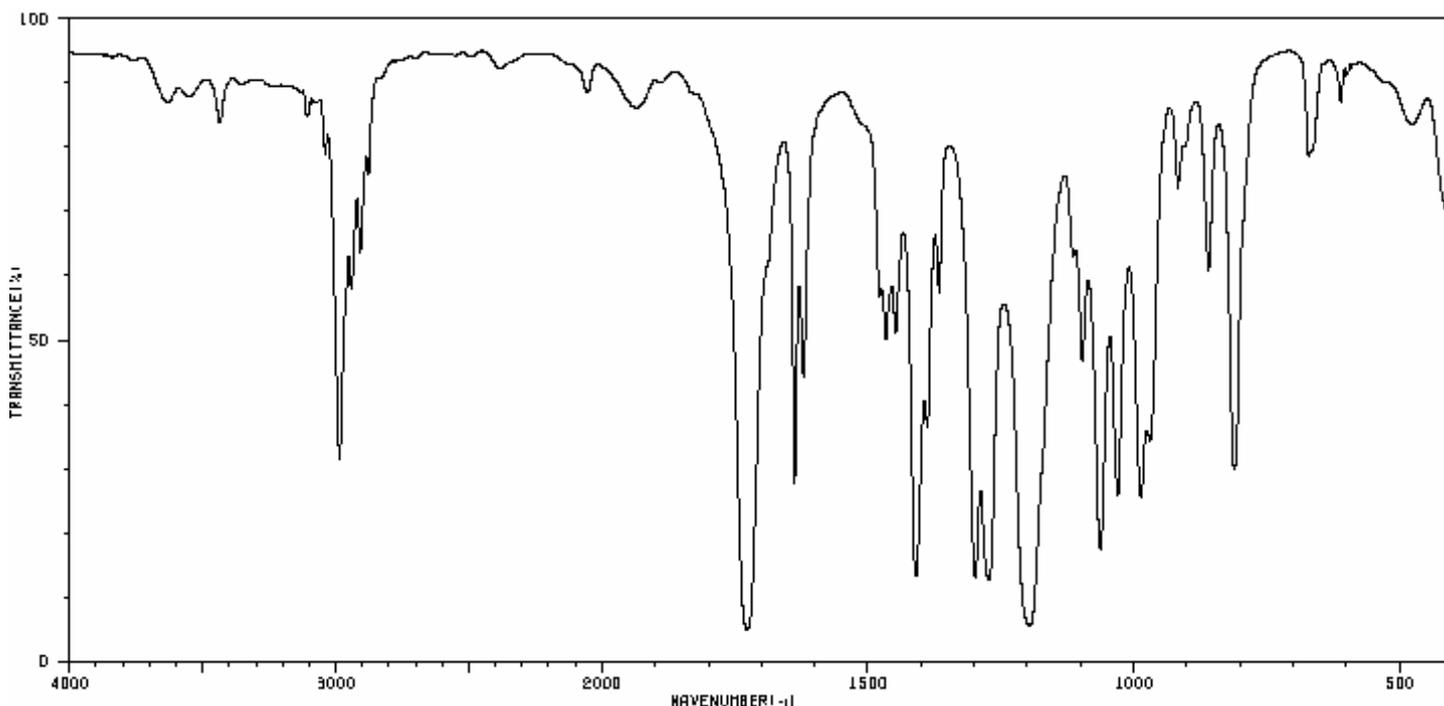


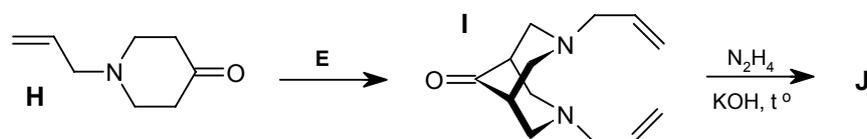
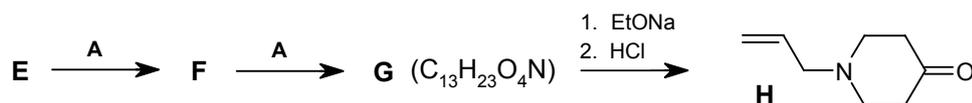
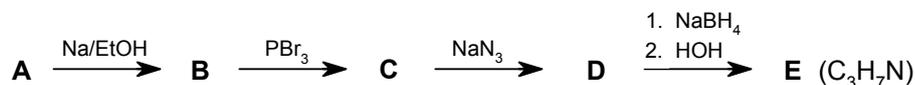
Задачи отборочных соревнований

7 апреля 2003 г., Тарту

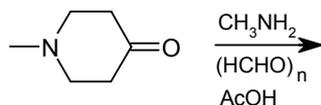
1. В ^1H ЯМР спектре вещества **A** ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) присутствуют следующие сигналы: 1.30, триплет (3H); 4.21, квартет (2H); 5.81, мультиплет (1H); 6.13, мультиплет (1H); 6.37, мультиплет (1H). Вам дан также инфракрасный спектр.



