

Министерство науки и высшего образования РФ
Совет ректоров вузов Томской области
Открытая региональная межвузовская олимпиада ОРМО
с международным участием 2024-2025 гг.

ХИМИЯ

11 класс

Заключительный этап

Решения и критерии оценивания

11-1

Элемент X образует четыре крайне неустойчивых оксида, все они не могут быть получены прямым взаимодействием простых веществ. Оксид А – газ желто-коричневого цвета; оксид В – газ желтого цвета, оксид С – маслообразная красная жидкость, оксид D – маслянистая бесцветная жидкость. Соотношение элементов в оксидах подчиняется закону кратных отношений: на 4,44 г элемента приходится 1; 4; 6; 7 г кислорода соответственно.

Оксиды А и D являются ангидридами кислородсодержащих кислот (Е и F) элемента X, которые могут быть получены при их растворении в воде. При взаимодействии с водой оксид В образует смесь двух кислородсодержащих кислот H и I элемента X. Оксид С также при взаимодействии с водой дает две кислородсодержащие кислоты элемента X – I и F. При взаимодействии оксида В с раствором гидроксида натрия образуется смесь солей кислородсодержащих кислот элемента X, а при низких концентрациях реагентов взаимодействие идет по другому пути: образуется одна из солей и выделяется кислород.

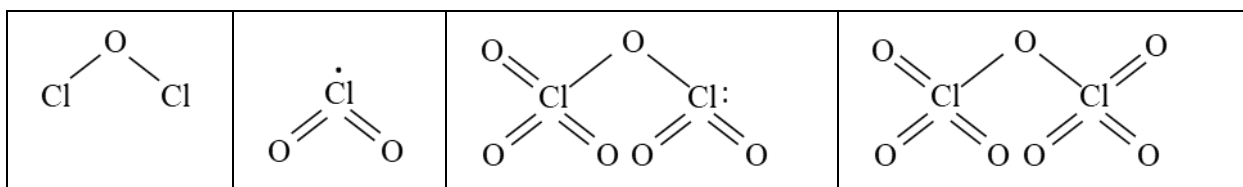
1. Назовите элемент X и оксиды А, В, С и D. Запишите структурно-графические формулы оксидов, укажите степени окисления элемента X.
2. Запишите уравнения получения кислородсодержащих кислот Е, F, H, I. Назовите кислоты. Изобразите строение анионов кислот с учетом гибридизации элемента X, укажите тип гибридизации элемента X, расположение электронных пар в пространстве и геометрию ионов.
3. Запишите уравнение реакции взаимодействия оксида В с раствором гидроксида натрия. Вычислите массовую долю каждой соли в растворе, который образовался после растворения 4,48 л газа в 90 мл 12 % (масс.) раствора гидроксида натрия (плотность раствора 1,1309 г/мл). Изменение объема не учитывать.
4. Запишите электронно-ионные (полуреакции) и молекулярные уравнения реакции взаимодействия оксида В с раствором гидроксида натрия при низких концентрациях реагентов, укажите окислитель и восстановитель. Используя стандартные окислительно-восстановительные потенциалы, подтвердите возможность протекания реакции. $E(\text{окислителя}) = 0,954 \text{ В}$, $E(\text{восстановителя}) = 0,401 \text{ В}$.

Решение

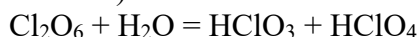
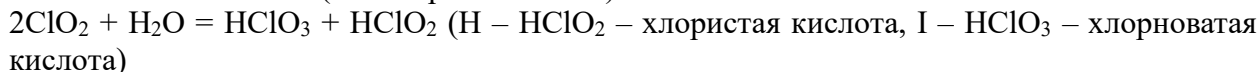
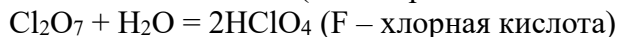
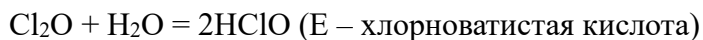
1.

Соотношение масс X:O равно 4,44:1, то есть с учетом атомной массы кислорода 71:16 для оксида А, 4,44:4 или 71:64 оксида В, 4,44:6 или 71:96 для оксида С и 4,44:7 или 71:112 для оксида D. Элемент X, это неметалл, т.к. образует кислородсодержащие кислоты, его атомная масса должна быть кратна 71, т.е. 35,5, 71, 142 и т.д. Это Cl.

А – Cl_2O , оксид хлора (I), с.о. +1. В – ClO_2 , оксид хлора (IV), с.о. +4. С – Cl_2O_6 , оксид хлора (VI) или (V, VII), с.о. +6 (+5 и +7), D – Cl_2O_7 , с.о. +7



2.



sp^3	sp^3	sp^3	sp^3
тетраэдрическое	тетраэдрическое	тетраэдрическое	тетраэдрическое
линейное	угловое	треугольная пирамида	тетраэдр

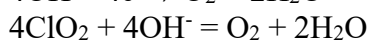
3.



$n(\text{ClO}_2) = 4,48/22,4 = 0,2$ (моль), $m(\text{p-ра}) = 90 \cdot 1,1309 = 101,78$ (г), $m(\text{NaOH}) = 0,12 \cdot 101,78 = 12,21$ (г). $n(\text{NaOH}) = 12,21/40 = 0,3$ (моль). Гидроксид в избытке. $n(\text{NaClO}_3) = n(\text{NaClO}_2) = 0,1$ (моль), $m(\text{NaClO}_3) = 0,1 \cdot 106,5 = 10,65$ (г), $m(\text{NaClO}_2) = 0,1 \cdot 90,5 = 9,05$ (г).

