

**Зимние учебно-тренировочные сборы команды России
на 50 МХО**

Теоретическая олимпиада

Москва, 11 ноября 2017 г.

Константы, формулы и уравнения

Постоянная Авогадро, $N_A = 6.0221 \times 10^{23}$ моль⁻¹

Универсальная газовая постоянная, $R = 8.3145$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹

Скорость света, $c = 2.9979 \times 10^8$ м·с⁻¹

Постоянная Планка, $h = 6.6261 \times 10^{-34}$ Дж·с

Ноль шкалы Цельсия, 273.15 К

Уровни энергии гармонического осциллятора: $E_n = h\nu(n + \frac{1}{2})$

Задача 1. Кинетический изотопный эффект**(10 баллов)**

Вопрос	1	2	3	4	Сумма
Техн. баллы	2	2	4	2	10
Оценка					

Кинетический изотопный эффект (КИЭ) – это изменение скорости реакции при изотопном замещении в одном из реагентов. Наиболее ярко он проявляется при замещении водорода на дейтерий. Величину эффекта оценивают по отношению констант скорости k_H / k_D реакций с участием обычного и дейтерозамещенного реагентов.

Рассмотрим КИЭ на примере радикального бромирования толуола. В колбу на 200 мл поместили 6.230 г (0.0350 моль) N-бромсукцинимида, добавили 50 мл CCl_4 и 4.642 г смеси, содержащей 16.0 мол.% $C_6H_5CH_3$ и 84.0% $C_6H_5CH_2D$. Реакционную смесь облучали УФ светом при температуре 70 °C в течение часа до полного завершения реакции. Из полученной смеси веществ выделили непрореагировавшие толуолы: дейтеротолуола осталось в 8 раз больше молей, чем толуола.

1. Найдите количества толуолов (в молях) в исходной и конечной смесях.
 2. Обозначим константы скорости разрыва связей C–H и C–D под действием радикала Br k_H и k_D , соответственно. Запишите кинетические уравнения для скорости расходования каждого толуола в реакции с Br.
 3. Используя ответы на вопросы 1 и 2, определите величину КИЭ, k_H / k_D . Какие экспериментальные данные необходимы дополнительно для определения абсолютных значений k_H и k_D ?
- (Если вы не смогли рассчитать отношение k_H / k_D , примите его равным 3)
4. Считая, что КИЭ вызван только увеличением энергии активации при дейтерозамещении за счет уменьшения энергии нулевых колебаний C–D по сравнению с C–H, рассчитайте частоты колебаний C–H и C–D (в cm^{-1}).

Задача 2. Неорганическая химия

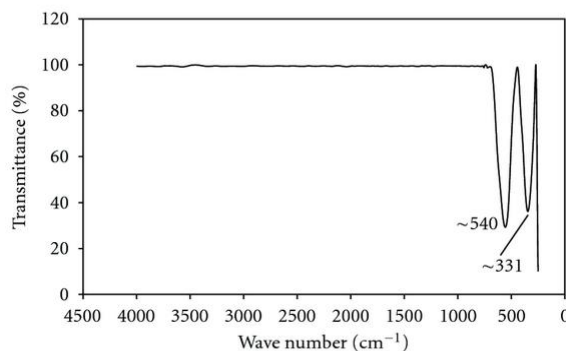
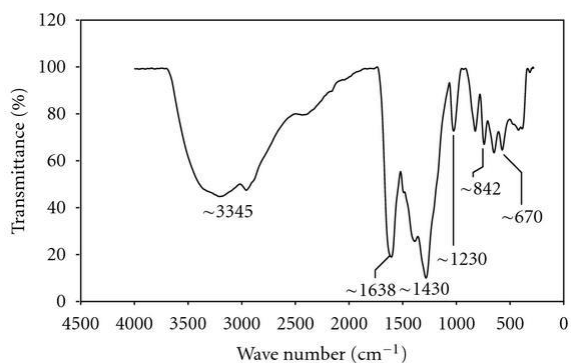
(10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Сумма
Техн. баллы	5	2	2	4	4	1	2	20
Оценка								

Соль X представляет собой бледно-фиолетовые кристаллы, которые при растворении в воде образуют желтый раствор, в котором образуется желто-коричневая взвесь. Раствор обесцвечивается при добавлении азотной кислоты, но становится интенсивно-желтым в присутствии соляной кислоты. Соль Y представляет собой малиновые кристаллы, образующие в воде розовый раствор. При добавлении к нему азотной кислоты окраска ослабевает, а при добавлении соляной кислоты становится ярко-синей. Оба вещества при прокаливании разлагаются с выделением бурого газа.

