

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (авторы: Пошехонов И.С., Спасюк П.В.)

1. По изображению кристаллической решетки вещества **I** видно, что оно состоит из атомов трех элементов: серые – **x**, черные – **y**, белые – **z**.

Определим число атомов в ячейке:

$$N(x) = 4 + 8 \cdot \frac{1}{2} = 8 \qquad N(y) = 16 \qquad N(z) = 2 + 4 \cdot \frac{1}{2} = 4$$

Мольное соотношение: $N(x) : N(y) : N(z) = 8 : 16 : 4 = 2 : 4 : 1$

Тогда, стехиометрический состав **I**: Zx_2y_4 (или x_2zy_4)

Для элементарной ячейки число формульных единиц $N(x_2y_4z) = 4$.

Масса элементарной ячейки может быть выражена через число частиц, входящих в ее состав:

$$m = \nu \cdot M = \frac{N}{N_A} \cdot M$$

Объем прямоугольного параллелепипеда:

$$V = a \cdot b \cdot c$$

Подставив эти выражения в определение плотности, получим:

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{NM}{N_A \cdot a \cdot b \cdot c}$$

Откуда:

$$M(X) = \frac{a \cdot b \cdot c \cdot N_A \cdot \rho}{N} = \frac{0.5798 \cdot 10^{-7} \cdot 1.224 \cdot 10^{-7} \cdot 0.5214 \cdot 10^{-7} \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 4.28}{4} = \mathbf{238} \text{ г/моль}$$

Исходя из схемы реакций, вещество **I**, вероятно, содержит натрий и кислород, помимо элемента **X**, т.е. относится к классу солей. Учитывая определенный выше стехиометрический состав **I**, возможны формулы: NaX_2O_4 или Na_2XO_4 . Определим молярные массы элемента **X** для этих случаев:

$M_1(X) = (238 - 23 - 16 \cdot 4) / 2 = 75.5$ г/моль (при данном составе не имеет химического смысла)

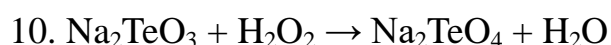
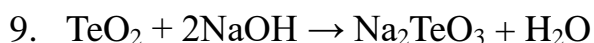
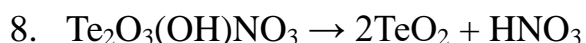
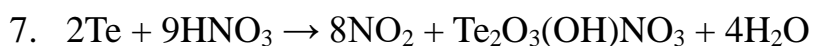
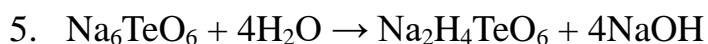
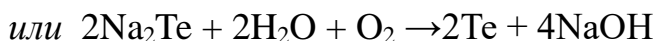
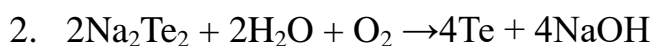
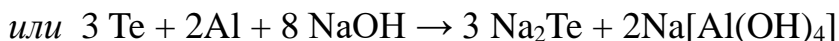
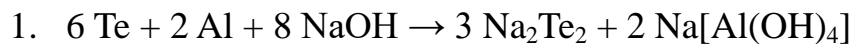
$M_2(X) = 238 - 23 \cdot 2 - 16 \cdot 4 = \mathbf{128}$ г/моль (соответствует теллуру)

Следовательно, **X** – **Te** теллур.

2. Формулы веществ:

В	С	Д	Е	Ф	Г	Н	И
Na ₂ Te ₂	H ₆ TeO ₆	Na ₆ TeO ₆	Na ₂ H ₄ TeO ₆	Na ₂ TeO ₃	Te ₂ O ₃ (OH)NO ₃	TeO ₂	Na ₂ TeO ₄

3. Уравнения реакций:



4. В большинстве случаев добываемый теллур содержит примеси серы и селена, которые затрудняют химическую обработку вещества. Одним из способов очистки теллура может служить его последовательное восстановление и окисление.

Используемые источники:

1. П.С. Киндяков, Б.Г. Коршунов. *Химия и технология редких и рассеянных элементов*, Т. 3 – М.: «Мир», 2004. – с. 476.

2. Третьяков Ю.Д. *Неорганическая химия*, Т. 3, Книга 1 – М.: «Академия», 2007. – с. 171-173.

3. Путилова И.Н. *Курс общей химии* – М.: «Высшая школа», 1964. – с. 379.

Система оценивания:

1.	Определение элемента X , обоснование расчетом	1 балл
2.	Формулы веществ по 1 баллу	8 баллов
3.	Уравнения <i>реакций 1 – 10</i> по 1 баллу	10 баллов
4.	Обоснование использования перехода A→B→A	1 балл
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 11-2 (автор: Долженко В.Д.)

Самая простая структура у вещества **Е**, с него и начнём. Атомы в вершинах (**X**) принадлежат ячейке на 1/8, и их 8 шт; атом в центре ячейки (**Y**) один и полностью ей принадлежит; атомы на гранях (**Z**) принадлежат ячейке на 1/2, и их 6 шт. Таким образом, состав соединения – **XYZ₃**. Один из этих атомов кислород, т.к. при синтезе используют оксид.

Вещества **В** и **Е** имеют одинаковый состав **XYZ₃**, но разное строение. Определим число формульных единиц в ячейке **В**, для этого достаточно либо определить число атомов расположенных в вершинах ($8 \cdot \frac{1}{8} = 1$) и на вертикальных рёбрах ($4 \cdot \frac{1}{4} = 1$), итого атомов этого сорта 2 шт, либо число «желтых» атомов, расположенных в объёме ячейки, которых тоже 2 шт, а значит, в ячейке две формульные единицы ($Z=2$). Найдём молярную массу **В**:

$$M(\mathbf{B}) = \frac{1}{Z} V_M \cdot \rho = \frac{1}{Z} N_A \cdot V_{\text{я}} \cdot \rho = \frac{1}{Z} N_A \cdot (c \cdot a^2 \cdot \sin(60^\circ)) \cdot \rho$$

$$M(\mathbf{B}) = \frac{1}{2} 6.02 \cdot 10^{23} (7.060 \cdot 10^{-8} (7.830 \cdot 10^{-8})^2 \frac{\sqrt{3}}{2} 5.42) \approx 611.5 \text{ г/моль}$$

Если в формульную единицу входит 3 атома кислорода, то на оставшиеся два элемента приходится $611.5 - 16 \cdot 3 \approx 563.5$ г/моль. Соединение **А** было получено в 1938 году, значит оно не могло содержать трансурановых элементов, т.е. никакие два элемента не подходят под условие задачи. Таким образом, состав **В** и **Е** может быть выражен формулой **XOZ₃**. В этом случае средняя молярная масса **X** и **Z** равна $(611.5 - 16) / 4 \approx 149$ г/моль. Масса одного из них должна быть больше, а другого – меньше этого значения. Если предположить, что один из элементов уран (самый тяжёлый из возможных, это позволит определить нижнюю границу молярной массы для второго элемента), то масса второго должна быть больше 120 г/моль при составе **UOZ₃**. Т.е. необходимо перебрать элементы от Sb до Nd, за исключением Хе, попадающие в интервал молярных масс. Кроме того, следует учитывать формальные заряды: O^{2-} , **Z** имеет положительный заряд, **X** – отрицательный, иначе заряд будет дробным, что не характерно для ионных соединений.