$m(\text{p-ра})$ по исходным = $101,78 + 0,2 \cdot 67,5 = 115,28$ (г), $m(\text{p-ра})$ по продуктам = $10,65 + 9,05 + 0,1 \cdot 18 + (101,78 - 12,21) + 4,21 = 115,28$ (г). $\omega(\text{NaClO}_3) = 10,65/115,28 = 0,092$ или 9,2%, $\omega(\text{NaClO}_2) = 9,05/115,28 = 0,078$ или 7,8%.

4.



$E(\text{реакции}) = E(\text{окислителя}) - E(\text{восстановителя}) = 0,954 - 0,401 = 0,553$ (В). $E > 0$, реакция протекает самопроизвольно.

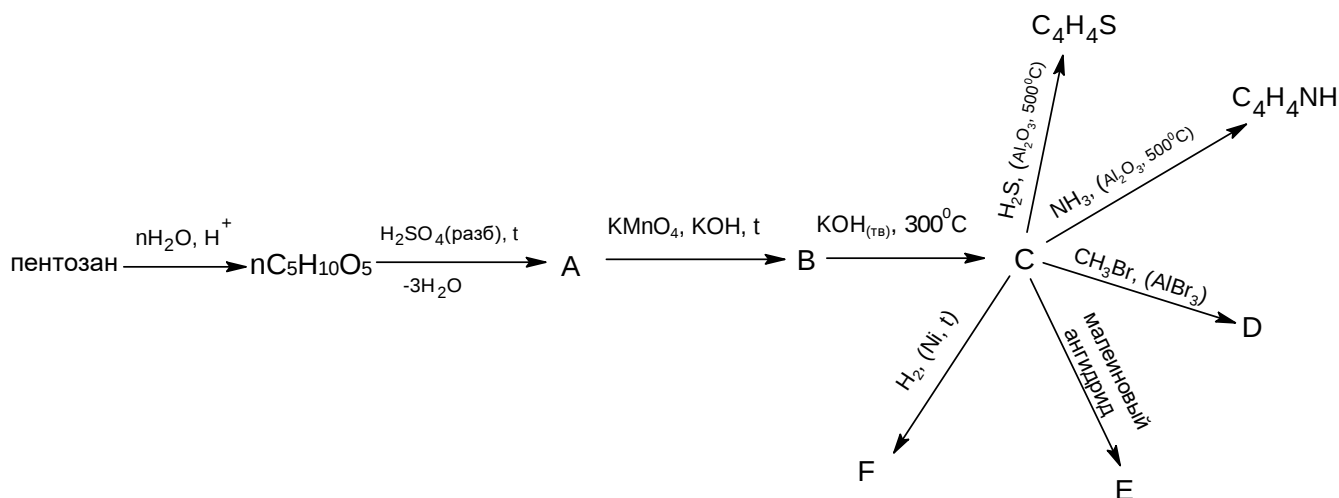
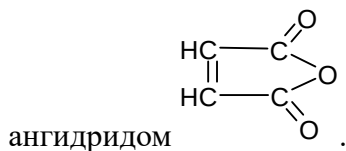
1	Назовите элемент X и оксиды А, В, С, D. Ответ подтвердите расчетом. Запишите структурно-графические формулы оксидов, укажите степени окисления элемента X. X это Cl – 1 балла Если нет расчетов, то 0 баллов За молекулярную формулу оксида – 0,25 балла За указание степени окисления – 0,25 баллов За структурно-графическую формулу – 0,5 балла	1 1 1 2
2	2. Запишите уравнения получения кислородсодержащих кислот Е, F, H, I. Назовите их и запишите структурно-графические формулы.	

	За уравнение – <i>0,5 балла</i> За название – <i>0,25 балла</i> За строение аниона – <i>0,5 балла</i> За тип гибридизации - <i>0,25 балла</i> За геометрию аниона – <i>0,5 балла</i>	2 1 2 1 2
3	Уравнение реакции взаимодействия оксидов В с раствором гидроксида натрия – <i>1 балл</i> Вывод об избытке гидроксида (по результатам расчета) – <i>2 балла</i> (Без расчета 0 баллов) Масса раствора – <i>1 балл</i> Массовая доля каждой соли в растворе – <i>0,25 балла</i>	1 2 1 0,5
4	Уравнение реакции взаимодействия оксидов В с раствором гидроксида натрия при низких концентрация реагентов – <i>1 балл</i> Указание окислителя и восстановителя – <i>0,25</i> Подтверждение возможности самопроизвольного протекания реакции- <i>1 балл</i>	1 0,5 1
		20

11-2

Пентозаны представляют собой полимерные соединения, состоящие из пентоз. Получают их из пятиуглеродистых сахаров, таких как, ксилоза, по аналогии как из целлюлозы получают мономеры гексоз (глюкозу). Пентозаны применяются для получения целевого продукта А – бесцветная жидкость с запахом свежеепеченного хлеба. Данный продукт представляет собой гетероциклическое пятичленное соединение. По химическим свойствам А напоминает бензальдегид. Широко используется в качестве исходного сырья для получения различных антимикробных препаратов, синтетических смол, растворителей.

