

РАЗДЕЛ I. НАУКИ О ЖИВОМ И ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

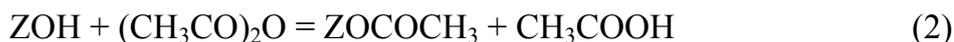
Задача 1 (автор Карпушкин Е.А.)

1. С учетом молекулярной массы, А – это метилиодид, образующийся по реакции:



Эта реакция протекает при анализе образцов 1, а также 3 и 4.

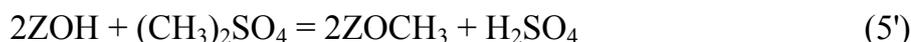
При анализе образца 2 уксусный ангидрид ацетилюет все гидроксильные группы в структуре лигнина по реакции:



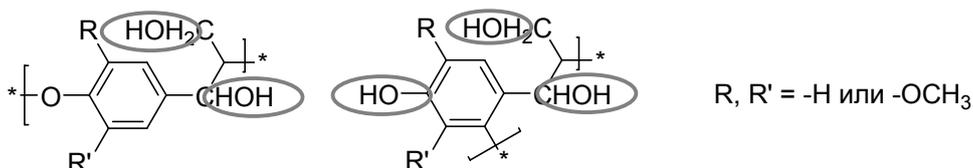
Избыток уксусного ангидрида и образовавшаяся уксусная кислота оттитровываются щелочью:



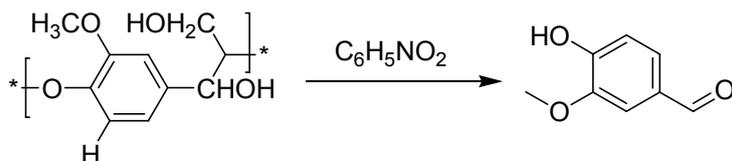
2. При обработке лигнина диметилсульфатом (образец 3) все гидроксильные группы метилируются:



(какое уравнение использовать для дальнейших расчетов, несущественно). Таким образом, на схеме должны быть выделены все гидроксильные группы:



3. Ванилин при окислении лигнина образуется из звеньев, содержащих одну метокси группу (то есть R = OCH₃, R' = H), соединенных в полимер через фенольную группу. Соединения второго типа, содержащие межзвенные С–С связи при окислении нитробензолом не разрушаются (6):



4. Как следует из структурной формулы лигнина, в каждом элементарном звене присутствуют по 1 вторичной и 1 первичной гидроксильной группе. Таким образом, они находятся в лигнине в эквимольном соотношении (1:1).

5. Для расчета количества метоксигрупп воспользуемся результатом анализа образца 1. По уравнению (1) количество образовавшегося метилиодида равно количеству метоксигрупп в образце, то есть $n(\text{OCH}_3) = 5.31 \cdot 10^{-3} / 141.9 = 3.74 \cdot 10^{-5}$ моль.

При анализе образца 4 образовалось $10.09 \cdot 10^{-3} / 141.9 = 7.11 \cdot 10^{-5}$ моль метилиодида, то есть именно столько метоксигрупп имелось в образце после обработки его диазометаном. Это количество складывается из изначально присутствующих в образце метоксигрупп ($3.74 \cdot 10^{-5}$ моль) и фенольных групп в образце, которые метилируются диазометаном. Итак, $n(\text{OH}, \text{Ph}) = 7.11 \cdot 10^{-5} - 3.74 \cdot 10^{-5}$ моль = $3.37 \cdot 10^{-5}$ моль.

Далее, в мономерных звеньях всех типов количества вторичных и первичных алифатических групп равны. Ясно, что количество вторичных спиртовых групп равно половине разности общего числа гидроксигрупп и числа фенольных групп: $n(\text{OH}, \text{sec}) = \frac{1}{2}(n(\text{OH}, \text{общ}) - n(\text{OH}, \text{Ph}))$. Общее количество НО-групп можно определить двумя способами. *Способ 1.* По уравнению (5) метилирование диметилсульфатом приводит к образованию метоксигрупп в количестве, равном общему числу гидроксильных групп в образце. Таким образом, общее число гидроксигрупп в образце равно $36.64 \cdot 10^{-3} / 141.9 - 3.74 \cdot 10^{-5}$ моль = $2.21 \cdot 10^{-4}$ моль. *Способ 2.* На титрование реакционной смеси после ацетилирования лигнина (образец 2) потребовалось $7.79 / 1000 \cdot 0.100 = 7.79 \cdot 10^{-4}$ моль NaOH, в то время как на титрование 10.00 мл исходного раствора уксусного ангидрида потребовалось бы по уравнению (3) $10.00 / 1000 \cdot 0.0500 \cdot 2 = 1.00 \cdot 10^{-3}$ моль NaOH. Разница в количествах щелочи, необходимой на титрование ($2.21 \cdot 10^{-4}$ моль) – есть число проацелированных групп, то есть по уравнению (2) количество гидроксильных групп в образце.

