{a, \text{HL}}\}$$

Отсюда следует:

$$(12) [\text{HL}^-]_{\text{aq}} = C(\text{H}_2\text{L}) \cdot K_{a, \text{HL}} / (K_{a, \text{HL}} + [\text{H}^+]_{\text{aq}}) = C(\text{H}_2\text{L}) \cdot X$$

В итоге, получаем выражение для A:

$$(13) A = \varepsilon(\text{Ni}(\text{HL})_2) \cdot l \cdot C(\text{Ni})_{\text{общ}} \cdot K_{D, \text{Ni}(\text{HL})_2} \cdot \beta \cdot C(\text{H}_2\text{L})^2 \cdot X^2 / \{1 + \beta \cdot C(\text{H}_2\text{L})^2 \cdot X^2 \cdot (1 + K_{D, \text{Ni}(\text{HL})_2})\}$$

$$4) A \geq 0.95 \cdot A_0$$

$$A \geq 0.195$$

Для удобства обозначим числовые части формулы (13) буквами **Y** (числитель) и **Z**:

$$(14) Y \cdot X^2 / (1 + Z \cdot X^2) \geq 0.195$$

Решая данное неравенство относительно **X**, а затем относительно $[H^+]$, получаем:

$$(15) [H^+] \leq 4.91 \cdot 10^{-6}, \text{ таким образом } pH \geq 5.31.$$

Система оценивания:

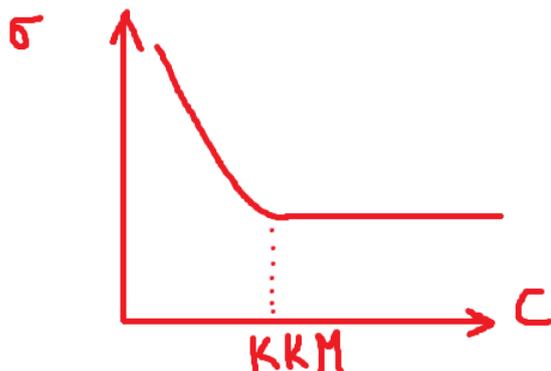
- 1) 1 балл за расчет концентрации никеля
 - 2) 1 балл за уравнение реакции
 - 3) 0,5 балла за уравнение (1)
по 1 баллу за уравнения (2) – (4)
1 балл за уравнение (5)
по 1,5 балла за уравнения (6) – (8)
0,5 балла за уравнение (9)
0,5 балла за уравнение (10)
по 1 баллу за уравнения (11) – (12)
2 балла за уравнение (13)
 - 4) 1 балл за составленное неравенство
5 баллов за решение неравенства относительно $[H^+]$
1 балл за значение pH
- Всего за задачу: 23 балла.**

Задача 4. ПАВ и мицеллы

(Автор – А.С.Белов)

1. Поверхностное натяжение зависит от концентрации ПАВ в молекулярной форме, поэтому до достижения ККМ оно будет падать, а после – выйдет на плато

(1 балл за снижение до ККМ, 1 балл за плато после)



$$2a. [\text{мицелла}] = K[\text{ПАВ}]^N$$

$$K = \exp(\Delta S_{\text{общ}}/R - \Delta H_{\text{общ}}/RT) = (\exp(\Delta S_1/R - \Delta H_1/RT))^{N-1} = k^{N-1}$$

$$[\text{мицелла}] = k^{N-1}[\text{ПАВ}]^N$$

$$k[\text{мицелла}] = (k[\text{ПАВ}])^N$$

Если $k[\text{ПАВ}] < 1$, то концентрация мицелл практически нулевая, т.к. N – большое число

Если $k[\text{ПАВ}] > 1$, то концентрация мицелл очень велика, т.к. N – большое число

Поэтому $k \cdot \text{ККМ} = 1$

Отсюда

$$\text{ККМ} = \exp(-\Delta S_1/R + \Delta H_1/RT)$$

(2 балла)

$$2b. \quad \Delta H_1 = RT_1 T_2 / (T_2 - T_1) \ln(\text{ККМ}_1 / \text{ККМ}_2) = 9.1 \text{ кДж/моль} \quad (1 \text{ балл})$$

$$\Delta S_1 = (\Delta H_1 - \Delta G) / T = 71 \text{ Дж/моль/К} \quad (1 \text{ балл})$$

Чтобы образовать мицеллу, молекул ПАВ должны лишиться части сольватной оболочки.