Sb	Te	I	Cs	Ba	La	Ce	Pr	Nd
121.76	127.6	126.905	132.91	137.33	138.91	140.12	140.91	144.24
230.22	212.7	214.785	196.77	183.51	178.77	175.14	172.77	162.78
			Au⁻¹	~W⁻⁴	~Hf⁻⁷	~Lu⁻⁷		~Dy⁻⁷

Лучше всего подходит пара $Cs^+ - Au^-$, соединение $CsAu$ является необычным, и для золота можно ожидать высокое сродство к электрону из-за электронной конфигурации $[Xe] 4f^{14}5d^{10}6s^1$.

К тому же выводу можно прийти, используя другой подход и большее количество исходных данных. Найдём молярную массу вещества **E**:

$$M(\mathbf{E}) = V_M \cdot \rho = N_A \cdot V_A \cdot \rho = N_A \cdot a^3 \cdot \rho = 6.02 \cdot 10^{23} (5.501 \cdot 10^{-8})^3 4.68$$

$$M(\mathbf{E}) = 6.02 \cdot 10^{-1} (5.501)^3 4.68 \approx 469 \text{ г/моль}$$

B и **E** отличаются только одним элементом, а значит разница в молярной массе $\Delta M \approx 142.5$ г/моль объясняется только этим. Подобная разница не наблюдается между элементами соседних периодов, значит атомов **M** и **L** в формульной единице больше одного, т.е. **B** = **POM**₃, **E**=**POL**₃. Разница молярных масс **L** и **M** составляет примерно 47.5 г/моль. Подобная разница наблюдается между элементами 4 и 5 периодов, а также между Rb, Cs; Sr, Ba; Y и La. Далее за счёт лантанидов разница между 5 и 6 периодами почти в 2 раза больше. Если атом **L** – калий (самый лёгкий), то $M(\mathbf{P}) \approx 336$ г/моль, если **L** – иттрий (самый тяжёлый), $M(\mathbf{P}) \approx 186$ г/моль, т.е. $186 > M(\mathbf{P}) > 336$, из природных элементов **P** – это Re – Bi, Th – U.

Для перечисленных элементов вычислим по имеющимся молярным массам **B** и **E** $M(\mathbf{L})$ и $M(\mathbf{M})$:

P	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Th	Pa	U
$M(\mathbf{L})$	88.9	87.6	86.9	86.0	85.3(Rb)	84.1	82.9	81.9	81.3	73.7	74.0	71.7
$M(\mathbf{M})$	136	135	134	133	133(Cs)	132	130	129	129	121	121	119

Таким образом, лучше всего подходят **P** = Au, **L** = Rb, **M** = Cs.

B = Cs_3AuO ; **E** = Rb_3AuO . Рубидий – щелочной металл, для которого характерны низкие потенциалы ионизации и маленькая величина сродства к электрону, поэтому он имеет положительную степень окисления, а другие элементы – отрицательную: $Rb^{1+}_3Au^{1-}O^{2-}$. Определим кч каждого из атомов.

Для этого необходимо определить, где располагается ион Au^- , а где O^{2-} .

Во-первых, радиус аниона золота больше, чем кислорода, т.к. золото находится значительно ниже в таблице Д.И. Менделеева. Во-вторых, из приведенных в таблице справочных данных видно, что ионный радиус кислорода возрастает на 0.02 при увеличении кч на 2, и для кч = 2 следует ожидать $r \approx 1.36 \text{ \AA}$, ионный радиус Rb^+ равен 1.52 \AA при кч=6 и 1.72 \AA при кч=12, а значит, расстояние Rb-O должно быть $1.36+1.52=2.88 \text{ \AA}$ или $1.38+1.72 = 3.10 \text{ \AA}$. В структуре Rb_3AuO есть 2 расстояния Rb – Э, одно из них равно $a/2 = 2.75 \text{ \AA}$, другое - $a\sqrt{2}/2 = 3.89 \text{ \AA}$. Первое значение меньше ожидаемого для ионной связи Rb-O, что можно объяснить ковалентным вкладом, второе значительно больше и относится к связи Rb-Au. Поэтому кч(**Au** по **Rb**) = 12; кч(**O** по **Rb**) = 6; кч(**Rb** по **Au**) = 4; кч(**Rb** по **O**) = 2.

Длина связи Rb-Au позволяет оценить ионный радиус аниона Au^- :
 $3.89 - 1.72 \approx 2.2 \text{ \AA}$

Нам почти ничего не известно про соединение **A**. Однако при взаимодействии **A** с Cs_2O образуется Cs_3AuO , значит бинарное соединение **A** имеет состав CsAu :



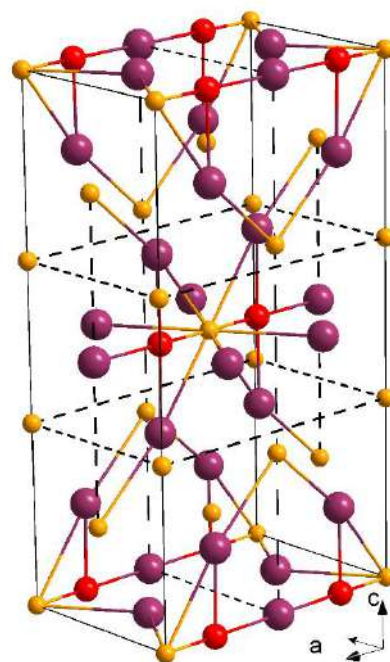
При его перекристаллизации образуется сольват: $\mathbf{F} = \text{CsAu} \cdot \text{NH}_3$ (соотношение Cs:Au:N = 1:1:1 может быть рассчитано из изображения структуры). На рисунке не показаны атомы водорода, т.к. в электронной оболочке этих атомов минимальное число электронов, и они слабо отражают рентгеновское излучение. Так как рентгеноструктурный анализ основан на дифракции рентгеновских лучей, атомы водорода практически не видны, особенно на фоне таких атомов как Au и Cs.

Для определения состава **D** необходимо определить число атомов Cs, Au и O в ячейке. Так как неизвестно, как раскрашены атомы на картинке, сначала назовём их **X, Y, Z**. В вершинах ячейки располагаются атомы **X** ($8 \cdot 1/8=1$), атомы того же сорта располагаются на рёбрах ($8 \cdot 1/4=2$), на гранях ($8 \cdot 1/2=4$) и в объёме ячейки (3). Итого 10 атомов **X**. В центре рёбер основания ячейки располагаются атомы **Y** ($4 \cdot 1/4=1$), такие же атомы располагаются на гранях ($18 \cdot 1/2=9$) и в объёме

ячейки (4). Итого 14 атомов **Y**. Оставшиеся атомы **Z** располагаются на рёбрах ($8 \cdot \frac{1}{4} = 2$) и в объёме (2). Итого 4 атома **Z**. Тогда состав соединения **D** может быть выражен формулой $X_5Y_7Z_2$. Согласно условию, это соединение получают при взаимодействии $CsAu + Au + Cs_3AuO$, логично предположить, что **Z** – это кислород (его меньше всего), тогда для соблюдения стехиометрии **X** – Au, а **Y** – Cs.