Окончательно имеем $n(\text{OH}, \text{sec}) = \frac{1}{2}(2.21 \cdot 10^{-4} - 3.37 \cdot 10^{-5}) = 9.37 \cdot 10^{-5}$ моль.

Примечание. Расчеты, кроме того, демонстрируют единственность решения в вопросе 2. Действительно, раз диазометан метилирует меньшее количество спиртовых групп, чем диметилсульфат, то имеются две альтернативы приведенному выше решению: диазометан метилирует только фенольные группы, а диметилсульфат – только фенольные и вторичные. В этом случае получаем, что $n(\text{OH}, \text{Ph}) + n(\text{OH}, \text{sec}) = 2.21 \cdot 10^{-4}$ моль (анализ образцов 1 и 4), а $n(\text{OH}, \text{общ}) = 2.21 \cdot 10^{-4}$ моль (анализ образца 2). Иначе говоря, в образце не содержится первичных гидроксильных групп, что противоречит приведенным структурным формулам.

6. Ванилин образуется из звеньев лигнина, для которых $R = OCH_3$ и $R' = H$, и которые связаны с фенольной группой следующего мономерного звена. В образце массой 1.000 г содержится всего $9.37 \cdot 10^{-5}$ моль мономерных звеньев. Так как (см. ответ на вопрос 5) на каждое мономерное звено приходится 0.36 фенольных групп, то мономерных звеньев, связанных с фенольным кислородом следующего звена, в образце имеется $9.37 \cdot 10^{-5} \cdot 0.64 = 6.00 \cdot 10^{-5}$ моль. Ванилина же образовалось $1.46 / 1000 / 152.15 = 9.60 \cdot 10^{-6}$ моль. Это означает, что только $9.60 \cdot 10^{-6} / 6.00 \cdot 10^{-5} \cdot 100\% = 16\%$ звеньев, связанных со следующим звеном через фенольный атом кислорода, удовлетворяют второму условию ($R = OCH_3$ и $R' = H$). Так как по условию звенья в молекуле лигнина распределены равномерно, то и во всем образце лигнина в 16% звеньев $R = OCH_3$ и $R' = H$. Теперь уже нетрудно рассчитать, что так как на каждое звено лигнина приходится 0.40 метоксигрупп, то распределение этих групп по звеньям (в мольных долях): 0.12 – звенья $R = R' = OCH_3$, 0.16 – звенья $R = OCH_3$ и $R' = H$ и, наконец, 0.72 – звенья $R = R' = H$. Таким образом, искомое количество звеньев равно $6.75 \cdot 10^{-5}$ моль.

Примечание. Для решения задачи в общем виде составим систему уравнений. Обозначим число звеньев в образце, для которых $R = R' = OCH_3$, как x ; для которых $R = OCH_3$ и $R' = H$ – как y ; а для которых $R = R' = H$, как z . Очевидно, что

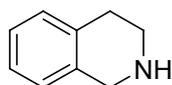
$$\begin{cases} n(OCH_3) = 2x + y \\ n(OH, sec) = x + y + z \\ n(\text{ванилин}) = y \cdot \left(1 - \frac{n(OH, ph)}{n(OH, sec)}\right) \end{cases}$$

Сомножитель $\left(1 - \frac{n(OH, ph)}{n(OH, sec)}\right)$ в последнем уравнении задает долю звеньев, содержащих $R = OCH_3$ и $R' = H$, связанных со следующим звеном через фенольный атом кислорода. Решая систему уравнений относительно z , получим:

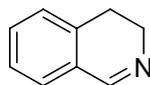
$$z = n(OH, sec) - \frac{1}{2}n(OCH_3) - \frac{n(OH, sec) \cdot n(\text{ванилин})}{2(n(OH, sec) - n(OH, ph))}$$

Задача 2 (авторы Гарифуллин Б.Н., Головки Ю.С.)

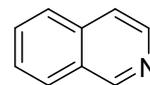
1. Структуры родоначальных гетероциклов:



1,2,3,4-тетрагидроизохинолин



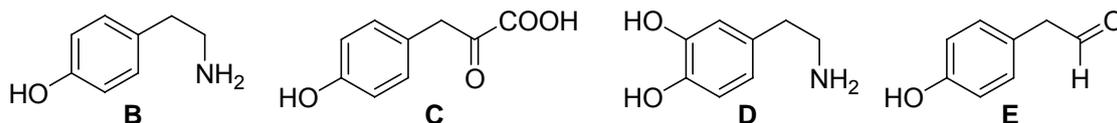
3,4-дигидроизохинолин



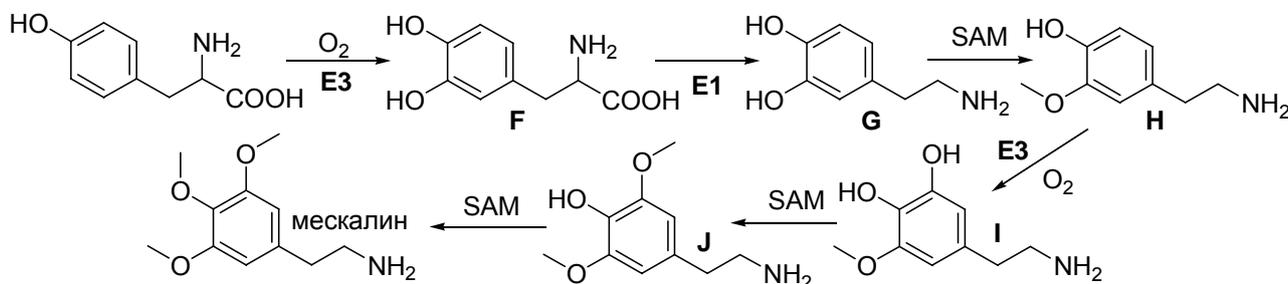
изохинолин

2. Тирозин содержит одну карбоксильную группу и одну аминогруппу. В структуре норкоклаурина карбоксильных групп или их производных нет, что свидетельствует о том, что на двух этапах биосинтеза данного алкалоида протекают

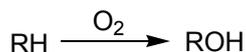
реакции декарбоксилирования. С учетом того, что только фермент **E1** катализирует две реакции, именно он является декарбоксилазой. Норкоклаурин содержит только один атом азота, а значит, на одном из двух оставшихся в рассмотрении этапов биосинтеза алкалоида протекает реакция дезаминирования. Эта реакция катализируется ферментом **E2**, поскольку **E3** является оксигеназой и включает атом кислорода в *орто*-положение к гидроксильной группе, изначально присутствовавшей в составе тирозина. Отсюда получаем:



3. Мы знаем, что исходным субстратом в схеме является тирозин, а также то, какие биохимические превращения катализируют ферменты **E1** и **E3**



4. Из сопоставления структур норкоклаурина и папаверина получаем, что для превращения первого алкалоида во второй нужно ввести еще одну гидроксильную группу, метилировать все свободные OH-группы и окислить тетрагидроизохинолиновый фрагмент до изохинолинового. Тогда, схема реакции третьего типа:



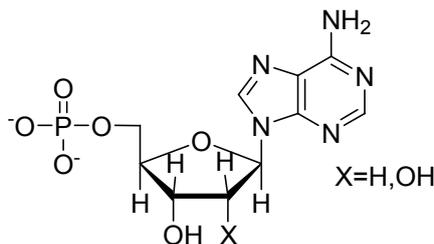
Подсчитывая, с учетом вышесказанного, число стадий получим:

1 реакция гидроксирования (оксигенирования), катализируемая **E3**;

4 стадии метилирования с участием SAM;

2 стадии дегидрирования ($NAD^+ \rightarrow NADH + H^+$).

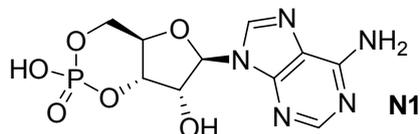
5. Типичный нуклеозидмонофосфат представляет собой дианион:



Разница молекулярных масс **N1** и **N2**, рассчитанных, исходя из содержания фосфора в нуклеотидах, составляет 18 г/моль, что, с учетом элементарного состава нуклеотидов, свидетельствует в пользу отщепления молекулы воды при переходе **N2** → **N1**. Результатом этого должна быть внутримолекулярная циклизация. В пользу этого также свидетельствует однозарядность **N1**.

Единственный вариант, согласующийся с приведенными выше рассуждениями, – нуклеотид, в котором остаток фосфорной кислоты связан с двумя гидроксильными группами рибозы или дезоксирибозы. Для установления структуры нуклеозида **N1** обратим внимание на информацию, что он образуется при гидролизе рибонуклеозидтрифосфата **N3**. Следовательно, нуклеозиды **N1** и **N2** также содержат остаток рибозы, и из имеющихся трех гидроксильных групп в составе углеводной части **N1** только одна остается неэтерифицированной. Какая – необходимо выяснить.

Исходя из того, что соединение **N3** представляет собой нуклеозид-5'-трифосфат, можно предположить, что гидроксильная группа при 5'-атоме углерода в составе **N1** (продукте гидролиза **N3**) этерифицирована остатком фосфорной кислоты. Возникают два варианта: первый – **N1** представляет собой циклический нуклеозид-3',5'-монофосфат, второй – циклический нуклеозид-2',5'-монофосфат. В случае второго варианта соединение содержит семичленный цикл, что противоречит условию.