Это требует затрат энергии, поэтому энтальпия положительна (1 балл). В то же время вы-

свобождающиеся молекулы воды увеличивают энтропию системы (1 балл).

3. Растворимость подчиняется уравнению

$$s = \exp(-\Delta_{\text{раств}}S/R + \Delta_{\text{раств}}H/RT) \quad (0.5 \text{ балла})$$

Отсюда

$$\Delta_{\text{раств}}H = RT_1 T_2 / (T_2 - T_1) \ln(s_2/s_1) = 35.6 \text{ кДж/моль} \quad (1 \text{ балл})$$

$$\Delta_{\text{раств}}S = (\Delta_{\text{раств}}H - \Delta_{\text{раств}}G) / T = 86 \text{ Дж/моль/К} \quad (1 \text{ балл})$$

В точке Краффта

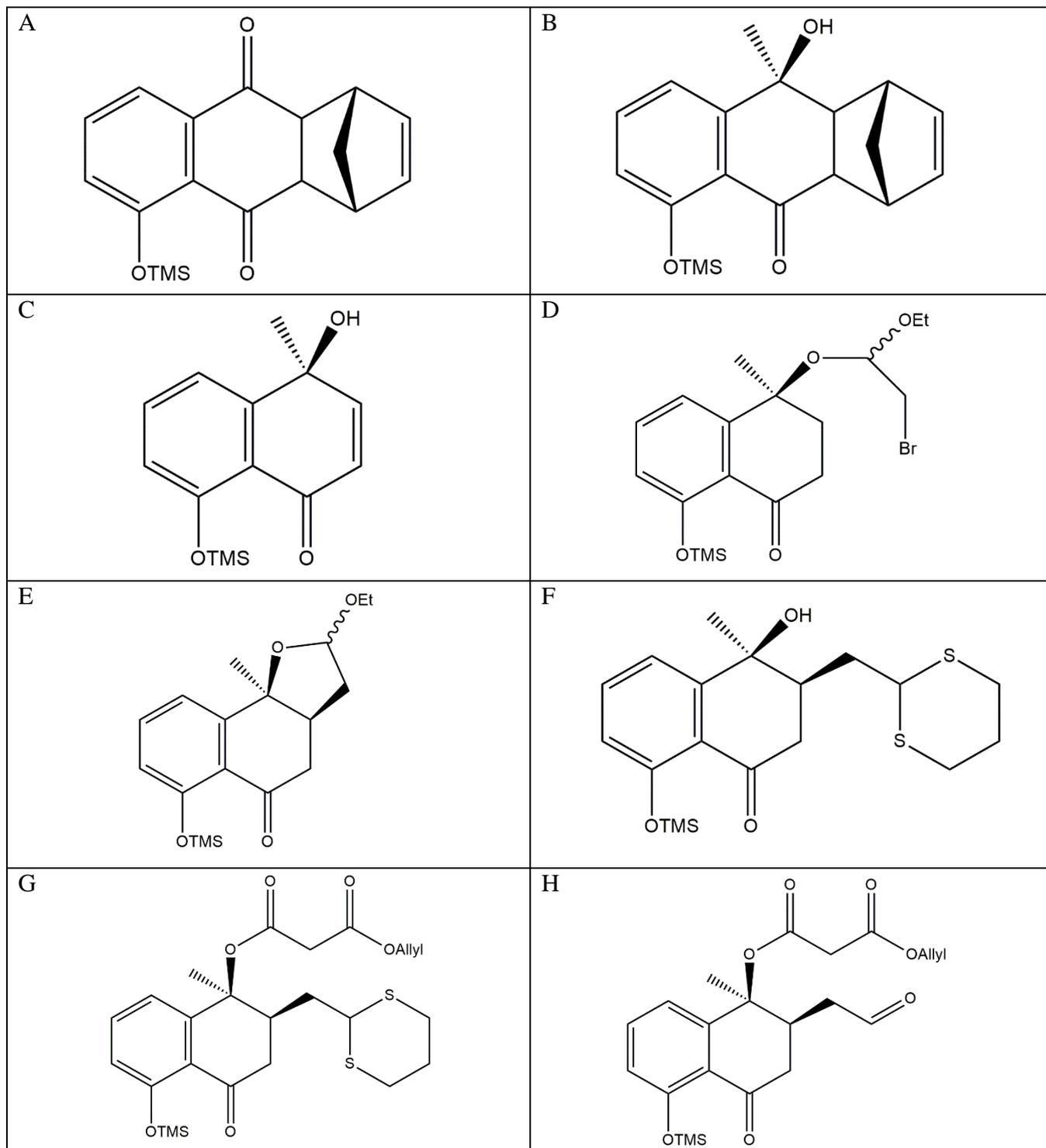
$$s(T) = \text{ККМ}(T) \quad (0.5 \text{ балла})$$