Элемент **Q** располагается слева от Au в таблице Д.И.Менделеева, значит это платина. **Q** = Pt.



M	L	P	Q	A	B	C	D	E	F
Cs	Rb	Au	Pt	CsAu	Cs ₃ AuO	Cs ₂ O	Cs ₇ Au ₅ O ₂	Rb ₃ AuO	CsAu·NH ₃

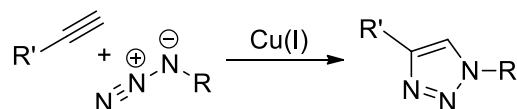
Золото в соединениях с цезием проявляет степень окисления -1 , что роднит его с галогенами, которым не хватает до оболочки инертного газа 1 электрона. Атому золота также не хватает одного электрона до сферической оболочки $5d^{10}6s^2$. В таком случае платина должна быть похожа на халькогены, и тогда состав **G** = Cs₂Pt.

Система оценивания:

1	Элементы M, L, P, Q по 1 баллу Вещества A – F по 1 баллу <i>Ответ без обоснования - 0 баллов</i>	10 баллов
2	Координационные числа по 0.5 балла Степени окисления по 0.5 балла Ионный радиус – 1 балл	4 балла
3	Реакции 1 и 2 по 1 баллу	2 балла
4	Любое разумное объяснение, связанное с дифракцией на электронных оболочках	1 балл
5	Указание на галогены и халькогены – 1 балл Связь с электронным строением – 1 балл Состав G с обоснованием – 1 балл	3 балла
ИТОГО: 20 баллов		

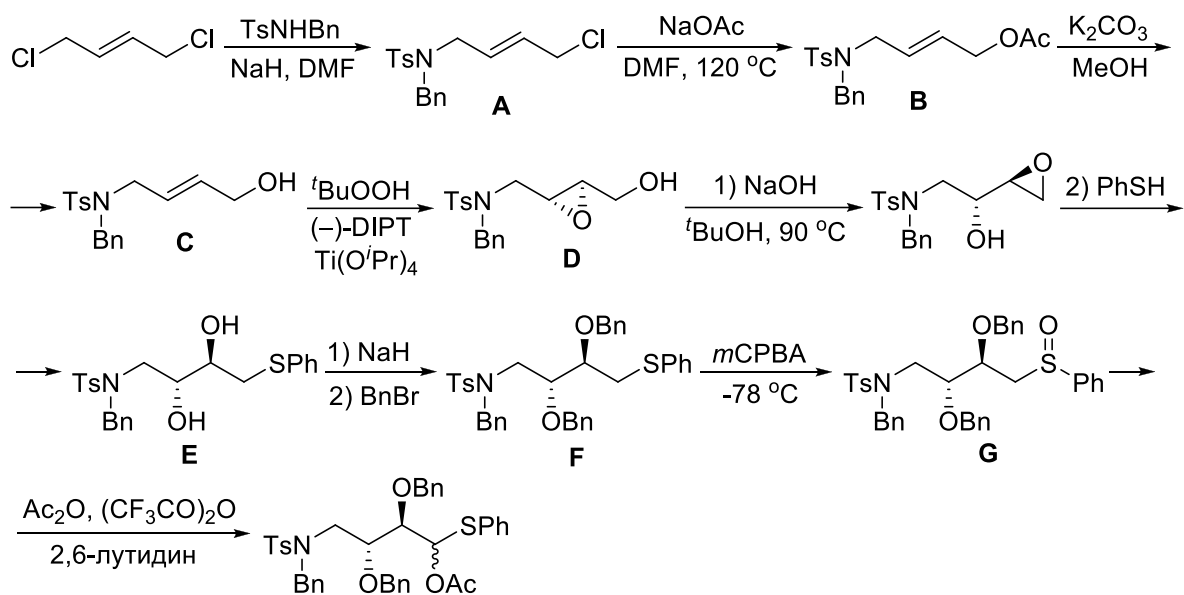
Решение задачи 11-3 (автор: Денисов В.С.)

1. Реакция клик-химии между азидом и алкином приводит к образованию 1,2,3-триазола (в результате реакции циклоприсоединения). В каталитическом варианте этой реакции используются катализаторы на основе меди(I), которые обычно получают *in situ* восстановлением солей меди(II). Такая реакция идёт региоселективно с образованием 1,4-диалкил-1,2,3-триазола.