Водный раствор поливинилпирролидона был приготовлен растворением 3 г полимера в 100 мл дистиллированной воды при 343 К. В этот раствор поместили 109.9 г смеси, содержащей 0.2 моля X и 0.1 моль Y, раствор перемешивали 2 ч. Раствор имел pH 1 – 2. Осадка не наблюдалось. Раствор перелили в чашку Петри и нагревали при 353 К в течение 24 ч. Образовалось твердое вещество оранжевого цвета Z. Его измельчили в ступке и подвергли нагреванию при 923 К в течение 3 ч. Полученный черный порошок L устойчив при дальнейшем прокаливании. Из указанных количеств X и Y теоретически может быть получено 23.5 г L.

- 1) Назовите вещества X и Y. Объясните причины изменения окраски их растворов при растворении и добавлении кислот.
- 2) Схематично изобразите строение вещества Z.
- 3) Определите вещество L.
- 4) Рассмотрите строение катионов в X и Y по ТКП. Запишите формулу для расчета ЭСКП для X и Y.
- 5) Выскажите предположение о структурном типе L и определите расположение катионов в нем, используя модель ТКП.
- 6) Объясните изменения в ИК спектре вещества Z при прокаливании.



- 7) Какой состав имеют твердые остатки, полученные при прокаливании X и Y (отдельно) на воздухе при 1100 К? Запишите их формулу и укажите структурный тип.

Задача 3. Спектрофотометрическое определение никеля

(10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	Сумма
Техн. баллы	1	1	14	7	23
Оценка					

Никель – важный компонент различных сталей и сплавов. Определение содержания никеля проводят как в сырье для производства, так и в конечной промышленной продукции. Достаточно простой и селективный способ отделения никеля в растворе сложного состава от мешающих компонентов – экстракция *n*-гексаном комплекса никеля с диметилглиоксимом (H_2L) в виде $\text{Ni}(\text{HL})_2$. В экстракте никель определяют спектрофотометрически после добавления окисляющих агентов (например, персульфата аммония).

При определении Ni в экстракте ($\lambda = 445$ нм) в кювете толщиной 5 мм было получено значение $A_0 = 0.217$.

- 1) Рассчитайте общую концентрацию Ni в органической фазе, если молярный коэффициент поглощения $\varepsilon(\text{Ni}(\text{HL})_2) = 5.42 \cdot 10^4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$.
- 2) Запишите уравнение реакции образования комплекса $\text{Ni}(\text{HL})_2$, используя структурные формулы лиганда и продукта.

Из водной фазы ионы никеля(II) экстрагировали равным объемом *n*-гексана в виде указанного выше комплекса. Константа распределения диметилглиоксимата никеля ($K_D, \text{Ni}(\text{HL})_2$) равна 400, константа устойчивости комплекса (β) – $2.3 \cdot 10^{17}$, константа кислотной диссоциации диметилглиоксима – $K_{a, \text{HL}} = 7.94 \cdot 10^{-12}$. При этом, общая концентрация лиганда в водной фазе составляет $2 \cdot 10^{-4}$ М, а общая концентрация никеля равна концентрации в органической фазе, найденной в п.1. В органическую фазу экстрагируется только комплекс. После установления равновесия в экстракте определяли равновесную концентрацию извлеченного комплекса.

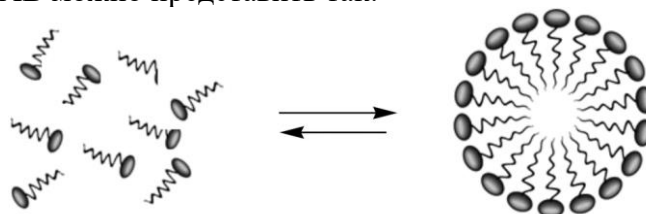
- 3) Используя уравнения материального баланса по никелю и лиганду, а также указанные выше константы, выведите выражение для оптической плотности (A) при спектрофотометрическом определении экстракта в выбранных условиях.
- 4) Полученное в п. 3 выражение для оптической плотности является функцией от концентрации ионов водорода в водной фазе. В сильноокислой среде наблюдается неполнота образования комплекса $\text{Ni}(\text{HL})_2$. Найдите диапазон pH, при котором снижение оптической плотности не будет превышать 10% по отношению к A_0 ($A \geq A_0 - 10\%$).