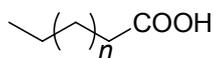
Отсюда **N1** – циклический нуклеозид-3',5'-монофосфат. Для того, чтобы определить, какое азотистое основание входит в состав **N1**, необходимо провести следующие расчеты:

$$M(\text{основание}) = \frac{31.0 \cdot 100}{9.44} - 194 + 1 = 135,$$

что соответствует аденину. Поэтому **N1** – аденозин-3',5'-монофосфат.

Задача 3 (автор Гарифуллин Б.Н.)

1. Общая формула насыщенных неразветвленных жирных кислот ($n = 8 - 16$):



Обратите внимание, что согласно схеме могут образовываться только неразветвленные насыщенные ЖК; иные варианты подразумевают наличие

дополнительных стадий, представляющих собой ответвления основного метаболического пути.

Расчет числа необходимых для синтеза ЖК молекул малонил-СоА производится по формуле:

$$n(\text{малонил-СоА}) = \frac{\text{число атомов углерода ЖК} - 2}{2}$$

2. Число атомов углерода в молекулах жирных кислот, получаемых согласно схемы, всегда четное, так как и исходный ацетил-СоА, и малонил-СоА поставляют в состав ЖК двухуглеродные фрагменты.

3. а. Молекулярную массу **X** можно рассчитать следующим образом, учитывая, что **X** – одноосновная карбоновая кислота:

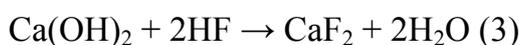
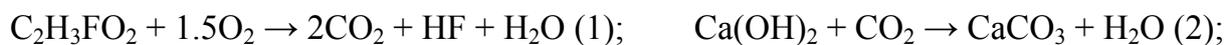
$$[X] = \frac{[H^+]^2}{K_a} + [H^+] = 2.03 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}; \quad M(X) = \frac{1.58 \text{ г/л}}{2.03 \text{ моль/л}} = 77.8 \text{ г/моль}$$

Если представить **X** как R–COOH, то молекулярная масса заместителя R составляет 33 г/моль. Предположим, что осадок, образующийся при пропускании продуктов сгорания **X** через раствор гидроксида кальция, представляет собой карбонат кальция. Тогда нетрудно определить число атомов углерода в **X**:

$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{3.06 \text{ г}}{100 \text{ г/моль}} = 3.06 \cdot 10^{-2} \text{ моль}; \quad n(\text{C}) = \frac{3.06 \cdot 10^{-2} \text{ моль}}{1.28 \cdot 10^{-2} \text{ моль}} = 2.4$$

Полученное противоречие объяснимо, если осадок образован не только карбонатом кальция. В пользу этого говорит наличие в составе **X**, помимо С, Н и О, еще одного элемента. Видно, что заместитель R содержит один углеродный атом (в случае двух атомов С на все остальные атомы в составе R будет приходиться только 9 г/моль). Следовательно, заместитель R образован, помимо углерода, атомами других элементов с суммарной массой 21 г/моль. Логическим путем, учитывая, что два элемента, входящие в состав **X**, при сгорании последнего образуют продукты, взаимодействующие с гидроксидом кальция с выпадением осадка, можно окончательно определить состав **X** – это монофторуксусная кислота – FCH₂COOH.

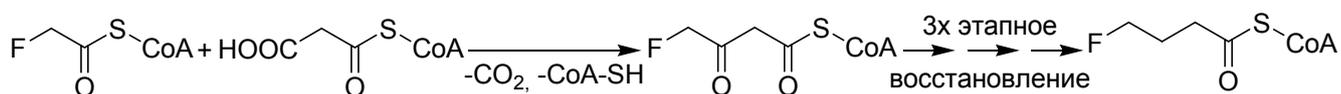
Расчет состава осадка, образующегося при пропускании продуктов сгорания CH₂FCOOH через раствор гидроксида кальция, подтверждает сделанное заключение:



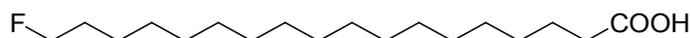
$$m(\text{o-к}) = m(\text{CaCO}_3) + m(\text{CaF}_2) = 1.28 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot 2 \cdot 100 \text{ г/моль} + 1.28 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot 0.5 \cdot 78 \text{ г/моль} = 3.06 \text{ г}$$

в. Расчет приводит к мольному соотношению числа атомов углерода и кислорода в составе жирной кислоты **Y** – 9 : 1. Так как жирная кислота должна содержать как минимум два кислорода (оба в составе карбоксильной группы), то соотношение трансформируется в 18 : 2. Отсюда находим, что на все остальные элементы (17.96%) приходится 54 г/моль молярной массы. Учитывая, что исходное вещество для синтеза **X** содержит F, легко видеть следующее: помимо 18 атомов углерода и 2 атомов кислорода **Y** содержит также один атом F и 35 атомов водорода (19 + 35 = 54). Тогда молекулярная формула **Y** – C₁₈H₃₅FO₂, соответствующая предельной жирной кислоте.