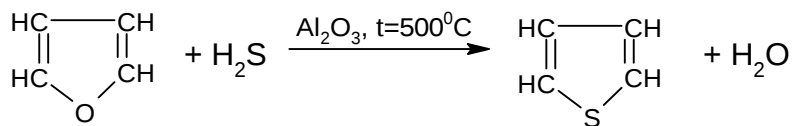
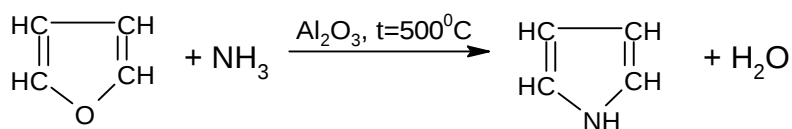
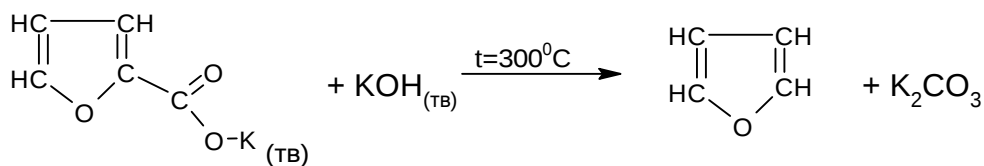
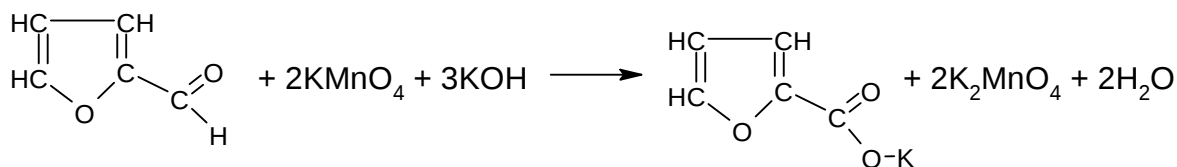
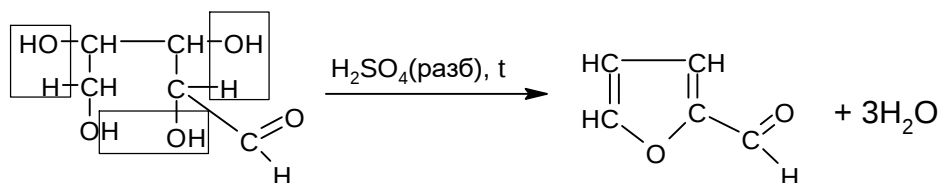
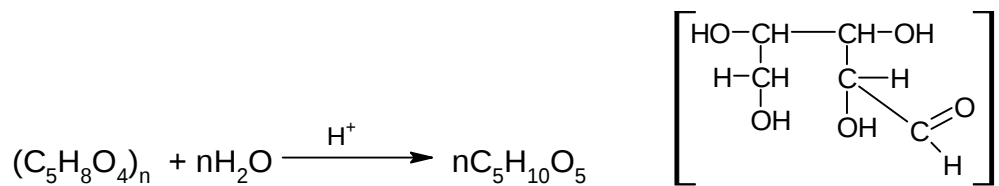
Соединение С выступает в качестве диенового компонента в реакциях Дильса-Альдера с малеиновым

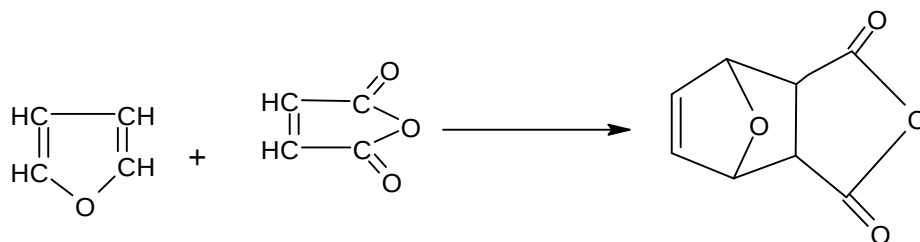
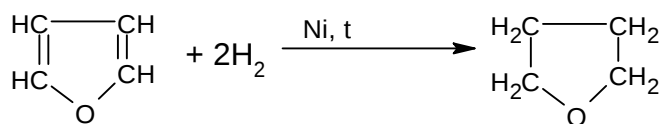


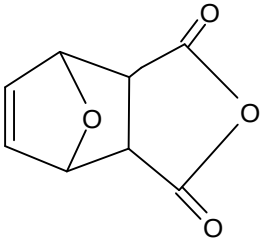
1. Приведите формулу пентозана.
2. Напишите уравнения реакций, позволяющих осуществить данные превращения.

3. Изобразите структурные формулы веществ А–F, C₅H₁₀O₅, C₄H₄S, C₄H₄NH

Решение:





$(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n$		пентозан
$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$	$ \begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H}-\text{CH} \quad \text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} $	2-фуранкарбальдегид, фурфураль, (Фурфурол)
A	$ \begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{O} \quad \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} $	2-фуранкарбоновая кислота (Пирослизевая кислота)
B	$ \begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{O} \quad \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O}-\text{K} \end{array} $	Калийная соль 2-фуранкарбоновой кислоты
C	$ \begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{O} \quad \text{CH} \end{array} $	1-оксациклопента-2,4-диен, (оксол, фуран)
D	$ \begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{O} \quad \text{C} \end{array} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \end{array} $	2-метилфуран (сильван)
E		1,2,3,6 - тетрагидро-3,6-эпоксифталевый ангидрид Аддукт фурана и малеинового ангидрида
F	$ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C} \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C} \quad \text{O} \quad \text{CH}_2 \end{array} $	тетрагидрофуран
$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}$	$ \begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{S} \quad \text{CH} \end{array} $	тиофен тиофуран
$\text{C}_4\text{H}_4\text{NH}$	$ \begin{array}{c} \text{HC} \quad \text{CH} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HC} \quad \text{NH} \quad \text{CH} \end{array} $	пиррол