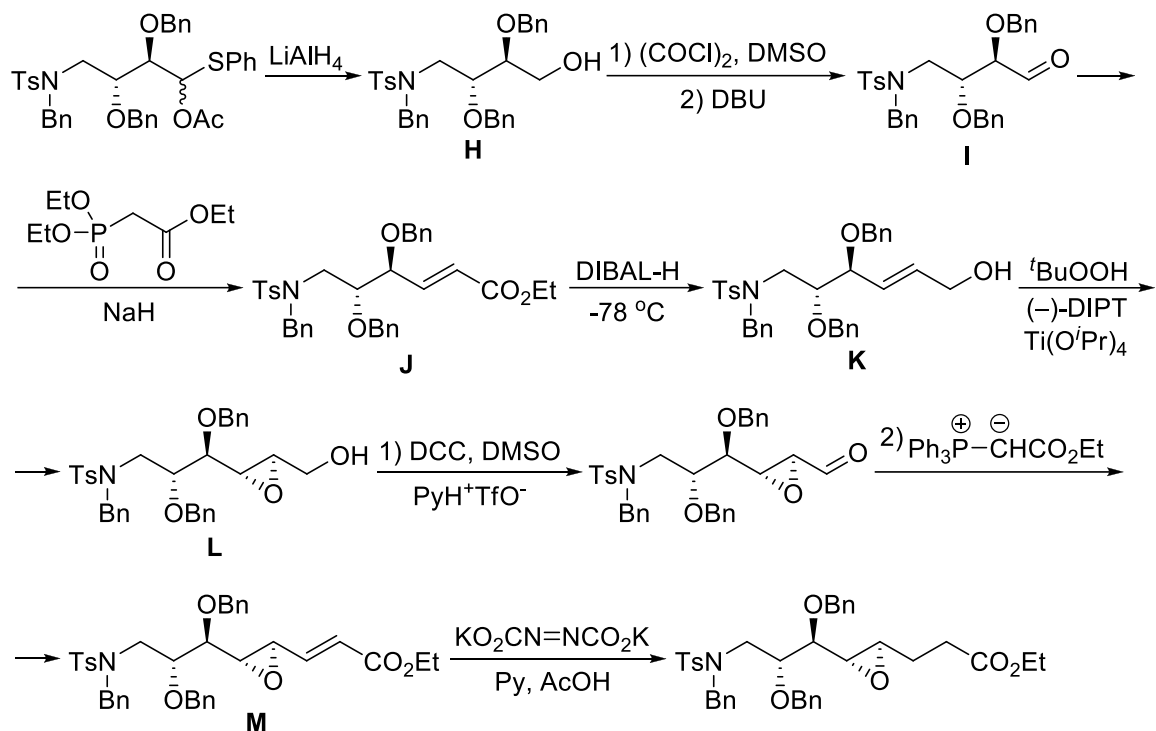


2. На первой стадии происходит алкилирование *N*-бензил-*пара*-толуолсульфонамида *транс*-1,4-дихлорбут-2-еном с образованием вещества **A**. При этом замещается только один атом хлора, поскольку условия следующей стадии также соответствуют S_N2-замещению с ацетат-ионом в качестве нуклеофила. Другим аргументом является то, что в структуре открытого в условии промежуточного соединения (между веществами **G** и **H**) присутствует только один фрагмент TsN–Вп. В результате замещения атома хлора в **A** образуется соединение **B**, при обработке которого метанолом в присутствии карбоната калия происходит переэтерификация, что позволяет получить спирт **C**. Следующая стадия представляет собой энантиоселективное эпоксидование по Шарплессу, о чём можно догадаться даже не зная этой реакции, поскольку стадии **C** → **D** и **J** → **K** с аналогичными условиями – единственные, в которых используется хиральный реагент (а в условии сказано, что в данном синтезе из открытых Шарплессом реакций он использовал именно эпоксидование). Таким образом, получается хиральный эпоксид **D**. Следующая стадия довольно нетривиальна: вначале под действием гидроксид-иона депротонируется спиртовая группа, после чего образующийся алколят-ион внутримолекулярно атакует ближайший к нему эпоксидный атом углерода. В результате этой последовательности процессов (перегруппировки Пэйна) образуется гидроксиэпоксид, изомерный предшественнику **D**. При добавлении тиофенола этот эпоксид раскрывается с образованием продукта **E**. Однако установить структуру **E** можно и из иных соображений. Его брутто-формула C₂₄H₂₇NO₄S₂ соответствует формальному раскрытию эпоксида тиофенолом. Однако в открытой в условии структуре промежуточного соединения (между веществами **G** и **H**) группа PhS

находится у концевго атома углерода С-4, а гидроксильные группы – у С-2 и С-3, что позволяет однозначно установить расположение этих групп в структуре **Е**. При действии на **Е** гидроида натрия и бензилбромида происходит алкилирование обеих гидроксильных групп, на что однозначно указывает структура открытого в условии соединения. Далее при обработке **Е** *мета*-хлорпербензойной кислотой происходит окисление сульфида **Е** до сульфоксида **Г**. Обработка **Г** уксусным ангидридом приводит к его ацилированию и перегруппировке Пуммерера в α -ацилоксиэфиру, структура которого приведена в условии (поэтому знание этой реакции не является необходимым для решения задачи).

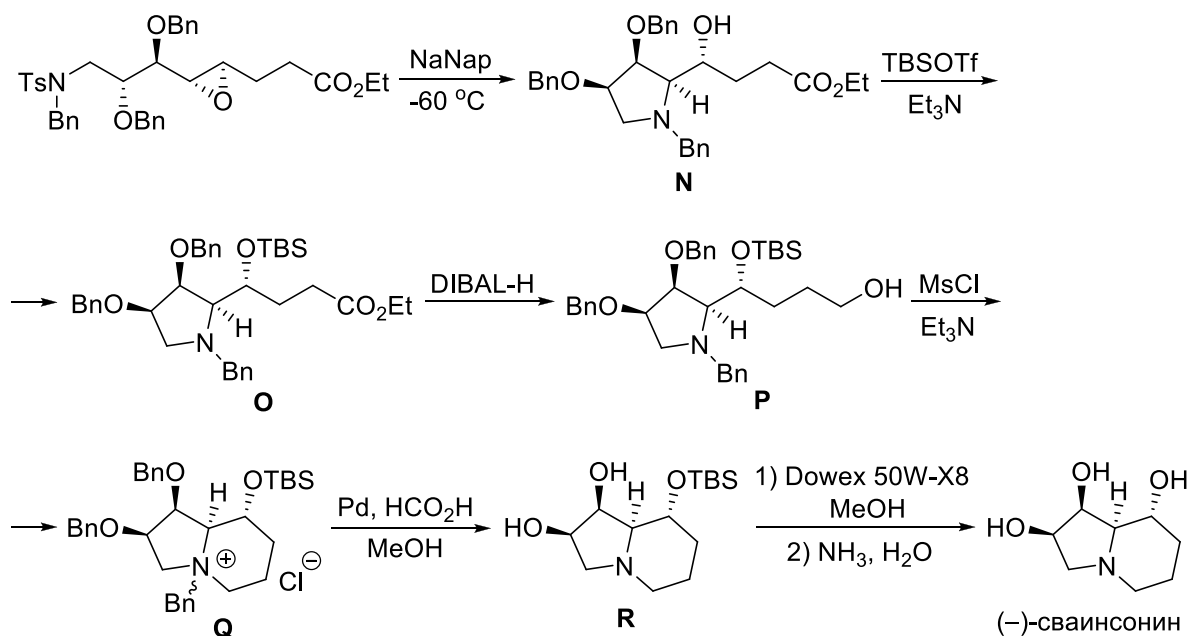


При действии алюмогидрида лития α -ацилоксиэфиру восстанавливается в полутиоацеталь, от которого затем отщепляется тиофенол с образованием альдегида, который в свою очередь, восстанавливается алюмогидридом в спирт **Н**. На такое протекание реакции также указывают характерные условия следующей стадии – окисления по Сверну спирта в альдегид **И**, который затем вступает в реакцию Хорнера-Уодсворта-Эммонса с образованием соединения **Ж**. Обработка **Ж** DIBAL-H позволяет восстановить сложноэфирную группу до спиртовой. Далее связь $\text{C}=\text{C}$ в **К** эпоксируют по Шарплессу. Дальнейшее окисление спирта **Л** до альдегида по Пфицнеру-Моффатту и олефинирование по Виттигу позволяют получить продукт **М**. Затем двойную связь $\text{C}=\text{C}$ восстанавливают образующимся *in situ* диимидом с образованием продукта, структура которого приведена в условии.