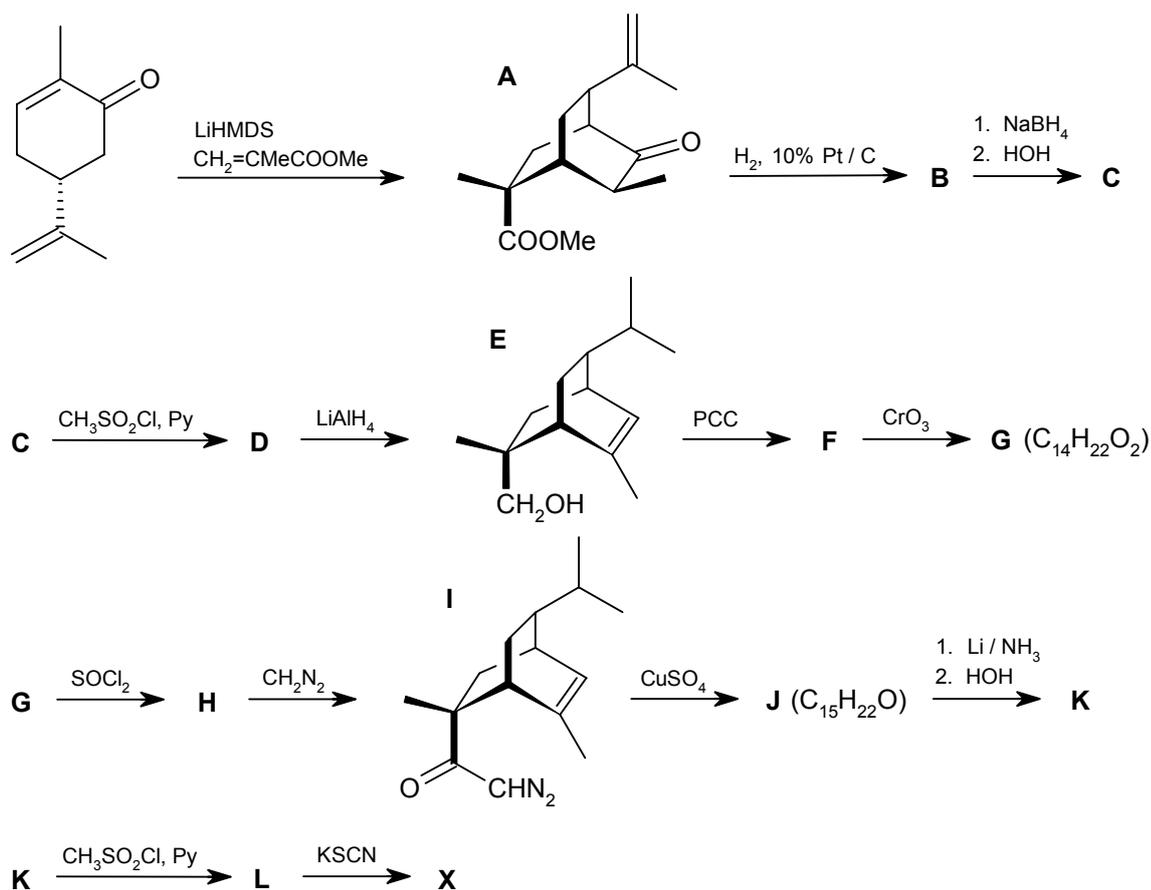
С этим соединением осуществили следующие синтезы.



- Определите структурную формулу соединения **A**.
- Идентифицируйте сигналы в ^1H ЯМР спектре вещества **A**.
- Определите структурные формулы соединений **B - E**.
- Определите структурные формулы соединений **F, G** и **J**.
- Напишите механизм образования соединения **H**.
- Изобразите структурную формулу основного продукта, который образуется в следующей реакции



2. В синтезе производного неопупуканана – вещества **X** исходили из природного соединения карвона.