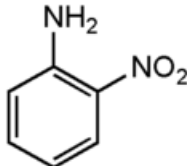
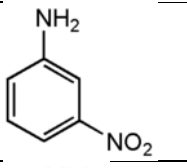
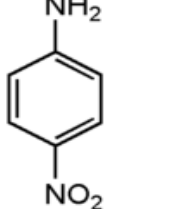
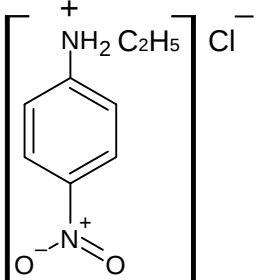
1	Молекулярная формула пентозана – 1 балл.	1
2	Структурные формулы веществ А–F, C ₅ H ₁₀ O ₅ , C ₄ H ₄ S, C ₄ H ₄ NH – 1 балл.	9
3	Уравнения реакций 1-8 – 1 балл. Уравнение реакции 9 – 2 балла	10
		20

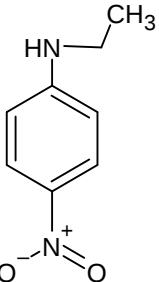
11-3

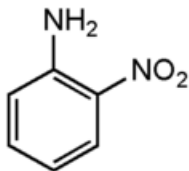
Соединение с брутто-формулой C₆H₆N₂O₂ может существовать в виде трех изомеров. ИК-спектр данного соединения, снятый в твердом состоянии имеет следующие полосы поглощения $\nu_{\text{as(N-H)}} \sim 3500 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s(N-H)}} \sim 3380 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s(C-H)Ar}} \sim 3080 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{(N-H)}} \sim 1610 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{as(N-O)}} \sim 1580 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{(C-C)Ar}} \sim 1500 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{\text{s(N-O)}} \sim 1310 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{(C-H)}} \sim 1100 \text{ см}^{-1}$, $\delta_{\text{(N-H)}} \sim 800 \text{ см}^{-1}$. При добавлении к данному веществу раствора этанола в присутствии разбавленной соляной кислоты, образуется соединение, раствор и расплав которого хорошо проводит электрический ток. Обработка полученного вещества водным раствором NaOH дает соединение состава C₈H₁₀N₂O₂, в ИК-спектре которого, наряду с остальными полосами поглощения, присутствует только одна полоса, характерная для валентных колебаний связи N-H $\nu_{\text{(N-H)}} \sim 3500 \text{ см}^{-1}$.

- 1) Напишите структурные формулы изомеров C₆H₆N₂O₂, назовите их.
- 2) Объясните, почему один из изомеров имеет аномально низкие значения температуры кипения и температуры плавления в отличие от двух других.
- 3) С любым из изомеров напишите уравнения протекающих химических реакций. Дайте названия продуктам реакций.

Решение:

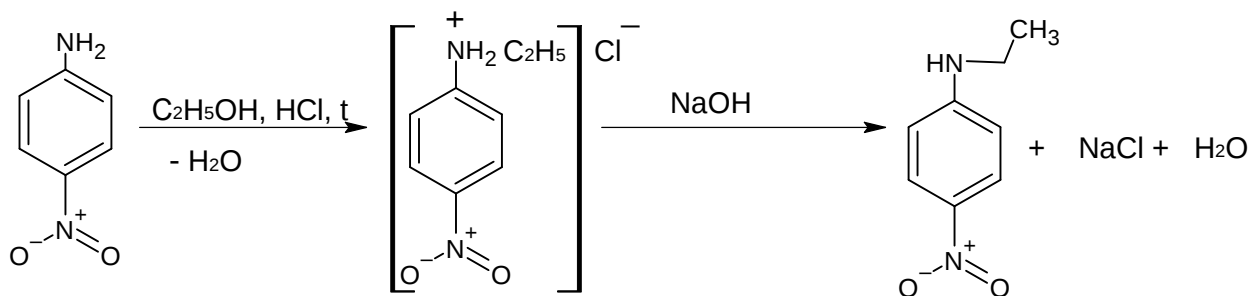
	2-нитроанилин, (о-нитроанилин, 2-нитробензоламин, о-аминонитробензол, 1-амино-2-нитробензол)
	3-нитроанилин, (м-нитроанилин, 3-нитробензоламин, м-аминонитробензол, 1-амино-3-нитробензол)
	4-нитроанилин, (п-нитроанилин, 4-нитробензоламин, п-аминонитробензол, 1-амино-4-нитробензол)
	4-нитро-N-этилфениламмоний хлорид

	N-этил-4-нитроанилин 4-нитро-N-этилбензоламин
---	--



2-нитроанилин имеет аномально низкие значения температуры кипения и температуры плавления за счет возникновения внутримолекулярных водородных связей между группой $-\text{NH}_2$ и $-\text{NO}_2$.

У изомеров 3-нитроанилин и 4-нитроанилин возникают только межмолекулярные водородные связи, что приводит к увеличению значений температур кипения и температур плавления.



1	Структурные формулы изомеров $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_2$ – 1 балл Названия изомеров – 1 балл	6
2	Структурные формулы продуктов – 2 балла Названия продуктов – 2 балла	8
3	Объяснение, почему один из изомеров имеет аномально низкие значения температуры кипения и температуры плавления в отличие от двух других	2
4	Уравнения реакций – 2 балла	4

11-4

Неизвестную протеиногенную аминокислоту (вещество **А**) подвергли электролизу при постоянной силе тока в нейтральной среде на платиновых электродах. В результате образовалась трехкомпонентная газовая смесь (вещества **Б**, **В** и **Г**), а в растворе осталось вещество **Д**, причем газовой смеси по массе образуется в 2,1 раза больше, чем вещества **Д**.