Из механизма синтеза жирных кислот (схема) вытекает, что фторацетил-CoA может быть задействован только на первой стадии, а значит, атом фтора в молекуле синтезируемой жирной кислоты должен находиться в ω-положении. То есть для первой стадии синтеза (представлена упрощено без указания синтетазы ЖК):



Структура **Y** (ω-фторстеариновая кислота):

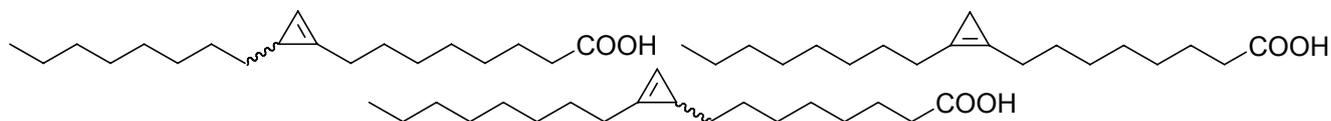


4. Так как озонлиз неразветвленной жирной кислоты **B** приводит к двум продуктам, содержащим по девять атомов углерода, то **B** – моноеновая ЖК, причем двойная связь образуется между девятым и десятым атомами углерода, а всего их 9 + 9 = 18. Отсюда **B** – олеиновая кислота (цис-конфигурация двойной связи):

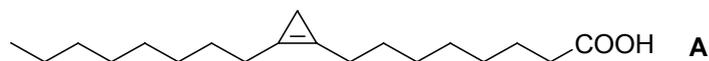


Молекулярные формулы **A** и **B** отличаются только на один атом углерода. В то же время озонлиз содержащей одну двойную связь ЖК **A** приводит к одному продукту (без учета стереохимии). Оба факта говорят о том, что двойная связь в молекуле **A** должна входить в состав цикла, образованного за счет дополнительного атома углерода. Для ациклических вариантов вещества **A** при озонлизе должны образовываться два продукта реакции.

При озонлизе **B** образуется *неразветвленный* продукт, поэтому условию удовлетворяет только вариант с циклопропеновым фрагментом (три возможных вещества):



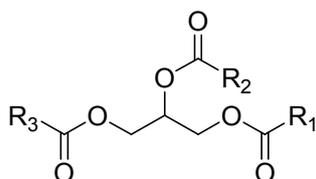
Два из них являются хиральными соединениями, поэтому структура **A** (все жирные кислоты в составе хлопкового масла имеют цис-конфигурацию):



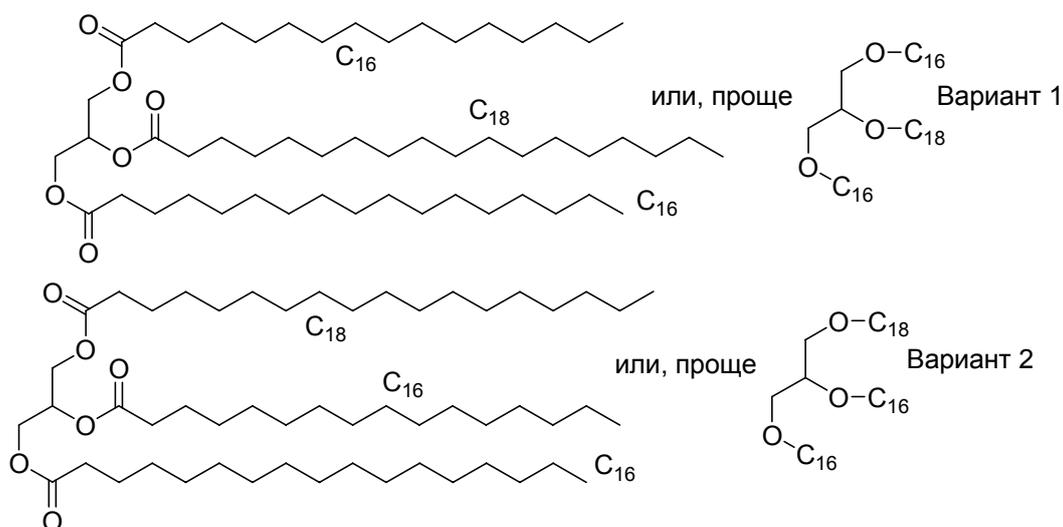
5. Определим формулу триглицерида (триглицериды содержат 6 атомов кислорода):

$$n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{O}) = 76.18 / 12.01 : 12.33 / 1.01 : 11.49 / 16.00 = 8.83 : 17.00 : 1 = 53 : 102 : 6$$

Поэтому формула – $\text{C}_{53}\text{H}_{102}\text{O}_6$. Общая формула для всех триглицеридов:

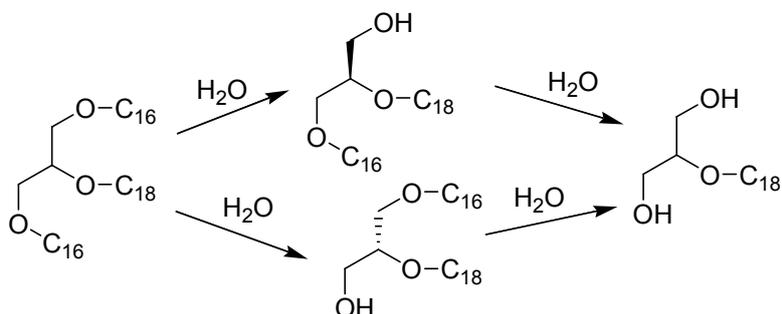


Найдем, сколько атомов углерода и водорода приходится суммарно на все три заместителя: $\text{C}_{53}\text{H}_{102}\text{O}_6 - \text{C}_6\text{H}_5\text{O}_6 = \text{C}_{47}\text{H}_{97}$. Искомый триглицерид содержит остатки жирных кислот, содержащих не менее 15 атомов углерода (без учета карбонильного углерода). Нетрудно видеть, что в самом простом случае каждый из трех заместителей будет включать 15 углеродных атомов, а все вместе – 45 атомов углерода. Рассматриваемый триглицерид содержит на 2 атома больше, что однозначно говорит о возможности единственной комбинации: два заместителя жирных кислот, например R_1 и R_2 , содержат 15 атомов углерода, а третий – состоит из 17 углеродных атомов (жирные кислоты, как мы выяснили при решении второго вопроса, содержат четное число атомов углерода). Заместители – предельные; это легко показать по формуле для трех насыщенных заместителей: $2n + 3 = 2 \cdot 47 + 3 = 97$. Учитывая различие α - и β -положений глицерина, возникают два варианта:

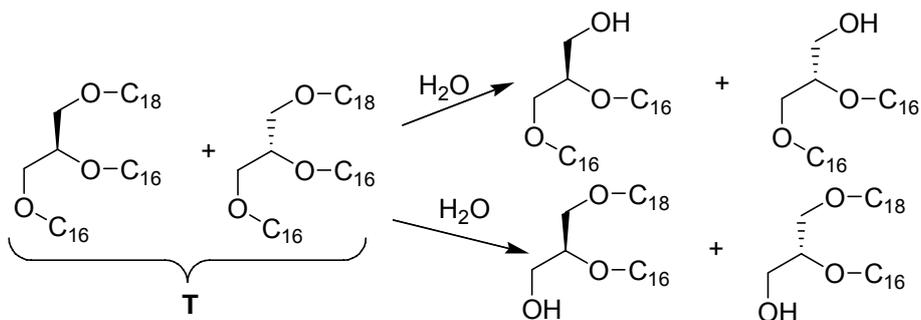


Вариант 1. Чтобы на первом этапе путем гидролиза одной из сложноэфирных связей образовывались два продукта в эквивалентных количествах, необходимо

чтобы панкреатическая липаза проявляла специфичность к α - (внешнему) положению глицерина. Тогда на втором этапе образуется единственный продукт, так как специфичность фермента сохраняется:



Вариант 2. В природе не бывает *D,L*-предпочтительности (в отличие от аминокислот и моносахаридов) в отношении триглицеридов, т.е. **T** – смесь энантиомеров. На первом этапе в случае селективности фермента по α -положению будут образовываться четыре диглицерида, что противоречит условию.



Если фермент селективен к β (внутреннему) положению глицерина, то возможно образование двух диглицеридов, но невозможно образование моноглицерида. Следовательно, подходит только вариант 1.

РАЗДЕЛ II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

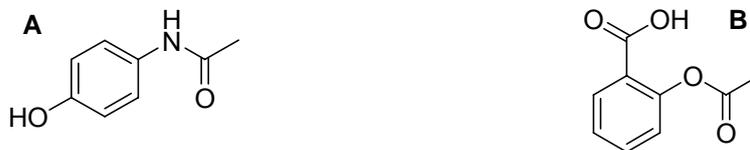
Задача 1 (автор Кебец П.А.)

1. Исходя из уменьшения молекулярной массы лекарств при гидролизе на 42 г/моль логично предположить, что молекулы теряют ацетильные группы CH₃CO:

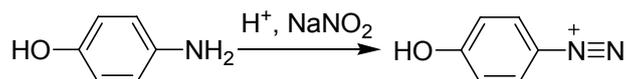


Если предположить, что эти соединения имеют в своей структуре фенильное кольцо, то **A1** = C₆H₄(OH)(NH₂), **B1** = C₆H₄(COOH)(OH), т.е. **A** – ацилированный аминофенол, а **B** – ацилированная оксибензойная кислота. Исходя из наличия плоскости симметрии в молекуле **A** ясно, что функциональные группы находятся в пара-ориентации, наличие же внутримолекулярной водородной связи в **B1**