Задача 4. ПАВ и мицеллы

(10 баллов)

Вопрос	1	2а	2б	3	4	Сумма
Техн. баллы	2	2	4	4	2	14
Оценка						

Мицеллы – супрамолекулярные агрегаты, образующиеся из молекул некоторых поверхностно-активных веществ в некоторых растворителях (обычно — либо сильно полярных, либо сильно неполярных). В водном растворе молекулы ПАВ организуются в мицеллы так, чтобы гидрофильная часть молекул находилась в контакте с водой, а гидрофобные хвосты — изолированы от нее. Схему образования сферической мицеллы из одиночных молекул ПАВ можно представить так:



Чтобы мицелла была устойчивой, в ней должно содержаться большое количество молекул (многие десятки и сотни). Для каждого конкретного ПАВ и данного растворителя количество молекул в сферической мицелле находится в довольно узком интервале, поэтому для упрощенного рассмотрения процесса мицеллообразования можно принять, что он подчиняется следующему уравнению: $N \text{ ПАВ} \leftrightarrow (\text{ПАВ})_N$, где N фиксировано.

Интересно, что образование мицелл начинается только если концентрация ПАВ в растворе превышает некоторую пороговую величину, которая называется критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). Если общая концентрация ПАВ в растворе меньше ККМ, практически все ПАВ находится в нем в виде отдельных молекул. При достижении ККМ начинают образовываться мицеллы. После достижения этого предела любое добавленное количество ПАВ приводит лишь к образованию дополнительного количества мицелл, а концентрация отдельных молекул ПАВ остается примерно постоянной и равной ККМ (см. иллюстрацию в конце задачи).

1. Нарисуйте график зависимости поверхностного натяжения раствора ПАВ как функцию общей концентрации последнего. Укажите на графике точку, соответствующую ККМ.

Образование мицелл – равновесный процесс, который подчиняется общим законам термодинамики. Процесс “сборки” мицеллы протекает последовательно, по одной молекуле, и каждый этап сопровождается изменением энтальпии и энтропии системы. Поскольку число молекул в мицелле очень велико, то изменение термодинамических величин при добавлении одной молекулы ПАВ к уже имеющемуся агрегату из M молекул слабо зависит от числа M , за исключением самого начала и самого конца процесса сборки мицеллы. Поэтому можно, не сделав большой ошибки, считать, что общее изменение энтальпии и энтропии при образовании мицеллы состава $(\text{ПАВ})_N$ равно $\Delta H_{\text{общ}} = (N-1)\Delta H_1$ и $\Delta S_{\text{общ}} = (N-1)\Delta S_1$, где ΔH_1 и ΔS_1 – изменение энтальпии и энтропии при добавлении одной молекулы ПАВ к уже существующему агрегату.

2а. Выразите ККМ через ΔH_1 и ΔS_1 .

2б. В таблице приведены значения ККМ для лаурилсульфата натрия ($n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$) в воде при различных температурах. Рассчитайте значения ΔH_1 и ΔS_1 для этого ПАВ. Объясните, почему эти величины имеют такие знаки.

$T, ^\circ\text{C}$	25	30	35
ККМ, мМ	8.0	7.5	7.1

--

Не при каждой температуре образование мицелл возможно: они могут образоваться, только если растворимость ПАВ при данной температуре не меньше ККМ. Растворимость ионогенных ПАВ растет с температурой, поэтому для них существует нижний предел температур, при которых мицеллообразование возможно. Этот предел называется точкой Краффта.

3. По нижеприведенным данным о растворимости лаурилсульфата натрия в воде определите его точку Краффта. Достоверно известно, что при приведенных температурах мицеллообразование не происходит.