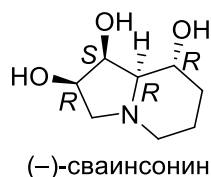


Открытое на схеме соединение имеет брутто-формулу $\text{C}_{38}\text{H}_{43}\text{NO}_7\text{S}$. Таким образом, обработка его нафталидом натрия приводит к удалению фрагмента $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{S}$, что формально соответствует замене тозильной группы на атом Н. Однако реакция не ограничивается снятием тозильной защиты с атома азота, поскольку образовавшийся амин сразу же внутримолекулярно раскрывает эпоксид с образованием пятичленного цикла. На такое направление протекания реакции указывает структура (-)-сваинсонина, содержащая бициклическую систему из пяти- и шестичленных циклов с общей связью С–N; при этом ОН-группа в продукте циклизации **N** оказывается у того же атома углерода, что и ОН-группа в структуре (-)-сваинсонина. На следующей стадии проводят постановку *трет*-бутилдиметилсилильной защиты на гидроксильную группу. Затем в полученном веществе **O** восстанавливают сложноэфирную группу в спиртовую при помощи DIBAL-H. Продуктом реакции является именно спирт, а не альдегид, поскольку в ИК-спектре **P** присутствует полоса при 3415 см^{-1} , характерная для валентных колебаний связей О–Н или N–H, а область, в которой должны проявляться валентные колебания связи С=О (около $1600\text{--}1800 \text{ см}^{-1}$), напротив, никаких полос не содержит. Также на образование

спирта косвенно указывает использование на следующей стадии мезилхлорида. В то же время эта реакция менее очевидна, чем можно было бы ожидать: взаимодействие спирта с MsCl должно давать мезилатное производное, однако по условию продукт **Q** содержит хлор. Вероятно, **Q** содержит один атом хлора, тогда его молярная масса $M(\mathbf{Q}) = 35.45/0.05966 = 594.2$ г/моль, что на 18.4 г/моль больше, чем молекулярная масса **P** (575.8 г/моль). Это соответствует формальной замене группы OH на атом Cl. С учётом ионного строения **Q** единственный возможный вариант – мезилирование гидроксильной группы с последующим замещением мезилата в результате внутримолекулярной нуклеофильной атаки атомом азота. Таким образом, **Q** представляет собой четвертичную аммониевую соль с бициклическим фрагментом. При действии на **Q** муравьиной кислоты в присутствии палладиевого катализатора происходит удаление всех бензильных групп. На последней стадии происходит десилилирование **R** с помощью сильнокислой ионообменной смолы Dowex 50W-X8; последующая обработка водным раствором аммиака даёт (–)-сваинсонин.



3. Структура (-)-сваинсонина с отмеченными конфигурациями хиральных центров приведена ниже.



Литература:

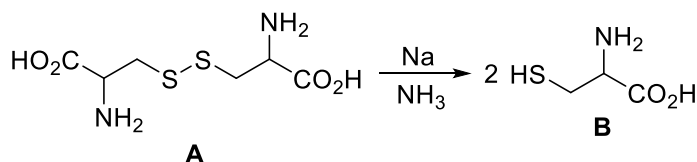
C. E. Adams, F. J. Walker, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 420–422.

Система оценивания:

1.	Структура продукта – 0.5 балла <i>В качестве верного ответа засчитывается как 1,4-, так и 1,5-изомер</i> Указание металла – 0.5 балла	1 балл
2.	Структурные формулы А – R – по 1 баллу	18 баллов
3.	Конфигурации хиральных центров – по 0.25 балла	1 балл
ИТОГО:		20 баллов

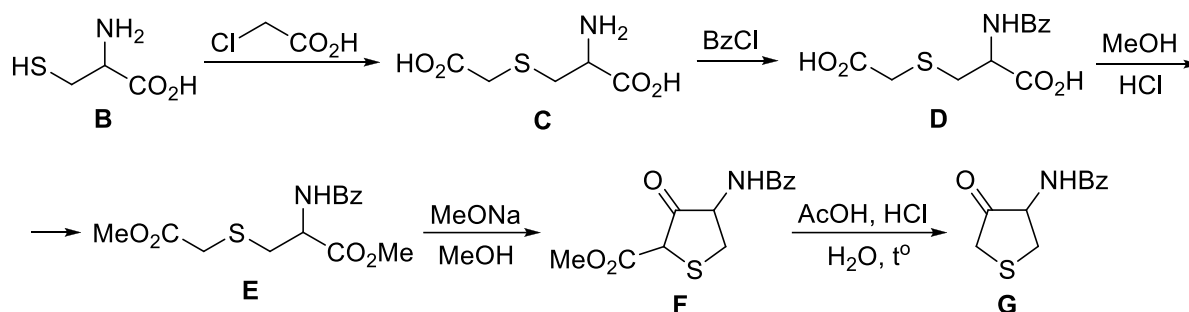
Решение задачи 11-4 (автор: Качмаржик А.Д.)

1. Вначале расшифруем схему синтеза вещества **G** из **A**. Существует всего 2 протеиногенных серосодержащих кислоты – цистеин и метионин. Из них только цистеин подходит по массовой доле серы. Таким образом, вещество **B** – цистеин. Про вещество **A** известно, что оно восстанавливается до цистеина в качестве единственного органического продукта, а также, согласно данным рамановской спектроскопии, содержит ярко выраженную неполярную связь. В данном случае единственным разумным вариантом является цистин, содержащий неполярную связь S–S.

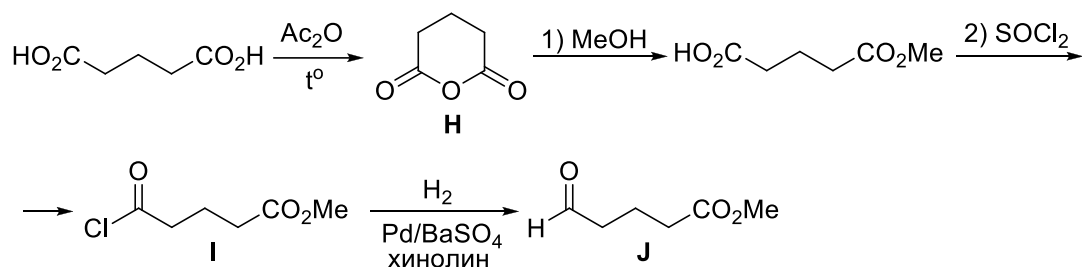


Взаимодействие цистеина с хлоруксусной кислотой приводит к нуклеофильному замещению хлора тиольной группой с образованием вещества **C**. При действии на **C** бензоилхлорида происходит ацилирование аминогруппы. Образовавшееся вещество **D** вступает в реакцию этерификации

с метанолом с образованием сложного эфира **E**, который при действии метилата натрия в метаноле вступает в конденсацию Дикмана, в ходе которой образуется тетрагидротиофеновый фрагмент. Полученное вещество **F** далее подвергается декарбонилации по Крапчо с образованием вещества **G**, при этом бензоильная защитная группа не удаляется, на что указывает приведённая в условии брутто-формула **G**.