свидетельствует об орто-ориентации функциональных групп в молекуле **В**. Таким образом, **А** – 4-ацетидамофенол, а **В** – 2-ацетоксибензойная кислота. (Эти два препарата известны как парацетамол и аспирин.) Структура:



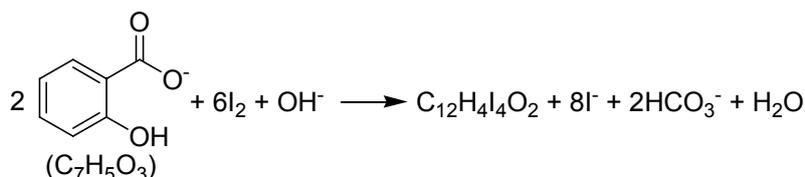
2. Из структуры **А1** ясно, что в основе титрования лежит реакция получения соли диазония:



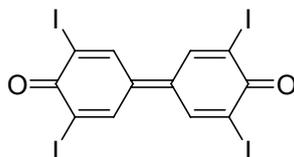
Индикаторная реакция:



3. В основе гравиметрического определения салициловой кислоты лежит следующая реакция:



Реакция представляет собой окисление 2-гидроксibenzoата щелочным раствором иода и сопровождается декарбоксилированием исходной кислоты (образование HCO₃⁻). Соединение **С** имеет следующую хиноидную структуру:



4. Фотометрическое определение концентрации компонента в растворе базируется на линейной зависимости оптической плотности (*A*) от его содержания в растворе (*m_{Fe}*). Таким образом:

$$A = a \cdot m_{\text{Fe}} + b \quad (1)$$

При *m_{Fe}* = 0 имеем *b* = 0.010. При подстановке других значений находим, что *a* = 0.005. Подставляя полученные значения в уравнение (1), имеем:

$$A = 0.005 \cdot m_{\text{Fe}} + 0.010 \quad (2)$$

5. Подставляя известное значение оптической плотности 0.210 в уравнение (2), получаем, что в колбе объемом 50 мл содержалось 40 мкг железа (III). Молярная же концентрация равна

$$c_{\text{Fe}} = m_{\text{Fe}} \cdot 1000 / M_{\text{Fe}} \cdot V_{\text{колб}} = 0.000040 \cdot 1000 / 56 \cdot 50 = 1.43 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л.}$$

6. Молярный коэффициент поглощения (ε) связан с концентрацией (c), оптической плотностью (A) и шириной кюветы (l) законом Бугера-Ламберта-Бера:

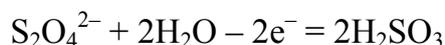
$$A = c \cdot l \cdot \varepsilon$$

Подставляя известные значения в формулу, получаем:

$$\varepsilon = A / c \cdot l = 0.210 / 3 \cdot 1.43 \cdot 10^{-5} = 4.9 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}.$$

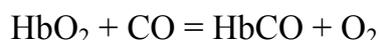
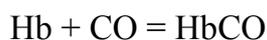
Задача 2 (авторы Иванов Д.Т., Бибин А.В.)

1. При добавлении дитионита к раствору А метгемоглобин и оксигемоглобин восстанавливаются до дезоксигемоглобина:



Карбоксигемоглобин HbCO и гемоглобин Hb с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ не реагируют.

При приготовлении раствора С происходит насыщение дезоксигемоглобина оксидом углерода (II), а также замещение в оксигемоглобине кислорода на СО:



Метгемоглобин не присоединяет ни СО, ни кислород, ни углекислый газ, однако в ходе восстановления HbO_2 дитионитом до гемоглобина MetHb также восстанавливается до Hb . Поэтому в процессе насыщения СО необходимо восстановить метгемоглобин до дезоксигемоглобина, чтобы затем весь гемоглобин перешел в карбоксигемоглобин.

2. Измерять оптическую плотность растворов необходимо при двух длинах волн, т.к. в растворе В существуют два поглощающих в данном диапазоне компонента. Поскольку спектры приведены для одинаковых концентраций компонентов, в точках их пересечения молярные коэффициенты поглощения ε обоих компонентов равны (так называемая изобестическая точка). Дезоксигемоглобин имеет максимум поглощения при 557 нм, а карбоксигемоглобин имеет 2 максимума – при 541 и 574 нм. При наложении спектров карбоксигемоглобина и дезоксигемоглобина на одном графике отмечается появление трех изобестических точек (а, б, в): при 549, 568 и 580 нм. Прежде чем приступить к определению карбоксигемоглобина, необходимо выбрать длину волны, при которой различие поглощения HbCO и Hb будет наибольшим. Судя

по приведенным спектрам, это имеет место при 538 нм. В качестве второй длины волны λ_2 , как следует из условия, выбрана изобестическая точка. Таким образом, $\lambda_1 = 538$ нм а $\lambda_2 = 549, 568$ или 580 нм.