LiHMDS – гексаметилдисилазид лития, то есть $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NLi}$ (сильное основание), Py – пиридин, PCC – хлорохромат пиридиния $\text{C}_5\text{H}_5\text{NH}^{(+)}\text{CrO}_3\text{Cl}^{(-)}$.

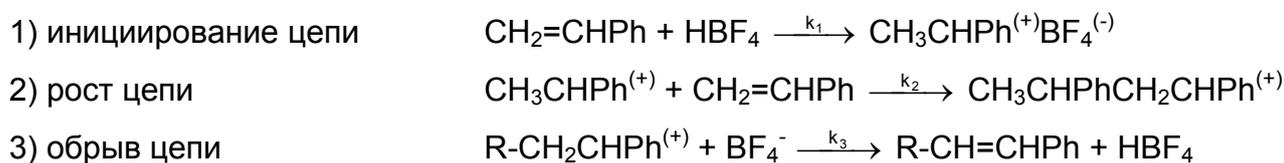
- Определите структурные формулы соединения **B**, **C**, **D**, **F**, **G**, **H**, **I**, **K**, **L** и **X**.
- Напишите механизм образования вещества **A**.
- Напишите механизм образования **E**, если известно, что после реакции с LiAlH_4 происходит элиминирование.

3. а) Найдите подходящие реагенты, чтобы синтезировать нижеприведенные вещества из соответствующих исходных веществ.

Исходное вещество	Продукт
$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}(\text{CH}_2)_3\text{Ph}$	

- b)** Напишите структурные формулы продуктов.
- i)** $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COCH}_3 + \text{PhNHNH}_2$
- ii)** $\text{PhCOOCH}_3 + \text{CH}_3\text{MgI}$ (в избытке), затем реакцию смесь обрабатывают водой.
- iii)** $\text{PhC}\equiv\text{CCOOC}_2\text{H}_5 + \text{LiAlH}_4$ (в избытке), затем реакцию смесь обрабатывают водой.

4. Катионная полимеризация стиролов при каталитическом действии HBF_4 протекает следующим образом:



k_1, k_2, k_3 – константы скорости соответствующих реакций.

Уравнения скорости соответствующих реакций:

$$v_1 = k_1 \cdot [\text{мономер}] \cdot [\text{катализатор}]$$

$$v_2 = k_2 \cdot [\text{мономер}] \cdot [\text{полимерный катион}]$$

$$v_3 = k_3 \cdot [\text{полимерный катион}]$$

- a) i)** Вывести уравнение для расчета средней степени полимеризации \bar{x} продукта (полимера), если известно, что длина цепи полимера не зависит от скорости инициирования, прямо пропорциональна скорости роста цепи и обратно пропорциональна скорости обрыва цепи.
- ii)** Рассчитать \bar{x} , если k_2 равна 10^6 ; k_3 равна $5 \cdot 10^3$ и концентрация мономера равна 2 М.
- b)** Рассчитать среднюю молекулярную массу $M_{\text{ср}}$ полученного полистирола, если $\bar{x} = 500$.
- c)** Как влияет на данную полимеризацию добавка фенола (обосновать)?
- d)** Как влияет на данную полимеризацию добавка амина (обосновать)?
- e)** Как влияет на данную полимеризацию увеличение диэлектрической постоянной реакционной среды (обосновать)?

В случае **c), d)** и **e)** иметь ввиду в первую очередь влияние на скорость реакции.

5. Бром Br_2 представляет собой легкоиспаряющуюся жидкость с температурой кипения $59,2^\circ\text{C}$ (при давлении 1,0 бар). Химическую активность брома связывают с реакцией диссоциации $\text{Br}_{2(\text{r})} \rightarrow 2\text{Br}_{(\text{r})}$. В таблице приводятся энтропии веществ ($\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) и энтальпии образования ($\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$) при температуре кипения.

	S°	ΔH_f°
$\text{Br}_{2(\text{r})}$	245,6	30,8
$\text{Br}_{(\text{r})}$	175,1	111,8

Рассчитать:

- a)** константу равновесия реакции диссоциации брома K_p при температуре кипения.
- b)** равновесное парциальное давление Br , если парциальное давление Br_2 равно 1,0 бар.
- c)** число частиц Br и Br_2 при давлении 1,0 бар в объеме $1,0 \text{ дм}^3$ и степень диссоциации Br_2 .
- d)** теплоту испарения жидкого брома, если его парциальное давление при $9,3^\circ\text{C}$ равно 0,132 бар.