Газовую смесь подвергли последовательному охлаждению при атмосферном давлении. При 0°C плотность газовой смеси составила $0,9375\text{ г/л}$. При охлаждении до -36°C один из компонентов (**Б**) сконденсировался, плотность оставшейся газовой смеси при данной температуре составила $1,1827\text{ г/л}$. При охлаждении до -79°C еще один из

компонентов (**В**) кристаллизовался, плотность оставшегося газа (**Г**) при данной температуре составила 0,1256 г/л. Считать, что все газы являются идеальными.

1) Определите количественный и качественный состав газовой смеси, если дополнительно известно следующее: газ **Б** ядовит и обладает резким неприятным запахом, газ **В** тяжелее воздуха и не поддерживает горение.

2) Определите вещество **Д**, если известно следующее: оно обладает мощными фунгицидными свойствами и имеет состав: 40 мас.% С, 53,33 мас.% О, 6,67 мас.% Н.

3) Определите вещество **А** и напишите реакцию его электролиза. Напишите реакции процессов, происходящих на катоде и на аноде.

4) Определите силу тока при электролизе, если известно, что за 3,25 минут прореагировало 0,025 г вещества **А**.

Решение:

1) Начнем с анализа качественных данных. Поскольку электролизу подвергается аминокислота, то при ее окислении могут образовываться только N-, C-, O-, S- и H-содержащие продукты. Под **Б**, в таком случае, подходит **аммиак NH₃** (очень ядовитый газ с крайне резким, неприятным запахом). Дополнительная подсказка здесь в том, что **Б** конденсируется при относительно высоких температурах (-36 °С), что также указывает на аммиак. **В** – это, очевидно, **углекислый газ CO₂** (44 г/моль против 29 г/моль у воздуха, не поддерживает горение, т.к. не реагирует с кислородом, десублимируется с образованием твердого вещества – сухого льда).

Третий газ определить получится только прямым расчетом. Знание плотности газа позволяет по уравнению Менделеева-Клапейрона (все газы по условию идеальные) определить его молярную массу:

$$PV = nRT,$$

$$PV = \frac{m}{M}RT,$$

$$P = \frac{\rho}{M}RT,$$

$$M = \frac{\rho}{P}RT (*).$$

Здесь: P – давление в Па, V – объем в м³, n – количество вещества в моль, R – универсальная газовая постоянная, 8,314 Дж/(моль·К), T – температура в К, m – масса в кг, M – молярная масса в кг/моль, ρ – плотность газа в кг/м³.

Рассчитаем молярную массу вещества **Г**. Подставим численные данные в уравнение (*):

$$M_{\Gamma} = \frac{\rho}{P}RT = \frac{0,1256 \text{ кг/м}^3}{101325 \text{ Па}} \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 194 \text{ К} = 0,002 \frac{\text{кг}}{\text{моль}} = 2 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Такая молярная масса может принадлежать только водороду. Тогда **Г** – **водород H₂**.

*За установление качественного состава газовой смеси: по 1 баллу за каждый газ.
Итого 3 балла.*

Поскольку нам теперь известен качественный состав смеси, рассчитать по плотностям количественный состав не представляет труда. Применяя формулу (*) к смеси при температуре -36 °С имеем:

$$M_{CO_2+H_2} = \frac{1,1827 \text{ кг/м}^3}{101325 \text{ Па}} \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 237 \text{ К} = 0,023 \frac{\text{кг}}{\text{моль}} = 23 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Пусть объемная доля CO₂ равна X. Тогда объемная доля H₂ равна 1-X. Молярная масса смеси связана с молярными массами компонентов следующим образом:

$$M_{CO_2+H_2} = X \cdot M_{CO_2} + (1 - X) \cdot M_{H_2}.$$

Тогда:

$$23 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = X \cdot 44 \frac{\text{г}}{\text{моль}} + (1 - X) \cdot 2 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Отсюда X = 0,5. CO₂ и H₂ находятся в смеси в отношении 1:1.

За установление соотношения CO₂:H₂ в смеси: 2 балла.

Рассчитаем состав смеси в присутствии аммиака. Применяя формулу (*) к смеси при температуре 0 °С имеем:

$$M_{CO_2+H_2+NH_3} = \frac{0,9375 \text{ кг/м}^3}{101325 \text{ Па}} \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \cdot 273 \text{ К} = 0,021 \frac{\text{кг}}{\text{моль}} = 21 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Объемная доля NH₃ равна X. Объемные доли CO₂ и H₂ равны (1-X)/2 (т.к. они в смеси в соотношении 1:1). Имеем:

$$M_{CO_2+H_2+NH_3} = X \cdot M_{NH_3} + \frac{(1 - X)}{2} \cdot M_{CO_2} + \frac{(1 - X)}{2} \cdot M_{H_2}.$$

Тогда:

$$21 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = X \cdot 17 \frac{\text{г}}{\text{моль}} + \frac{(1 - X)}{2} \cdot 44 \frac{\text{г}}{\text{моль}} + \frac{(1 - X)}{2} \cdot 2 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Отсюда X = 0,3333. Все компоненты смеси находятся в соотношении NH₃:CO₂:H₂ = 1:1:1.

Состав смеси: 33,33 об.% NH₃, 33,33 об.% CO₂, 33,33 об.% H₂.

За расчет соотношения компонентов в смеси, т.е. за установление количественного состава: 2 балла.

2) Для нахождения формулы вещества Д воспользуемся стандартным подходом к решению подобных задач: возьмем 100 г вещества. Тогда в 100 г содержится 40 г С, 53,33 г О, 6,67г Н. Рассчитаем молярные соотношения компонентов:

$$C : O : H = \frac{40 \text{ г}}{12 \text{ г/моль}} : \frac{53,33 \text{ г}}{16 \text{ г/моль}} : \frac{6,67 \text{ г}}{1 \text{ г/моль}},$$

$$C : O : H = 3,33 \text{ моль} : 3,33 \text{ моль} : 6,67 \text{ моль},$$

$$C : O : H = 1 : 1 : 2.$$

Простейшая формула Д – CH₂O.