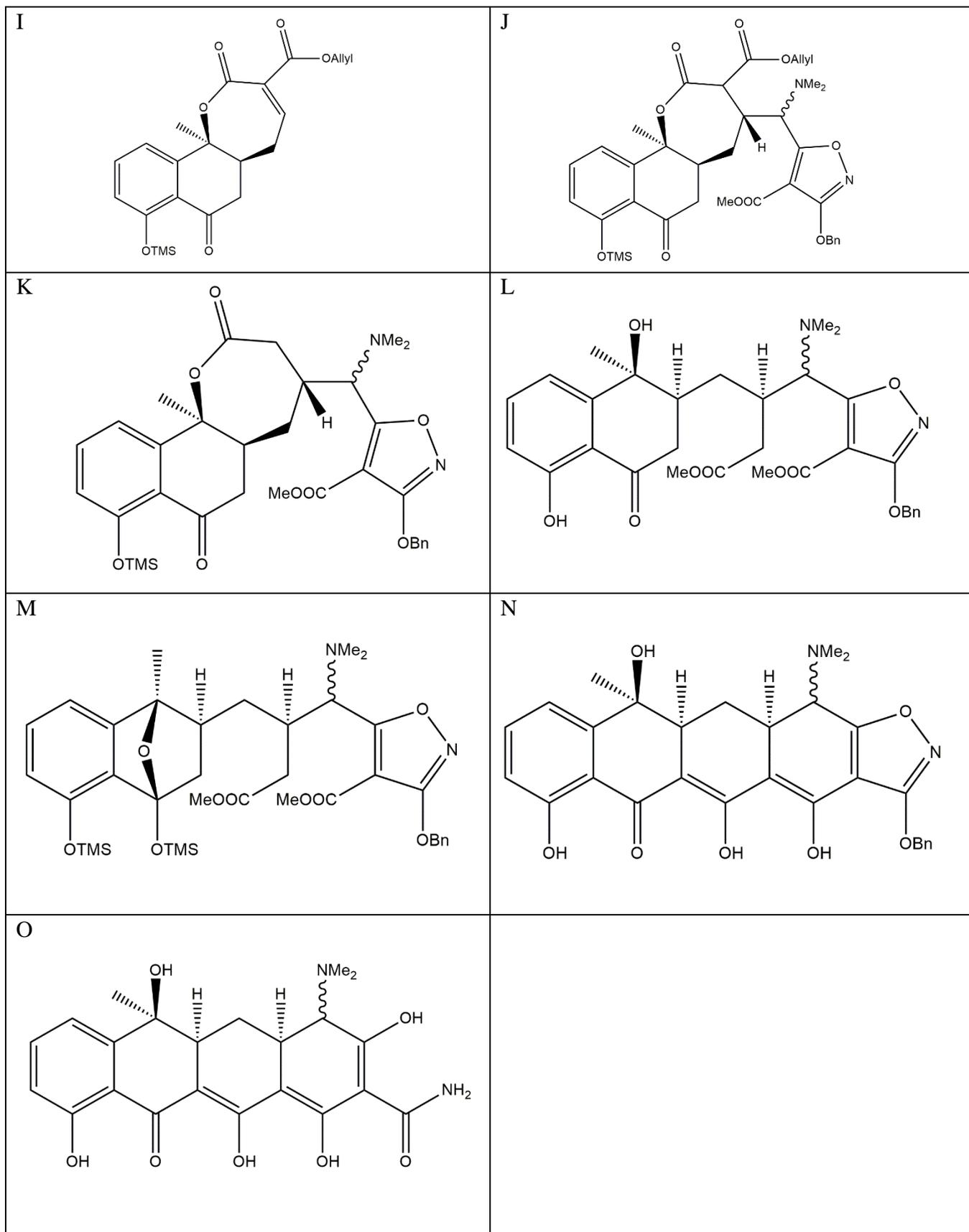
$$\text{Отсюда } T = 285 \text{ К} \quad (1 \text{ балл})$$