$T, ^\circ\text{C}$	0.6	4.7	7.5
растворимость, мМ	5.1	6.1	7.3

--

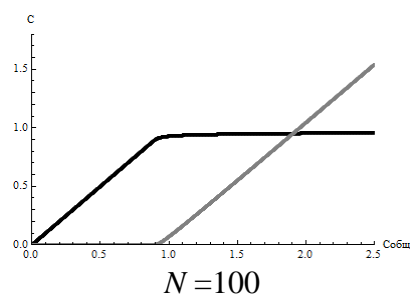
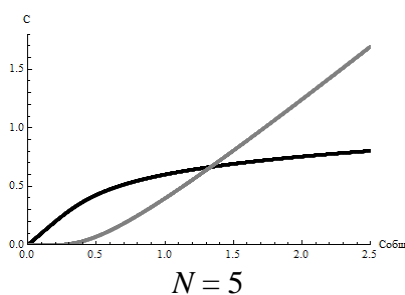
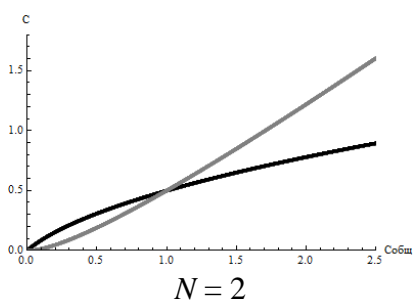
4. Предложите способ определения, помимо измерения поверхностного натяжения, ККМ некоторого ПАВ, имея в распоряжении только оборудование и реактивы из школьного кабинета химии и само ПАВ.

Подсказка

Для лучшего понимания процесса мицеллообразования ниже приведено численное решение уравнения

$$C + NC^N = C_{\text{общ}}$$

при разных N . Черным цветом показана зависимость C от $C_{\text{общ}}$, серым – NC^N от $C_{\text{общ}}$.