За установление простейшей формулы вещества: 0,5 балла.

Подсказка про мощные фунгицидные свойства указывает на то, что Д – формальдегид.

За установление самого вещества: 0,5 балла.

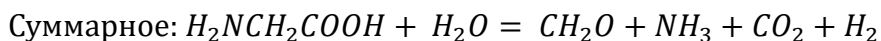
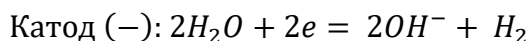
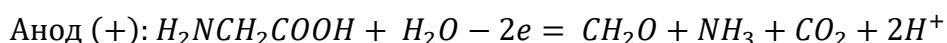
3) Нам известен качественный состав продуктов электролиза, но не ясно, как соотносится количество формальдегида с остальными компонентами смеси. Воспользуемся количественным условием, что газовой смеси по массе образуется в 2,1 раза больше, чем вещества Д. Возьмем 1 моль газовой смеси. Как ранее было посчитано, молярная масса трехкомпонентной смеси равна 21 г/моль, тогда мы имеем 21 г смеси. Формальдегида образуется в таком случае: $21 \text{ г} / 2,1 = 10 \text{ г}$. Количество вещества формальдегида равно $10 \text{ г} / 30 \text{ г/моль} = 0,3333 \text{ моль}$. Всех компонентов в газовой смеси по 0,3333 моль. В таком случае, состав продуктов электролиза: $\text{CH}_2\text{O}:\text{NH}_3:\text{CO}_2:\text{H}_2 = 1:1:1:1$.

За установление полного количественного состава продуктов электролиза: 2 балла.

Судя по составу продуктов электролиза, аминокислота подвергается окислению в ходе электролиза. В таком случае, она принимает участие в процессах на аноде (+). На катоде (-) восстанавливается вода, т.к. среда нейтральная. Заметим, что вода может принимать участие и в процессах на аноде. Углекислый газ в ходе электролиза образуется из карбоксильной группы. Поскольку NH_3 и CO_2 образуются в соотношении 1:1, то в аминокислоте только одна аминогруппа и одна карбоксильная группа. Формальдегид также образуется в соотношении 1:1 к NH_3 и CO_2 , то есть в аминокислоте отсутствуют длинные углеводородные радикалы. Это оставляет нас только с одним вариантом: А – это глицин $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$.

За установление аминокислоты: 2 балла.

Запишем реакции:



За каждую реакцию по 1,5 балла. Итого 4,5 баллов.

4) Электролиз проходит при постоянной силе тока. В таком случае, через электроды проходит количество электричества $Q = I \cdot t$, где I – сила тока в А, t – время в с, Q – количество электричества в кулонах. Согласно уравнениям из пункта (3), при окислении 1 моля глицина через электроды проходит 2 моля электронов. Тогда:

$$2n_{\text{глицина}} = n_e,$$

$$2 \frac{m_{\text{глицина}}}{M_{\text{глицина}}} = \frac{Q}{F},$$

$$2 \frac{m_{\text{глицина}}}{M_{\text{глицина}}} = \frac{It}{F} (**),$$

$$I = \frac{2 \cdot F \cdot m_{\text{глицина}}}{t \cdot M_{\text{глицина}}}.$$

Здесь F – постоянная Фарадея, 96485 Кл/моль. Уравнение (**) представляет собой обобщенную формулировку законов электролиза Фарадея.

За приведение формулы (**) или любой ей эквивалентой (включающей все те же самые величины): **2,5 балла**.

Подставим численные значения (время переводим в секунды):

$$I = \frac{2 \cdot 96485 \text{ Кл/моль} \cdot 0,025 \text{ г}}{195 \text{ с} \cdot 75 \text{ г/моль}} = 0,33 \text{ А.}$$

Сила тока при электролизе составляла **0,33 А**.

За расчет значения силы тока: **1 балл**.

1.	Качественный и количественный состав газовой смеси: - определение газов Б, В, Г – <i>1 балл</i>	3
2	Определение вещества Д: <i>За установление соотношения $\text{CO}_2:\text{H}_2$ в смеси: 2 балла.</i> <i>За расчет соотношения компонентов в смеси, т.е. за установление количественного состава: 2 балла.</i> <i>За установление простейшей формулы вещества: 0,5 балла.</i> <i>За установление самого вещества: 0,5 балла.</i>	2 2 0,5 0,5
3	Определение вещества А: <i>За установление полного количественного состава продуктов электролиза: 2 балла.</i> <i>За установление аминокислоты: 2 балла.</i> <i>За каждую реакцию по 1,5 балла.</i>	2 2 4,5
4	<i>За приведение формулы для расчета или любой ей эквивалентой (включающей все те же самые величины): 2,5 балла.</i> <i>За расчет значения силы тока: 1 балл.</i>	2,5 1
		20

11-5

Липиды являются важными биологически активными веществами, обеспечивающими запас метаболического топлива организма, материал для построения мембран, а также являются биологическими эффекторами, регуляторами и медиаторами, участвующими во многих физиологических процессах. Полиненасыщенные высшие жирные карбоновые кислоты (ВЖК), как структурные фрагменты простых и сложных липидов, играют исключительно важную роль в жизнедеятельности организма. Способностью формировать нужную структуру в липидной части клеточных мембран обладают только *цис*-формы ненасыщенных ВЖК, при этом двойные связи полиеновых ВЖК несопряженные и отделены друг от друга метиленовыми группами, а сами углеводородные цепи не разветвлены. В фармацевтическом анализе для оценки качества жиров, используемых в составе лекарственных препаратов или в качестве основы для получения суппозиторий,

мазей, эмульсий, инъекционных растворов, используется ряд показателей, например, число омыления, иодное число и некоторые другие.