4. График зависимости любого свойства раствора ПАВ от его концентрации имеет излом при ККМ. Поэтому достаточно измерить это свойство при разных концентрациях ПАВ. Наиболее доступный в школе эксперимент – измерение растворимости ПАВ в воде или электропроводности раствора.

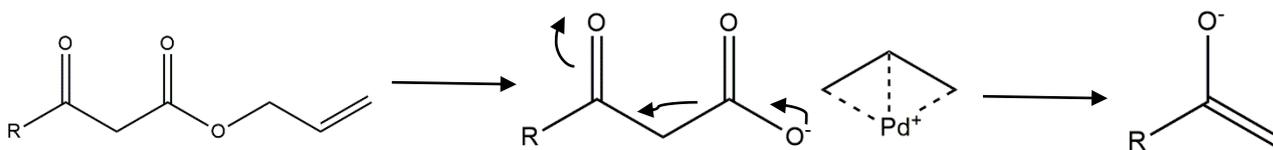
Задача 5. Тетрациклин

(Автор – М.И.Козлов)





Механизм превращения J в K



1.5 балла за каждую структуру (1 балл, если неверно указана стереохимия)

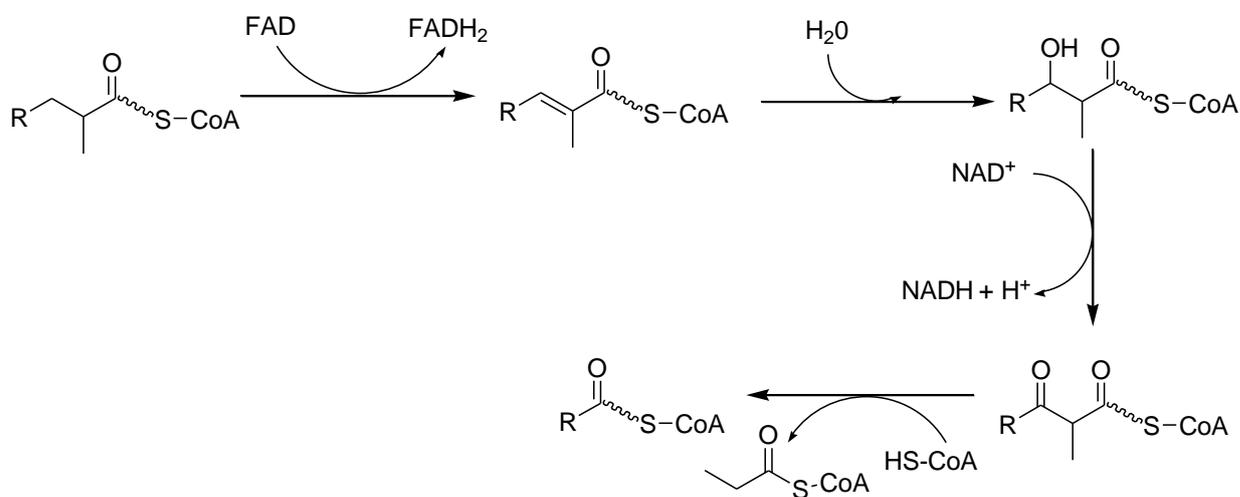
4.5 балла за механизм

Всего 27 баллов

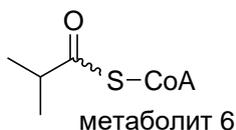
Задача 6. Особенности метаболизма жирных кислот

(Автор – А.К.Гладилин)

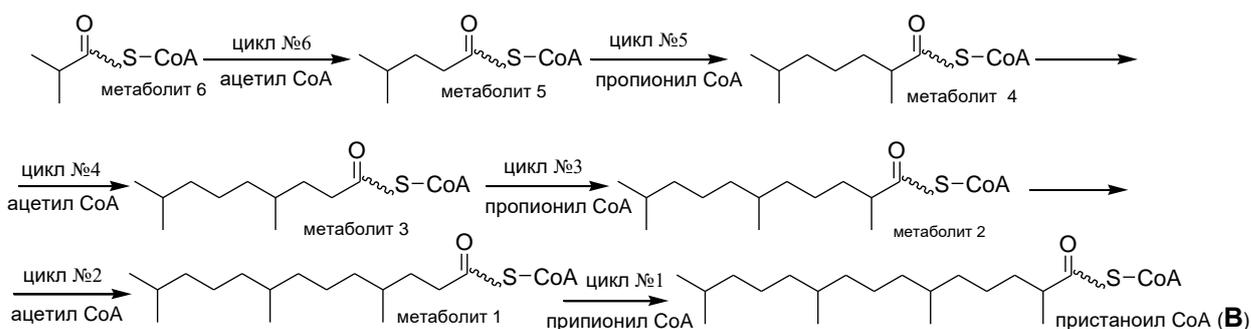
1. Пропионил CoA, выделяющийся в каждом втором цикле окисления пристановой кислоты, образуется только при наличии метильного заместителя при α -углеродном атоме, причем этот заместитель не препятствует протеканию β -окислению жирной кислоты:



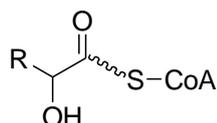
Из схемы видно, что конечные продукты окисления пристановой кислоты могут быть получены, только если R представляет атом H в 7-ом цикле β -окисления. Тогда продукт 6-го цикла:



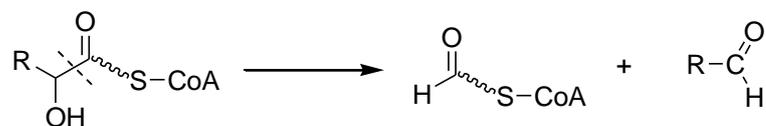
Двигаясь аналогично в направлении, обратном окислению пристановой кислоты, получаем:



После установления структуры **B** переходим к расшифровке схемы α -окисления. Превращение **A** в **A₁** – образование фитаноил CoA. Из материального баланса для второй реакции устанавливаем, что один атом кислорода включается в **A₁** с образованием **A₂**. Очевидно, этот атом кислорода связан с α -углеродным атомом, что подтверждается названием метаболического пути и тем, что формил CoA (не ацетил CoA) образуется на следующей стадии. Тогда, общая формула **A₂**:



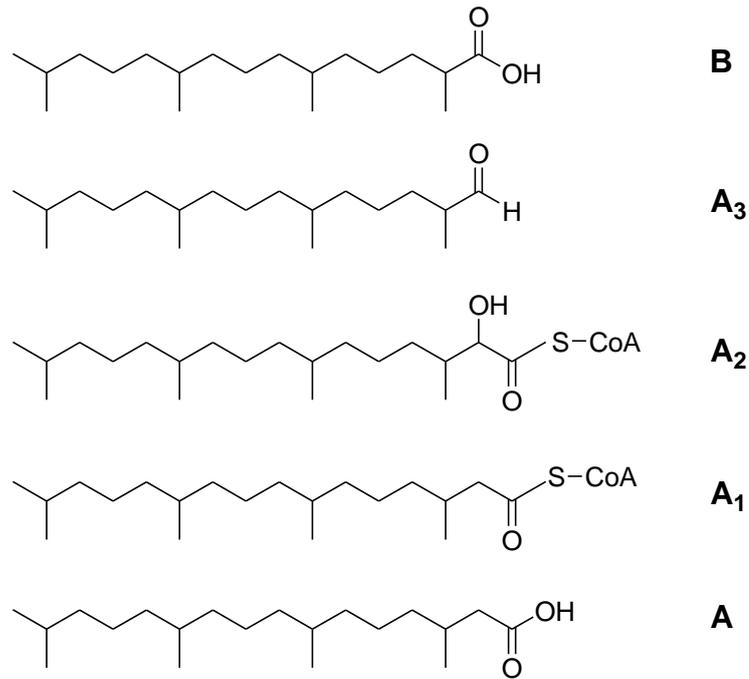
На следующей стадии разрывается связь C-C, приводя к формил CoA и альдегиду **A₃**:



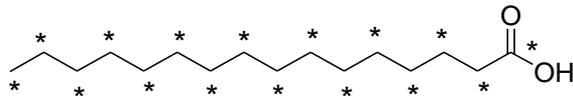
Наконец, карбонильная группа окисляется до карбоксильной с образованием **B** из **A₃**.



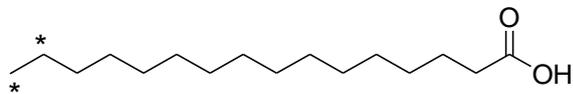
Таким образом:



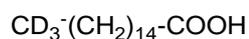
2.1. Ацетил-СоА является предшественником малонил-СоА, причем из малонил-СоА в состав пальмитиновой кислоты попадут только атомы, изначально происходящие из ацетил-СоА. Соответственно, метка окажется во всех положениях:



2.2. Ацетил-СоА будет использован только в качестве «затравки», а малонил-СоА из него синтезироваться не будет. Атомы, происходящие из ацетил-СоА с каждым оборотом синтазного цикла все более отдаляются от карбоксильной группы. Соответственно, метка будет только в 15-м и 16-м положениях:



2.3. Дейтерий будет обнаружен только в 16-м положении, поскольку малонил-СоА из ацетил-СоА синтезироваться не будет:



2.4. Ацетил-СоА немеченый, соответственно, в 15-м и 16-м положении атомов D не будет. Из малонил-СоА атомы D будут только в четных положениях, причем только по одному на метиленовую группу, поскольку один из двух атомов D малонил-СоА будет «утерян»