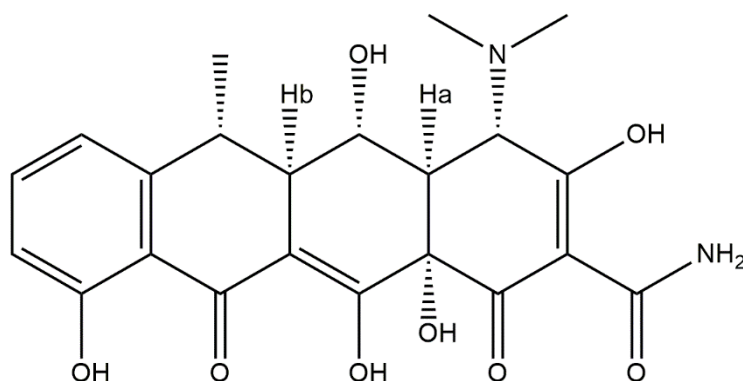


Задача 5. Тетрациклин

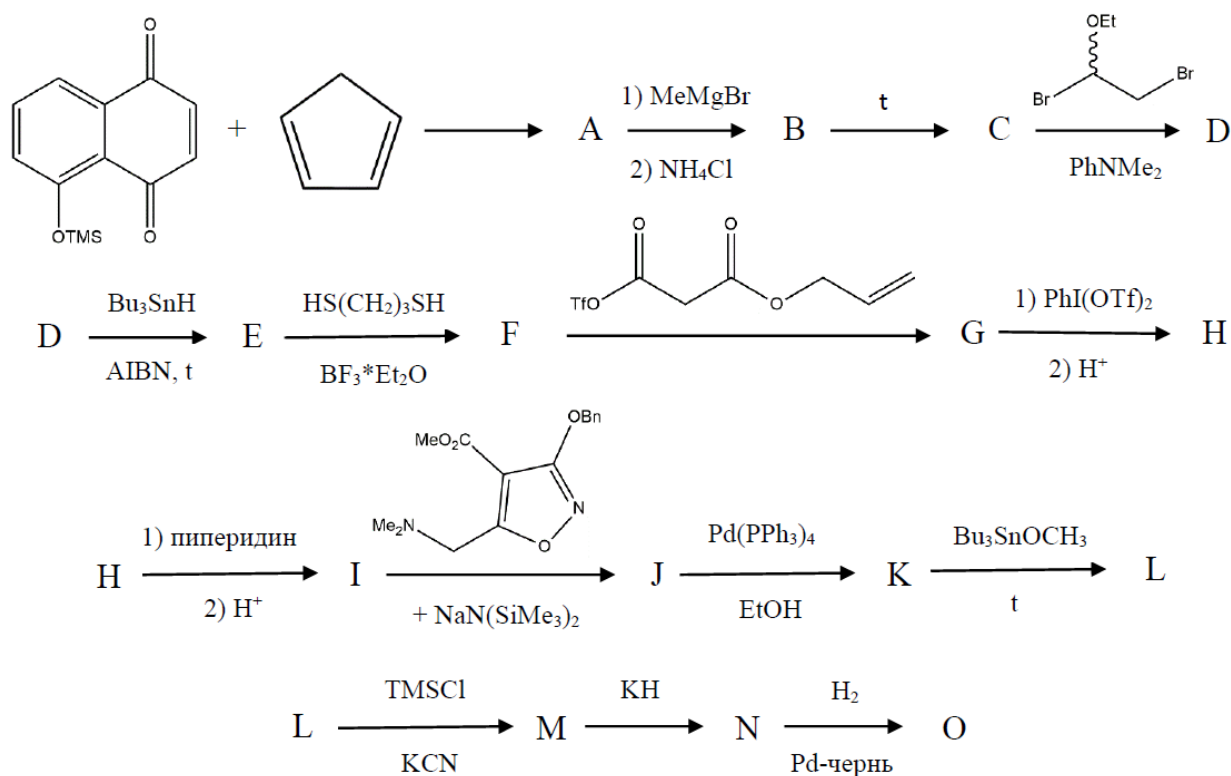
(10 баллов)

Вопрос	1	2	Сумма
Техн. баллы	22.5	4.5	27
Оценка			

Тетрациклины – класс антибиотиков, широко применяемых при инфекциях дыхательных путей и ожогах. Структура одного из представителей этого класса – доксициклина представлена ниже.



Ниже приведена схема синтеза другого представителя этого класса.



1) Приведите структуры соединений А-О с учетом стереохимии.

2) Предложите механизм превращения J в K.

A	B
C	D
E	F
G	H
I	J

К

L

M

N

O

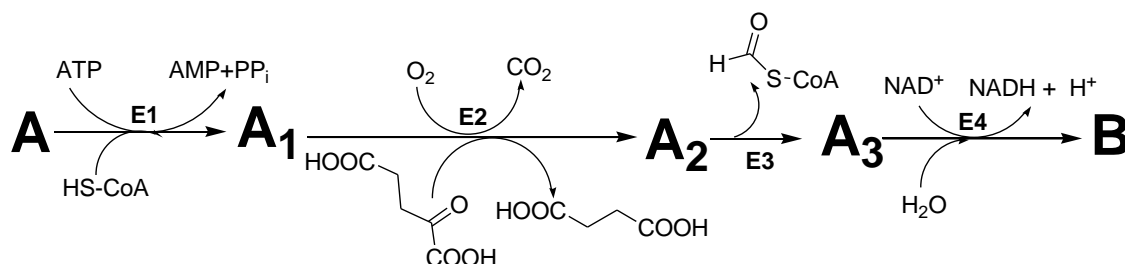
Механизм превращения J в K

Задача 6. Особенности метаболизма жирных кислот

(10 баллов)

Вопрос	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	2.1	2.2	2.3	2.4	Сумма
Техн. баллы	2	2	2	2	4	2	2	2	2	20
Оценка										

Фитановая кислота **A** - насыщенная жирная кислота - может быть представлена в виде R-COOH, где R – углеводородный заместитель. Она не может быть вовлечена в β-окисление из-за особенностей структуры. Тем не менее, млекопитающие метаболизируют ее в пристановую кислоту **B**. Этот процесс, называемый α-окислением, протекает в пероксисомах по нижеприведенной схеме (биосинтез **A1** из **A** – двухстадийный процесс).



B далее превращается в эфир с коферментом А и подвергается нескольким циклам β-окисления, продукты которых приведены в таблице.

Номер цикла β-окисления	Отщепляющийся продукт
1	Пропионил-СоА
2	Ацетил-СоА
3	Пропионил-СоА
4	Ацетил-СоА
5	Пропионил-СоА
6	Ацетил-СоА
7	Пропионил-СоА + Формил-СоА (конечные продукты)

1. Определите и изобразите A, A1, A2, A3 и B.

