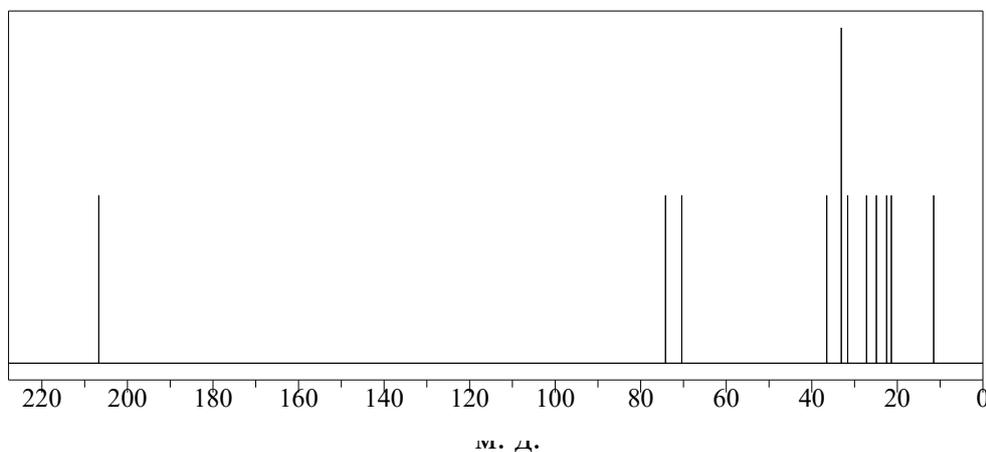
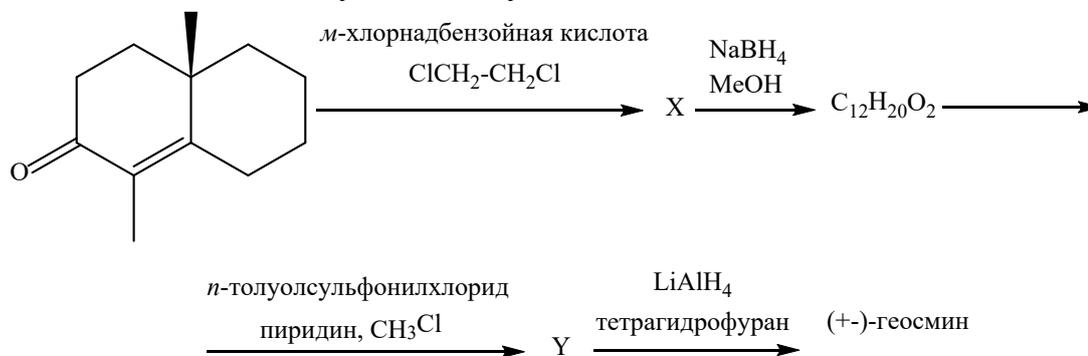


# Заключительный этап

## 10-й класс

### Задача 1.

Один концептуальный художник устраивал выставку, посвящённую земле во всех её аспектах: географическое, территориальное положение стран; земледелие; садоводство; ландшафты лесов, полей и так далее. Он хотел создать особенную атмосферу на выставке, и для решения этой задачи обратился к другу. Друг оказался химиком, который предложил в помещении, где будет проходить выставка, расположить ёмкости с небольшим количеством геосмина — веществом, отвечающим за запах земли. Так как покупка или выделение этого вещества не представлялись возможными, друг-химик решил сам осуществить синтез геосмина из доступного ему окталона. Вы оказались тем самым другом-химиком и теперь задача — получить геосмин. Дополните схему синтеза, указав недостающие части.



$^{13}\text{C}$  спектр вещества X

Данные элементного анализа и масс-спектрометрии вещества Y:  
C, 65.11; H, 7.48; O, 18.26; S, 9.15  
 $m/z$  : 351 ( $\text{M}+\text{H}^+$ )

### Задача 2.

При инвентаризации в лаборатории органического синтеза была обнаружена стеклянная ёмкость с прозрачной жидкостью. К сожалению, нанесённая

маркером надпись была практически полностью размыта, удалось разобрать только последние слоги маркировки из трёх строк:

«... ..»

«... ..ки»

«... ..ды»

У проводившего инвентаризацию лаборанта появились подозрения о содержимом ёмкости, однако быстро проверить свои соображения простейшим способом было невозможно из-за сильного насморка. Поэтому лаборант провёл следующие эксперименты для подтверждения своей версии:

- К образцу жидкости из ёмкости была добавлена щепотка безводного сульфата меди(II), при интенсивном встряхивании в пробирке сульфат меди не растворился в жидкости, но постепенно приобрёл голубоватый оттенок.
- К образцу жидкости из ёмкости был добавлен концентрированный раствор гидросульфита натрия. Образовавшийся белый осадок был разделён на три части и обработан водными растворами едкого натра, кальцинированной соды, а также разбавленной соляной кислотой. В всех трех случаях наблюдалось растворение осадка.
- К образцу жидкости из ёмкости был добавлен водный раствор иода в иодиде калия, после чего добавлено небольшое количество водного раствора едкого натра. Окраска иода исчезла, но в растворе образовался желтоватый осадок.