А) В сложных липидах, помимо глицерина и ВЖК, среди прочих присутствуют и аминокислоты, например, аминокислота серин (2-амино-3-гидроксипропановая кислота), аминокислоты коламин (2-аминоэтанол) и холин ((2-гидроксиэтил)триметиламмоний катион). В условиях *in vivo* предшественником холина является серин. Приведите схему синтеза, позволяющую осуществить химические превращения *серин* → *коламин* → *холин* в условиях *in vitro*.

Б) При определении величины иодного числа по методу Вейса-Хануша, навеску липида массой 0,3526 г, состоящего из триацилглицерина, содержащего ненасыщенные ВЖК, собственные названия которых **18:1, ω-9** и **18:2, ω-6**, поместили в колбу с притертой пробкой, растворили в хлороформе, прибавили 25,00 мл 0,1000 М раствора хлорида иода (I), закрыли колбу пробкой и интенсивно встряхнули. Далее выдерживали в темном месте в течение 1 часа, после чего прибавили 10%-ный раствор иодида калия и полученный раствор оттитровали 10,00 мл 0,1000 М раствора тиосульфата натрия.

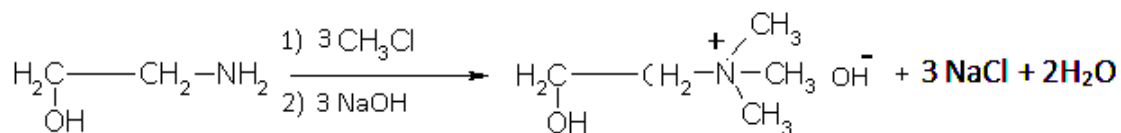
Известно, что высшая карбоновая кислота **18:1, ω-9** как более термически и химически устойчивая, используется в фармации как основа для мазей, эмульсий, масляных растворов, а кислота **18:2, ω-6** является одним из важных компонентов церамидов кожи.

На основании полученных результатов анализа:

- определите строение триацилглицерина, напишите его структурную формулу, исходя из того, что все непредельные фрагменты ВЖК находятся в *цис*-форме, а в глицериновом фрагменте присутствует хиральный атом углерода. Назовите триацилглицерин по систематической номенклатуре, укажите α- и ω-атомы углерода в структуре карбоновых кислот сложного эфира.
- Для данного липида рассчитайте **иодное число** по Вейсу-Ханушу (в соответствии с общей фармакопейной статьей, как массу (в граммах) хлорида иода (I), связанную со 100 г липида). Поясните, о чем свидетельствует величина иодного числа?
- Для данного липида рассчитайте **число омыления** (в соответствии с общей фармакопейной статьей, как массу КОН (в мг) необходимую для омыления 1,00 г сложного эфира). Для проведения анализа навеску липида массой 2,00 г поместили в колбу с обратным холодильником, прибавили 25,00 мл 0,5000 М спиртового раствора КОН и нагревали на водяной бане в течение 30 мин до получения прозрачного раствора. Далее в горячем растворе в присутствии фенолфталеина оттитровали избыток КОН 11,40 мл 0,5000 М раствором HCl. Поясните, какую информацию о строении липида дает величина числа омыления?

Решение

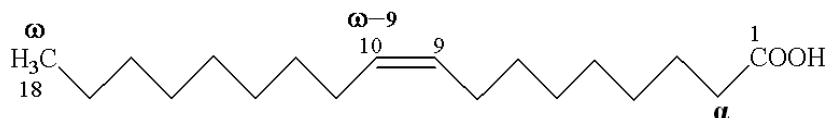
А. $ \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array} \xrightarrow{\text{Ba(OH)}_2, t} \begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array} + \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} $	1
---	---



Также принять верными реакции последовательного метилирования.

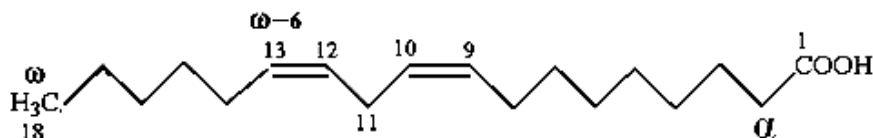
Б.

18:1, ω-9 – олеиновая кислота, октадецен-9-овая кислота – 18 атомов углерода, 1 двойная связь при девятом атоме углерода от ω атома углерода



C₁₇H₃₃COOH

18:2, ω-6 - линолевая кислота, октадекадиен-9,12-овая кислота - 18 атомов углерода, 2 двойные связи. Первая двойная связь при шестом атоме углерода от ω атома углерода, вторая - через одну метиленовую группу, т.е. при девятом атоме углерода.