1.1	A	
1.2	A1	
1.3	A2	
1.4	A3	
1.5	B	

2. Предскажите результаты следующих экспериментов с растворимой фракцией печени, содержащей нативные синтазу жирных кислот и ацетил-СоА-карбоксилазу, а также все необходимые коферменты, кофакторы и АТФ.

2.1. В среду добавляют полностью меченый по углероду ацетил-СоА. В каких положениях пальмитиновой кислоты будет обнаружена метка? Изобразите продукт.

2.2. В среду добавляют следовые количества полностью меченого по углероду ацетил-СоА в присутствии избытка немеченого малонил-СоА. В каких положениях пальмитиновой кислоты будет обнаружена метка? Изобразите продукт.

2.3. Сколько атомов дейтерия включится в молекулу пальмитиновой кислоты и в каких положениях они будут обнаружены, если в качестве субстрата использовать полностью меченый дейтерием ацетил-СоА и избыток немеченого малонил-СоА? Изобразите продукт.

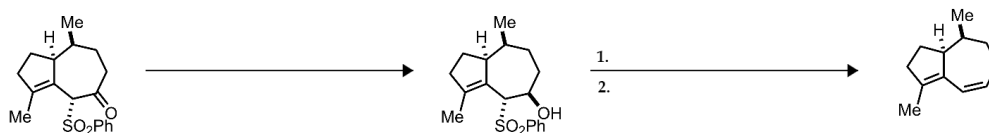
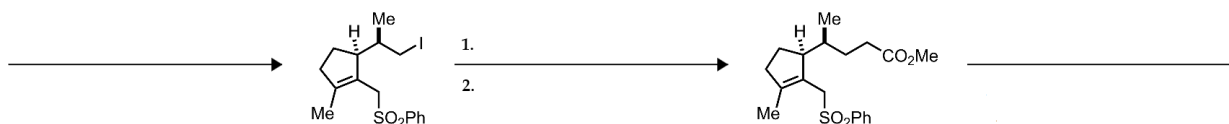
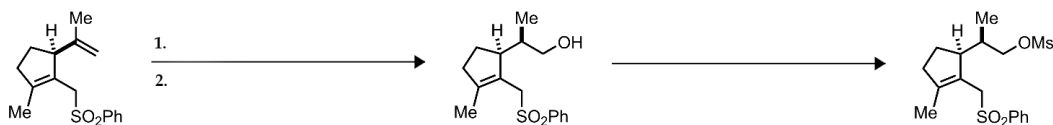
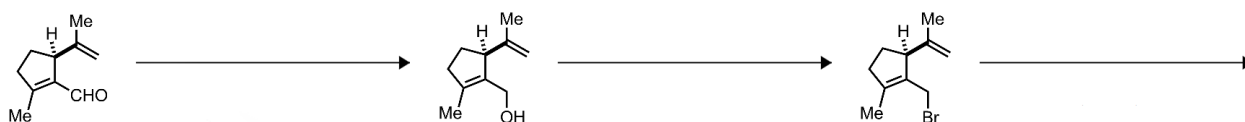
2.4. Сколько атомов дейтерия включится в молекулу пальмитиновой кислоты и в каких положениях они будут обнаружены, если в качестве субстрата использовать немеченый ацетил-СоА и избыток полностью меченого дейтерием малонил-СоА? Изобразите продукт.

Задача 7. Органический синтез

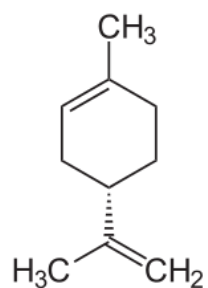
(10 баллов)

Вопрос	1	4	Сумма
Техн. баллы	10	4	14
Оценка			

1. Ниже приведен синтез некоторого биологически активного вещества. Укажите реагенты и условия, с помощью которых можно осуществить данный синтез. Превращения, осуществляющиеся в несколько стадий, специально обозначены с помощью цифр. Водная обработка (где необходимо) проводится по умолчанию и не является отдельной стадией.



2. Предложите четырехстадийный синтез исходного соединения из лимонена. Кратко прокомментируйте селективность на каждой стадии.



7