Поскольку предположения лаборанта подтвердились, для проверки количественного состава содержимого колбы выполнен следующий анализ:

Порция жидкости массой 1,00 г была внесена в мерную колбу объёмом 1 л, разбавлена дистиллированной водой до метки и тщательно перемешана. Из колбы была отобрана аликвота раствора объёмом 10 мл, к раствору добавили 10 мл раствора иода в иодиде калия с концентрацией иода 0,10 моль/л, затем прибавили 20 мл 20 %-ного раствора едкого натра, тщательно перемешали и оставили в тёмном месте на 15 минут для количественного протекания реакции.

После выдерживания в темноте раствор обработали 40 мл 20 %-ной серной кислоты, после чего при перемешивании добавляли раствор тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/л до практически полного исчезновения жёлтой окраски иода. Для точной фиксации окончания анализа в почти бесцветный раствор прибавили 1 мл водного раствора крахмала, добавляли раствор тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/л по каплям до исчезновения синей окраски. На полное обесцвечивание раствора потребовалось 11,0 мл раствора тиосульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/л.

1. Определить состав содержимого ёмкости (в % по массе).
2. Составить уравнения всех реакций, описанных в работе.
3. Сделать предположение о тексте исходной надписи на ёмкости, установить её назначение в лаборатории органического синтеза.

### Задача 3.

Углеводородные энергоносители сформировали современную цивилизацию, одним из символов которой без преувеличения можно считать двигатель внутреннего сгорания, чья работа невозможна без переработанных в топливо нефти и газа. В состав нефти входят разные классы органических веществ и неорганических веществ: алканы, алкены, арены и другие. Но обратим внимание на один класс веществ — алканы. В испытательную лабораторию принесли на анализ баллон, содержащий смесь двух изомеров X и Y с формулой  $C_4H_{10}$ . Объём газа составляет 20 л (н. у.). При сжигании газовой смеси выделилось 2564,17 кДж теплоты (при 298,15 К).

Таблица 1. Справочная информация

Вещество	$\Delta H_{\text{обр}}^{298}$ , кДж/моль	$C_p$ , Дж/моль·К
X (г)	-126,15	18,23
Y (г)	-134,52	9,61
CO <sub>2</sub> (г)	-393,51	44,14
H <sub>2</sub> O (ж)	-285,80	39,02
O <sub>2</sub> (г)	0	31,96

1. Определите тепловой эффект в изобарно-изотермических условиях (изменение энтальпии) при сжигании 1 моль изомеров X и Y по отдельности при температуре 25 °С. Теплотворная способность какого из изомеров больше? Ответ подтвердите расчётами.
2. Определите тепловой эффект в изохорно-изотермических условиях (изменение внутренней энергии) при сжигании 1 моль изомеров X и Y по отдельности при температуре 25 °С.
3. Определите качественный и количественный состав смеси в баллоне. Изобразите структурные формулы веществ X и Y, если известно, что температура кипения X больше, чем температура кипения Y. С чем связано такое явление? <sup>1</sup>H ЯМР спектр вещества X содержит два сигнала: секстет и триплет, а <sup>1</sup>H ЯМР спектр вещества Y содержит два сигнала: дублет и мультиплет.

В системе при 298 К, состоящей из X и Y, с исходными концентрациями 0,8 и 0,4 моль/л соответственно установилось равновесие  $X_{\text{г}} \rightleftharpoons Y_{\text{г}}$ . Установите равновесный состав смеси, если константа равновесия  $K_c$  составляет 4,6. Чему

равна удельная теплота сгорания этой смеси в состоянии равновесия? Объём принять равным объёму газового баллона из основного условия задачи.

#### Задача 4.

Одним из самых передовых методов качественного и количественного анализа является высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). В зависимости от условий анализа, типа колонок и других факторов предел обнаружения можно уменьшить с размерности г/дм<sup>3</sup> до мкг/дм<sup>3</sup>. Принцип работы любого вида хроматографии заключается во взаимодействии определяемых веществ с поверхностью неподвижной фазы (в случае ВЭЖХ — адсорбентом в колонке) и вымыванию веществ из колонки с подвижной фазой (элюентом). Вещества попадают на детектор, и они появляются на хроматограмме. Схема хроматографии приведена на Рисунке 1.

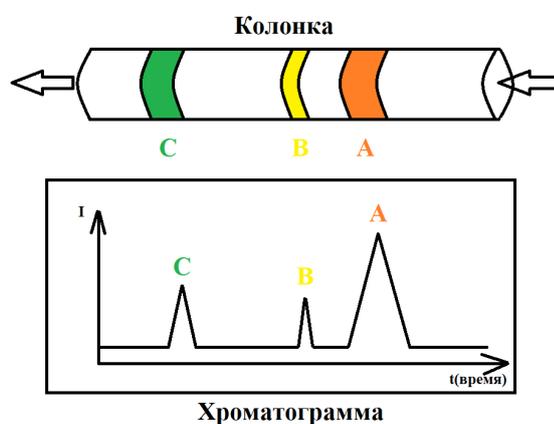


Рисунок 1. Общая схема хроматографии.