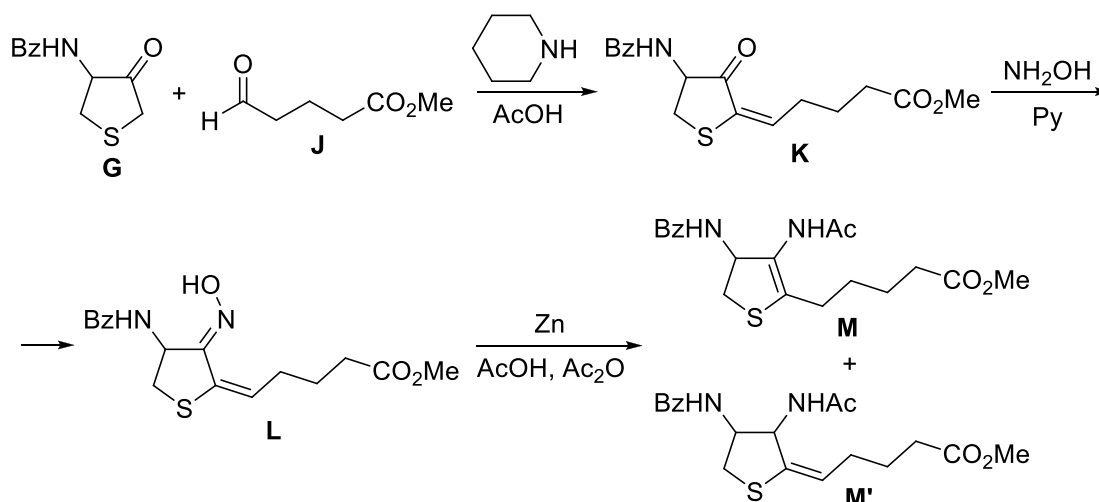


Вторая часть синтеза начинается с внутримолекулярной дегидратации глутаровой кислоты с образованием ангидрида **H**, который затем при взаимодействии с метанолом даёт монометиловый эфир глутаровой кислоты. Свободная карбоксильная группа этого вещества взаимодействует с тионилхлоридом с образованием хлорангидрида **I**, который затем вступает в реакцию восстановления по Розенмунду с образованием вещества **J**, содержащего альдегидную группу.



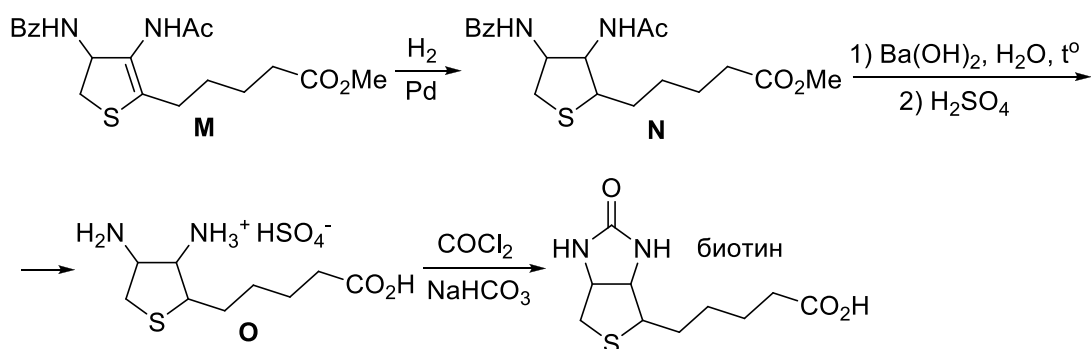
Заключительный этап синтеза биотина начинается с кротоновой конденсации веществ **G** и **J**, причём в качестве карбонильной компоненты выступает более активная в присоединении нуклеофилов альдегидная группа вещества **J**, а в качестве метиленовой компоненты – более кислое α -положение к карбонильной группе (и одновременно к атому серы) в веществе **G**. На такое направление протекания реакции также указывает структура биотина. Далее кетогруппа вещества **K** взаимодействует с гидроксилами с

образованием оксимной группы. При действии цинка оксим **L** восстанавливается в амин, который сразу же ацилируется уксусным ангидридом. На это указывает наличие в спектрах ^{13}C ЯМР обоих изомеров **M** и **M'** трёх сигналов от четвертичных атомов углерода в области 160–180 м.д., соответствующих ацильным атомам углерода в составе групп CO_2Me , NHCOMe и NHCOC_6H_5 . В обоих изомерах есть одна двойная связь $\text{C}=\text{C}$, не входящая в состав ароматического цикла, так как 4 из 6 сигналов в области 100–140 м.д. относятся именно к ароматическому циклу бензоильной защитной группы. Из сигналов ароматических атомов углерода только один принадлежит четвертичному атому. Значит, в **M'** связь $\text{C}=\text{C}$ тризамещённая, а в **M** – тетразамещённая. Первый вариант соответствует структуре, в которой связь $\text{C}=\text{C}$ осталась в том же положении, что и в предшественнике **L**, второй вариант соответствует термодинамически более выгодному изомеру, в котором связь $\text{C}=\text{C}$ расположена в пятичленном цикле. Стоит отметить, что для расшифровки структур **M** и **M'** знание типичных значений химических сдвигов в спектре ^{13}C ЯМР не является необходимым: достаточно воспользоваться информацией о количестве четвертичных атомов углерода.

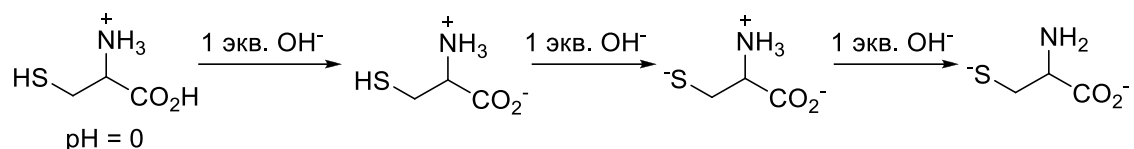


Гидрирование вещества **M** на палладии приводит к восстановлению связи $\text{C}=\text{C}$. Затем при нагревании продукта **N** с водным раствором гидроксида бария проводят гидролиз сложноэфирной группы и обеих амидных групп. В результате дальнейшей обработки серной кислотой вещество **O** выделяется в виде гидросульфата, на что указывает приведённая в условии брутто-

формула. Завершает синтез взаимодействие двух аминогрупп с фосгеном с образованием тетрагидроимидазольного фрагмента биотина. Стоит отметить, что при гидрировании **M** образуется смесь двух диастереомеров, которую можно разделить за счёт разности температур плавления. При проведении последующих превращений один из этих диастереомеров даёт *рац*-биотин, а другой – его диастереомер *рац*-аллобиотин. Если же подвергнуть аналогичным превращениям вещество **M'**, то можно получить *рац*-аллобиотин и ещё один диастереомер *рац*-эти-аллобиотин (тем не менее, стереохимические аспекты синтеза биотина в этой задаче не оцениваются).