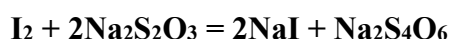
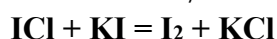
C₁₇H₃₁COOH

Общее количество хлорида иода:

$$n(\text{ICl}) = C \cdot V = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,025 \text{ моль} = 2,5 \text{ ммоль}$$

Количество триацилглицерина ТАГ:

$$n(\text{ТАГ}) = \frac{0,3526 \text{ г}}{880 \text{ г/моль}} = 0,4 \text{ ммоль}.$$



Количество тиосульфата натрия, израсходованное в реакции с иодом:

$$n(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = C \cdot V = 0,1 \text{ моль/л} \cdot 0,010 \text{ моль} = 1 \text{ ммоль}.$$

Следовательно, количество иода равно:

$$n(\text{I}_2) = 1 : 2 = 0,5 \text{ ммоль}.$$

Тогда, количество ICl, израсходованное в реакции с иодидом калия равно:

$$n(\text{ICl}) = n(\text{I}_2) = 0,5 \text{ ммоль}.$$

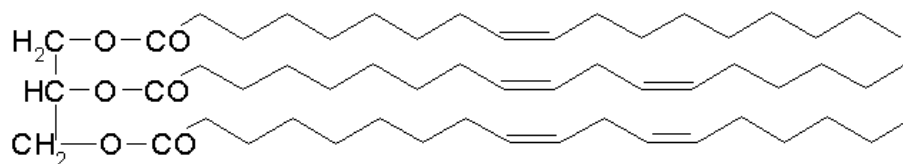
Тогда количество ICl, израсходованное в реакции с ТАГ:

$$n(\text{ICl}) = 2,5 - 0,5 = 2 \text{ ммоль}.$$

Следовательно, соотношение количеств ТАГ и ICl равно:

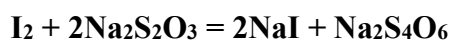
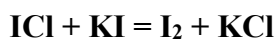
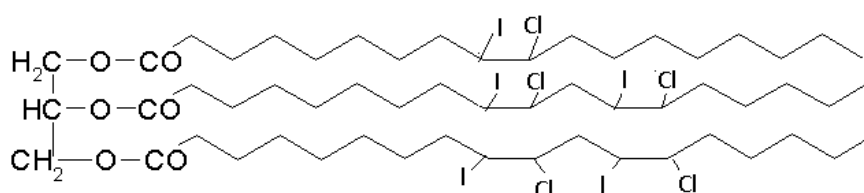
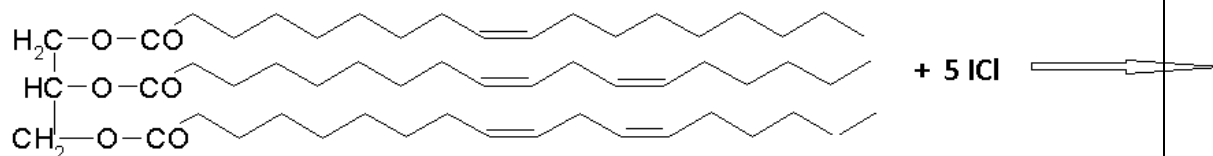
$$\frac{n(\text{ICl})}{n(\text{ТАГ})} = \frac{2}{0,4} = \frac{5}{1}.$$

Следовательно, количество двойных связей в структуре ТАГ равно 5. Поскольку, в состав ТАГ входят олеиновая и линолевая кислота, при этом присутствует хиральный атом углерода, а остатки ВЖК находятся в цис-форме, структурная формула ТАГ следующая:



2,3- О- линолеил-1- О-олеилглицерин

Тогда, химические реакции, протекающие при определении иодного числа по методу Вейса-Хануша следующие:



Определение иодного числа

Масса ICl, присоединившаяся к 0,3526 г ТАГ

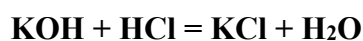
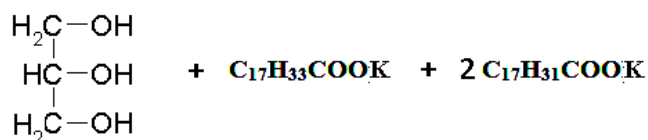
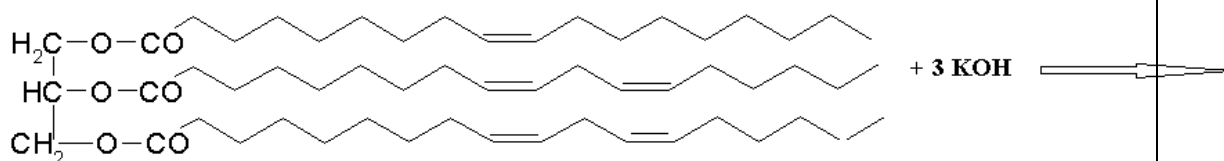
$$m(\text{ICl}) = 2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 162 \text{ г/моль} = 0,324 \text{ г}$$

$$\text{Иодное число} = 0,324 \text{ г} \cdot \frac{100 \text{ г}}{0,3526 \text{ г}} = 91,89$$

Иодное число свидетельствует о степени ненасыщенности ВЖК, входящих в состав липидов.

Определение числа омыления:

Реакции, протекающие в ходе анализа:



Общее количество KOH:

$$n(\text{KOH}) = 0,025 \text{ л} \cdot 0,5 \text{ моль/л} = 12,5 \text{ ммоль}$$

Количество соляной кислоты, израсходованной на титрование остатка щелочи:

$$n(\text{KOH}) = 0,0114 \text{ л} \cdot 0,5 \text{ моль/л} = 5,7 \text{ ммоль}$$

Количество KOH, израсходованное на омыление:

$$n(\text{KOH}) = 12,5 - 5,7 = 6,8 \text{ ммоль}$$

Масса KOH, израсходованная на омыление:

8

2

$m(\text{KOH}) = 6,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 56 \text{ г/моль} = 0,3808 \text{ г}$ <u>Расчет числа омыления ТАГ:</u> Число омыления = $0,3808 \text{ г} \cdot \frac{1 \text{ г}}{2 \text{ г}} = 190,4 \text{ мг.}$ Высокое число омыления свидетельствует о присутствии в структуре липида ВЖК с небольшим количеством атомов углерода, низкое число омыления указывает на присутствие кислот с большим числом атомов углерода или на наличие неомыляемых веществ.	4
	20