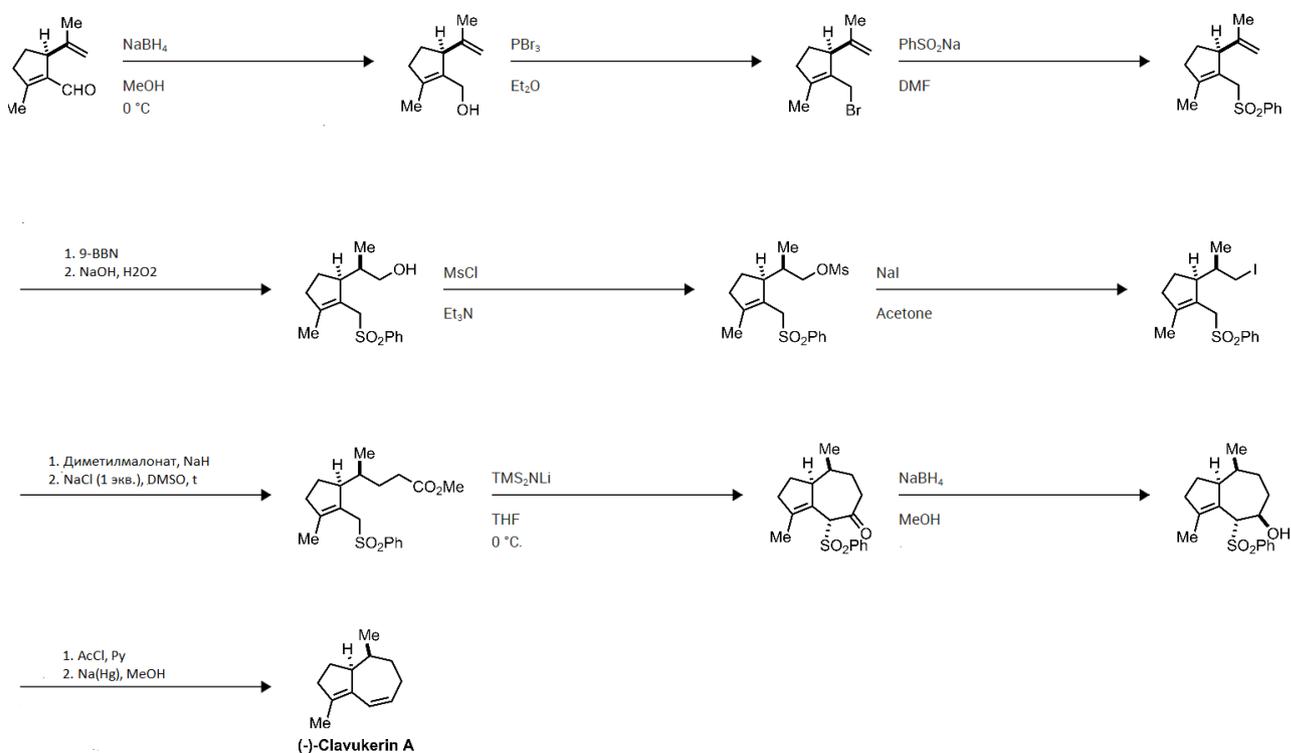
на стадии дегидратации, а при восстановлении двойной связи его место займет атом Н из NADPH или протон:



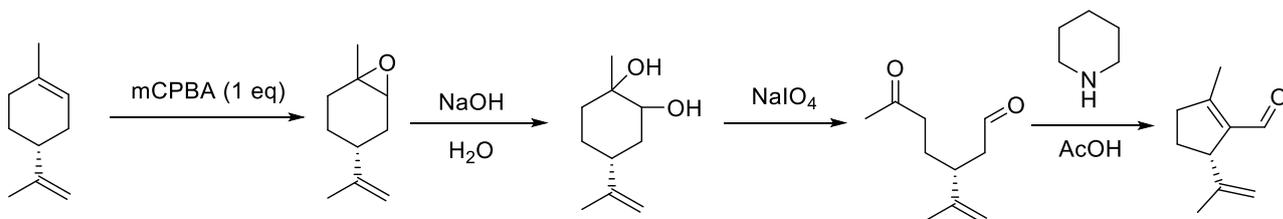
Задача 7. Органический синтез

(Автор – Л.В.Ромашов)

1. Возможные реагенты для осуществления необходимых превращений представлены ниже. Допускаются альтернативные варианты решения, если они удовлетворяют данной схеме превращений. Каждое верно проведенное превращение оценивается в **1 балл (всего 10 баллов)**



2. Синтез исходного соединения из лимонена можно осуществить следующим способом:



На первой стадии происходит селективное эпексидирование более богатой электронами трехзамещенной двойной связи. Озонолиз в данном случае не применим, так как не позволит отличить двойные связи друг от друга. Раскрытие эпексида можно проводить

как в кислых, так и в основных условиях. Получающийся vicинальный диол расщепляют периодатом натрия или тетраацетатом свинца. На последней стадии проводят альдольно-кетоновую конденсацию в условиях термодинамического контроля. Верно осуществленный синтез – **4 балла**.