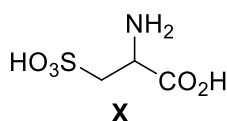
2. Цистеин при $\text{pH} = 0$ существует в протонированной форме. Вполне очевидно, что первым при повышении pH будет отрываться протон карбоксильной группы. Таким образом, $\text{pK}_{a1} = 1.96$ соответствует карбоксильной группе. Далее идут две константы кислотности с достаточно близкими значениями pK_a : 8.18 и 10.28. Первая из этих констант (pK_{a2}) достаточно близка по значению к первой константе кислотности H_2S (7.04), а для третьей $\text{pK}_{b3} = 14 - \text{pK}_{a3} = 14 - 10.28 = 3.72$, что достаточно близко к $\text{pK}_b(\text{NH}_3) = 4.74$. Обратите внимание, что не стоит сразу определять pK_a тиольной группы как заведомо наибольшую, в отличие от гидроксильных групп, так как константы кислотности воды и сероводорода по первой ступени отличаются более чем в 2 раза (15.74 и 7.04, соответственно). Итак, $\text{pK}_{a2} = 8.18$ соответствует тиольной группе, а $\text{pK}_{a3} = 10.28$ – аммонийной группе, общая схема перехода между формами при увеличении pH выглядит следующим образом:



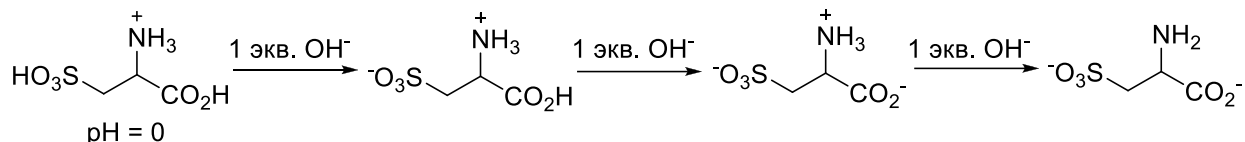
В соответствии с данной схемой изоэлектрическая точка определяется как полусумма pK_{a1} и pK_{a2} :

$$pI = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} = \frac{1.96 + 8.18}{2} = 5.07$$

3. Окисление цистеина или цистина надкислотами приводит к образованию цистеиновой кислоты **X**.

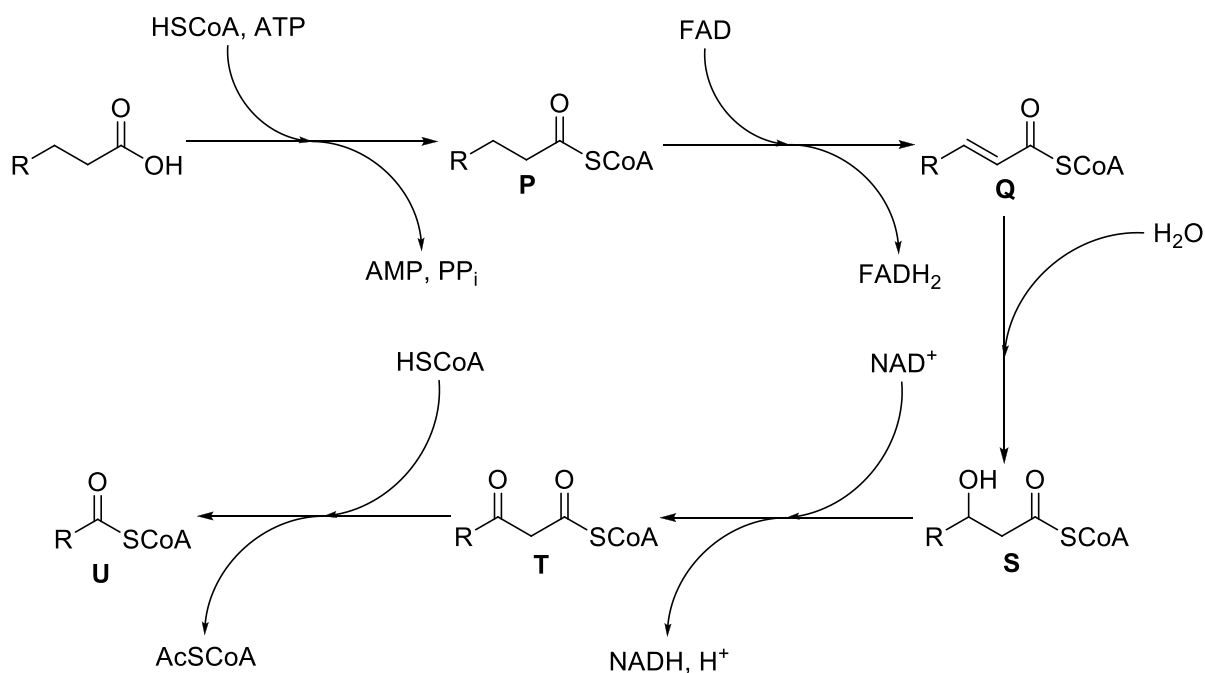


При $\text{pH} = 0$ аминогруппа протонирована, карбоксильная группа и сульфогруппа также несут на себе кислые протоны. Сульфогруппы в органических молекулах проявляют более сильные кислотные свойства, чем карбоксильные, поэтому схема перехода между формами при увеличении pH будет иметь следующий вид:

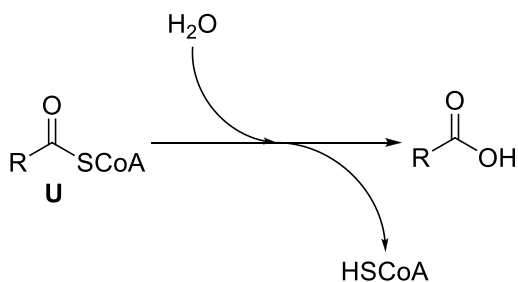


Пусть константы кислотности формы цистеиновой кислоты при $\text{pH} = 0$ будут иметь значения pK_{a1}' , pK_{a2}' и pK_{a3}' , изоэлектрическая точка имеет значение pI' . В соответствии с вышеуказанной схемой, pI' будет определяться как полусумма pK_{a1}' и pK_{a2}' . Так как $pK_{a2}' \approx pK_{a1}$, а $pK_{a1}' < pK_{a2}'$, получаем, что $pI' < pI$.

4. Из списка участвующих в цикле β -окисления реагентов NAD^+ и FAD являются коферментами оксидоредуктаз, значит, один из них используется на стадии 2, а другой – на стадии 4. При этом в биохимических процессах FAD , как правило, участвует в окислении неполярных связей $\text{C}-\text{C}$, а NAD^+ – в окислении полярных связей $\text{C}-\text{O}$. Кофермент А HSCoA может принимать участие в реакциях, катализируемых лигазами и трансферазами (стадии 1 и 5), вода – в реакциях, катализируемых лиазами и гидролазами (стадии 3 и 6). Исходя из этого несложно восстановить схему цикла β -окисления жирных кислот (без указания ферментов):

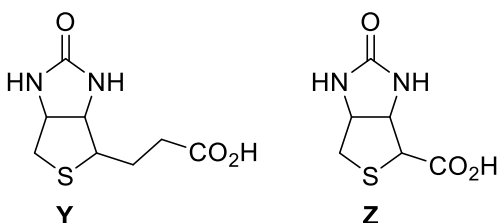


Полученный «укороченный» ацил-SCoA может вступить в следующий цикл β-окисления, либо может быть превращён в соответствующую карбоновую кислоту:



Таким образом, последовательность реагентов, необходимых для биосинтеза биснорбиотина из биотина: *HSCoA*, *FAD*, *H₂O*, *NAD⁺*, *HSCoA*, *H₂O* или *c*, *b*, *d*, *a*, *c*, *d*.