6. часть I.

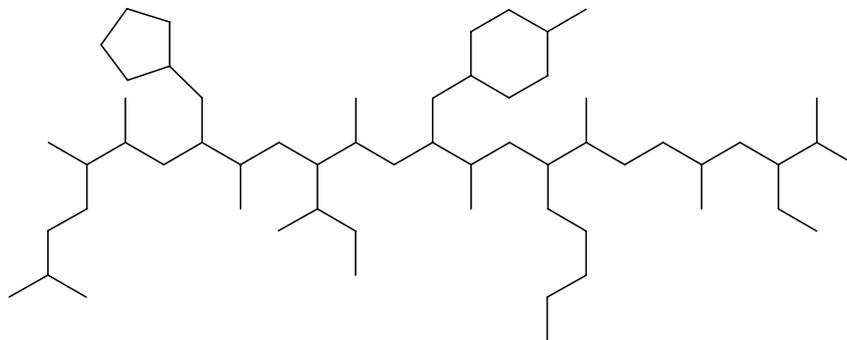
Железо ($z = 26$) образует два цианокомплекса **A** и **B** (лигандами являются ионы CN^-) с координационным числом 6. В ионе **A** комплексообразователем является Fe^{2+} , в ионе **B** – Fe^{3+} . Комплексный ион **A** содержится в т.н. желтой кровяной соли, комплексный ион **B** содержится в т.н. красной кровяной соли.

- Написать комплексные соединения, соответствующие комплексным ионам **A** и **B** и дать их названия (для произволь выбранной внешней сферы).
- При помощи квадратных ячеек написать электронную структуру 3-d подуровня и внешнего электронного слоя для центрального иона **A** и **B**.
- Ка для **A**, так и для **B** ответить:
 - $\Delta > p$ или $\Delta < p$?
 - являются они высоко- или низкоспиновыми?
 - являются они диа- или парамагнитными?
- При помощи квадратных ячеек написать электронную структуру свободного иона Fe^{2+} .
- Написать буквами, какие орбитали центрального атома используются при образовании связи с лигандами в комплексах **A** и **B**. Какая гибридизация наблюдается у центрального иона в комплексах **A** и **B**?

Часть II.

Написать возможные геометрические (cis-trans) и стереоизомеры (энантиомеры) комплексного иона $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]^-$.

7. Вам дан скелет гептапептида **A**, полученный рентгеноструктурным анализом (кратные связи и атомы водорода не отображены).



- a) Какие аминокислотные остатки могли бы присутствовать в пептиде? Привести трехбуквенные обозначения под структурой.

Известно, что значение изоэлектрической точки данного пептида находится в районе 7.8, а также, что нет никакой возможности образования дисульфидной связи.

- Установить точный состав пептида **A**.
- Определите, к какому электроду движется пептид **A** при pH равном 5; 7 и 12.

При обработке пептида **B**:

- реагентом Сангера получили DNP-Ser;
- карбопептидазой – Ala;
- цианобромидом – трипептид **C** (C-терминал Ala) и тетрапептид **D**;
- разбавленным раствором HCl – трипептид **E** (состав: Gly, Met, Glu), два дипептида: Ser-Asp и Val-Ala.

- d) Установить точный состав пептида **В** и фрагментов **С, D, E**.
- e) Рассчитать изоэлектрическую точку для пептидов **А** и **В**.
- f) Надо разделить смесь пептидов **А** и **В**. Что бы вы предпочли: разделение ионообменной хроматографией при pH = 4 или гельфильтрацией?
- g) Какие фрагменты получают при обработке пептида **А** химотрипсином?

	pK _a (COOH)	pK _a (NH ₂)	pK _a (R)
Gly	2,34	9,60	
Ala	2,34	9,69	
Val	2,32	9,62	
Leu	2,36	9,60	
Ile	2,36	9,68	
Met	2,28	9,21	
Phe	1,83	9,13	
Tyr	2,20	9,11	10,07
Trp	2,38	9,39	
Ser	2,21	9,15	
Pro	1,99	10,96	
Thr	2,11	9,62	
Cys	1,96	10,28	8,18
Asn	2,02	8,80	
Gln	2,17	9,13	
Lys	2,18	8,96	10,53
His	1,82	9,17	6,00
Arg	2,17	9,04	12,48
Asp	1,88	9,60	3,65
Glu	2,19	9,67	4,25