Метод ВЭЖХ очень чувствительный, поэтому примеси, поступившие на любой стадии анализа, в зависимости от условий могут повлиять на результат. Для качественного анализа главный показатель — время удерживания, а для количественного анализа — площадь пика.

В одной испытательной лаборатории находятся два хроматографа ВЭЖХ с хемоллюминесцентным детектором на элемент X. Неподвижная фаза — неполярная. На анализ поступил образец, содержащий вещества А и Б (оба являются аминами). Объём пробы для анализа составил 20 мкл. Определение концентрации веществ доверили двум людям: квалифицированному и неквалифицированному специалисту. В качестве элюента нужно использовать раствор тетрагидрофурана (ТГФ) с массовой концентрацией ТГФ 50% ( $\rho = 0,96 \text{ г/см}^3$ ). Первый использовал в качестве элюента раствор ТГФ, а второй взял по невнимательности другой раствор вещества Y и его результат был неудовлетворительным. Вещество Y в лаборатории получают нагреванием смеси уксусной кислоты с аммиаком и последующей обработкой продукта реакции пятиокисью фосфора.

Результаты анализа образца на двух хроматографах приведены в Таблице 1:  
Таблица 1. Результаты количественного анализа на двух ВЭЖХ хроматографах

Номер хроматографа/вещество	А	Б
	Площадь пика	Площадь пика
1	480	650
2	—	—

Уравнение градуировочной зависимости для вещества А на первом хроматографе:

$$S = 2,368 \cdot C + 0,004$$

Уравнение градуировочной зависимости для вещества Б на первом хроматографе:

$$S = 3,108 \cdot C + 0,002$$

Уравнение градуировочной зависимости для вещества А на втором хроматографе:

$$S = 2,158 \cdot C + 0,008$$

Уравнение градуировочной зависимости для вещества Б на втором хроматографе:

$$S = 3,289 \cdot C + 0,005$$

где  $S$  — площадь пика,  $C$  — концентрация вещества, мкг/л.

Известно, что при сжигании 4,8 г вещества А образуется 13,73 г  $CO_2$ , 3,28 г  $H_2O$  и  $N_2$ , а в веществе Б (гомолог вещества А) массовая доля углерода 78,46%, водорода 8,47% и азота 13,08%. Вещество А вступает в реакцию с азотистой кислотой с образованием соли диазония (реакция 1), а вещество Б вступает в реакцию с азотистой кислотой с образованием нитрозоамина (реакция 2). Вещество Y было открыто в 1847 году и является побочным продуктом синтеза акрилонитрила.

1. Определите структурные формулы веществ А и Б и назовите их по номенклатуре ИЮПАК, элемент X и вещество Y. Поясните свой ответ расчётом и напишите область применения вещества Y. Напишите уравнения реакции 1 и 2.
2. Почему второй специалист получил неудовлетворительный результат? Чем отличалась хроматограмма первого специалиста от второго?
3. Определите молярную концентрацию веществ в пробе.
4. Сколько нужно взять каждого из веществ, чтобы приготовить 500 см<sup>3</sup> элюента для первого хроматографа? Какая молярная концентрация тетрагидрофурана получится? Предположите, какое вещество (А или Б) будет выходить первым. Почему?

### Задача 5.

У пациента наблюдалось врождённое нейродегенеративное заболевание, связанное с нарушением обмена веществ. Для диагностики были отобраны сыворотка и плазма крови, а также моча пациента. Сыворотка и плазма исследовались методом жидкостной хромато-масс-спектрометрии, в системе ацетонитрил-вода, подкисленной муравьиной кислотой с ионизацией методом электроспрея в положительном режиме ионизации. В результате и в плазме, и в сыворотке среди прочих сигналов преобладал сигнал соединения с отношением массы к заряду ( $M / z$ ) равным 166. Данное соединение даёт ксантопротеиновую пробу.

К моче пациента добавили около 15 % (по объёму) концентрированной соляной кислоты и хлористый натрий до насыщения, после чего экстрагировали полученную смесь смесью диэтилового эфира и этилацетата в соотношении 1/1. Полученный экстракт осушили сульфатом натрия, упарили и смешали с равным объёмом *N,O*-бис(триметилсилил)ацетамида в присутствии пиридина и нагрели до 80 °С. После охлаждения реакционную смесь, содержащую сложный эфир, ввели в газовый хромато-масс-спектрометр с ионизацией методом электронного удара. На полученной масс-хроматограмме среди прочих сигналов преобладал один с масс-спектром, на котором удалось определить массу молекулярного иона равную 236 Да.

О каких метаболитах может идти речь? Какие реакции лежат в основе их взаимопревращения? Каким именно соединениям принадлежат указанные массы? Какие реакции происходили с метаболитами в ходе пробоподготовки? Как называется диагноз, который следует поставить пациенту?