5. Зная последовательность реакций в цикле β-окисления, несложно определить структуры биснорбиотина и тетраenorбиотина:



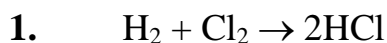
Литература:

- 1) S. A. Harris, D. E. Wolf, R. Mozingo, R. C. Anderson, G. E. Arth, N. R. Easton, D. Heyl, A. N. Wilson, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1944**, 66, 1756–1757.
- 2) S. A. Harris, D. E. Wolf, R. Mozingo, G. E. Arth, R. C. Anderson, N. R. Easton, K. Folkers, *J. Am. Chem. Soc.*, **1945**, 67, 2096–2100.
- 3) J. Zempleni, S. S. K. Wijeratne, Y. I. Hassan, *BioFactors*, **2009**, 35, 36–46.

Система оценивания:

1.	Структуры A – L, M, M', N и O – по 0.75 балла <i>Цис/транс изомерия для связей C=C и C=N не оценивается. В качестве структуры O оценивается любой из двух вариантов протонирования аминогрупп</i>	12 баллов
2.	Соотнесение pK_a карбоксильной группы – 0.5 балла <i>(объяснение необязательно)</i> Соотнесение pK_a тиольной и аммонийной групп – по 0.5 балла <i>(без объяснения – по 0.25 балла)</i> Значение pI – 0.5 балла	2 балла
3.	Структура X – 0.5 балла Сравнение изоэлектрических точек – 0.5 балла <i>(без объяснения – 0.25 балла)</i>	1 балл
4.	Структуры P, Q, S – U – по 0.5 балла Правильная позиция каждого реагента – по 0.25 балла	4 балла
5.	Структуры Y и Z – по 0.5 балла	1 балл
	ИТОГО:	20 баллов

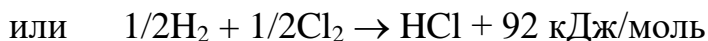
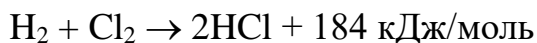
Решение задачи 11-5 (автор: Ерёмин В. В.)



H_2 – в недостатке.

$$n(H_2) = 50 \cdot 10^{-6} \cdot 2200 / (8.314 \cdot 273) = 4.85 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

$$Q = 8.9 \cdot 10^{-3} / 4.85 \cdot 10^{-5} = 184 \text{ кДж/моль}$$



2. Натрий инициирует зарождение цепи: $Na + Cl_2 \rightarrow NaCl + Cl$. Ртуть с хлором вступает в реакцию соединения, а не замещения, поэтому инициировать реакцию в темноте не будет. Более того, реакция ртути с хлором в газовой фазе при обычных условиях – медленная.

3. Реакция идет очень быстро, с локальным разогревом. За счет роста температуры и повышается давление. Затем давление приходит в норму в

условиях термостатирования.

$$4. \quad \frac{r_2}{r_1} = 3^a \cdot 1.5^x = \frac{15.4}{3.42} = 4.5 \quad a = x = 1$$

$$\frac{r_3}{r_2} = 1.5^x \cdot 1.5^z = 1 \quad z = -x = -1$$

$$\frac{r_4}{r_3} = 1.5^a \cdot \left(\frac{1}{1.5}\right)^x \cdot 1.5^y \cdot \left(\frac{60}{45}\right)^z = \frac{11.6}{15.4} = 0.75 \quad y = 0$$

Итоговое кинетическое уравнение: $r = k_{\text{он}} \frac{I[\text{H}_2]}{[\text{O}_2]}$. Порядок по хлору

нулевой, потому что хлор принимает участие в фотохимической стадии, скорость которой от концентрации не зависит.

5. а) Первые три стадии очевидны – зарождение цепи и развитие цепи:



Реакция обрыва должна включать кислород. Реакция $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$ возможна, но не дает правильного кинетического уравнения. Правильный обрыв –



$$\text{б) } \quad r_{\text{H}} = r_2 - r_3 = 0 \quad r_2 = r_3$$

$$r_{\text{Cl}} = 2r_1 - r_2 + r_3 - r_4 = 0 \quad 2r_1 = r_4 \quad 2I = k_4[\text{Cl}][\text{O}_2]$$

$$[\text{Cl}] = \frac{2I}{k_4[\text{O}_2]}$$

$$r_{\text{HCl}} = r_2 + r_3 = 2r_2 = 2k_2[\text{Cl}][\text{H}_2] = \frac{4k_2I[\text{H}_2]}{k_4[\text{O}_2]}$$

$$\text{в) } \quad k_{\text{он}} = \frac{4k_2}{k_4}$$

$$6. \quad \frac{k_{373}}{k_{293}} = 1.12^8 = 2.48$$

$$E_{\text{он}} = \frac{8.314 \cdot 293 \cdot 373}{373 - 293} \ln(2.48) = 10300 \text{ Дж/моль}$$

$$k_{\text{он}} = \frac{4k_2}{k_4} \quad E_{\text{он}} = E_2 - E_4$$

Система оценивания

1.	<p>Расчет молей H_2 – 1 балл Любое правильное термохимическое уравнение – 1 балл Принимаются размерности кДж и кДж/моль. Больше не оценивается ничего. Расчет по хлору – 0 баллов. Ответ без расчета – 0 баллов. Тепловой эффект без размерности – 0 баллов. Если теплота не соответствует уравнению – 0 баллов.</p>	2 балла
2.	<p>Пары натрия с уравнением – 1 балл (без уравнения, если правильная идея – 0,5 балла) Пары ртути – 1 балл за любое разумное объяснение (ответ без объяснения – 0 баллов)</p>	2 балла
3.	<p>1 балл за любое разумное объяснение. 0 баллов – за глупости или необоснованные фантазии.</p>	1 балла
4.	<p>По 1.5 балла за каждое значение при наличии расчета. Ответ без расчета – 0 баллов.</p>	6 баллов
5.	<p>а) По 0.5 балла за каждую стадию. (0.25 балла за стадию $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$ вместо $\text{Cl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ClO}_2$) реакция $\text{Cl} + \text{O}_2 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}$ – 0 баллов штраф минус 0.5 балла за каждую лишнюю стадию сверх 4-х. б) Вывод формулы – 3 балла. 0.5 балла – уравнение стационарности для $[\text{H}]$ 1 балл – уравнение стационарности для $[\text{Cl}]$ 1 балл – выражение для общей скорости реакции по HCl (r_2+r_3) 0.5 балла – финальное выражение Если потерян коэффициент 2 – минус 0.5 балла. Формула без вывода – 0 баллов. в) 1 балл, если $k_{\text{оп}}$ соответствует выводу в п. б). Если в п. б) дано кинетическое уравнение без вывода, 0 баллов.</p>	<p>а) 2 балла б) 3 балла в) 1 балл Всего – 6 баллов</p>
6.	<p>Отношение констант скорости при двух температурах – 1 балл (расчетная ошибка – 0 баллов). Значение $E_{\text{оп}}$ – 1 балл (любой неверный расчет – 0 баллов) Связь между $E_{\text{оп}}$ и энергиями активации отдельных стадий – 1 балл</p>	3 балла
	ИТОГО:	20 баллов