3. Обозначим концентрации дезоксигемоглобина и карбоксигемоглобина в растворе **B** как $c(\text{Hb})$ и $c(\text{HbCO})$. Отметим также, что в растворе **C** содержится лишь карбоксигемоглобин, и его коцентрация равна сумме концентраций форм гемоглобина в растворе **B**. Вспомним, что значения молярных коэффициентов поглощения обеих форм гемоглобина в изобестической точке одинаковы:

$$\varepsilon_{\lambda_2}(\text{Hb}) = \varepsilon_{\lambda_2}(\text{HbCO}) = \varepsilon_{\lambda_2}.$$

С учетом сказанного составим уравнения для оптических плотностей растворов **B** и **C**, измеренных при обеих длинах волн:

$$D_{\lambda_1}(\text{B}) = \varepsilon_{\lambda_1}(\text{Hb}) \cdot l \cdot c(\text{Hb}) + \varepsilon_{\lambda_1}(\text{HbCO}) \cdot l \cdot c(\text{HbCO}) \quad (1)$$

$$D_{\lambda_1}(\text{C}) = \varepsilon_{\lambda_1}(\text{HbCO}) \cdot l \cdot c(\text{Hb}) + \varepsilon_{\lambda_1}(\text{HbCO}) \cdot l \cdot c(\text{HbCO}) \quad (2)$$

$$D_{\lambda_2}(\text{B}) = \varepsilon_{\lambda_2} \cdot l \cdot c(\text{Hb}) + \varepsilon_{\lambda_2} \cdot l \cdot c(\text{HbCO}) \quad (3)$$

Нам необходимо вывести формулу для величины

$$P = \frac{c(\text{HbCO})}{c(\text{HbCO}) + c(\text{Hb})} = 1 - \frac{c(\text{Hb})}{c(\text{HbCO}) + c(\text{Hb})} \quad (4)$$

Вычитаем уравнение (2) из уравнения (1) и получаем выражение для $c(\text{Hb})$:

$$c(\text{Hb}) = \frac{D_{\lambda_1}(\text{B}) - D_{\lambda_1}(\text{C})}{1 \cdot (\varepsilon_{\lambda_1}(\text{Hb}) - \varepsilon_{\lambda_1}(\text{HbCO}))} \quad (5)$$

Выражение для $c(\text{Hb}) + c(\text{HbCO})$ получаем из уравнения (3):

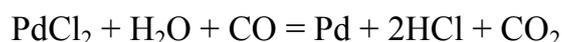
$$c(\text{Hb}) + c(\text{HbCO}) = \frac{D_{\lambda_2}(\text{B})}{\varepsilon_{\lambda_2} \cdot l} \quad (6)$$

Значения, полученные в (5) и (6), подставляем в уравнение (4):

$$P = 1 - \frac{(D_{\lambda_1}(\text{B}) - D_{\lambda_1}(\text{C})) \cdot \varepsilon_{\lambda_2} \cdot l}{l \cdot D_{\lambda_2}(\text{B}) \cdot (\varepsilon_{\lambda_1}(\text{Hb}) - \varepsilon_{\lambda_1}(\text{HbCO}))} = 1 - \frac{(D_{\lambda_1}(\text{B}) - D_{\lambda_1}(\text{C}))}{D_{\lambda_2}(\text{B}) \cdot \frac{(\varepsilon_{\lambda_1}(\text{Hb}) - \varepsilon_{\lambda_1}(\text{HbCO}))}{\varepsilon_{\lambda_2}}}$$

$$P = 1 - \frac{D_{\lambda_1}(\text{B}) - D_{\lambda_1}(\text{C})}{D_{\lambda_2}(\text{B}) \cdot (1.070 - 0.698)} = 1 - \frac{D_{\lambda_1}(\text{B}) - D_{\lambda_1}(\text{C})}{D_{\lambda_2}(\text{B}) \cdot 0.372}$$

4. В процессе анализа карбоксигемоглобин разлагается кислотой, и выделяющийся СО восстанавливает хлорид палладия(II) во внутренней камере:



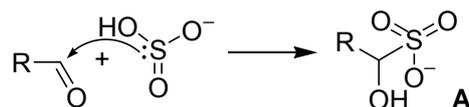
Признаком того, что в крови содержится карбоксигемоглобин, будет выделение металлического палладия на стенках внутренней камеры прибора.

Задача 3 (автор Ревенко М.Д.)

1. Поскольку поглощение раствора пропорционально концентрации альдегида, разность поглощения двух растворов (0.745 – 0.235) соответствует введенной добавке альдегида. Тогда поглощение первого раствора (без добавки) отвечает количеству альдегида $1 \text{ мг} \cdot 0.235 / (0.745 - 0.235) = 0.46 \text{ мг}$, концентрация: $0.46 \text{ мг} / 10 \text{ мл}$ исходного раствора = $0.046 \text{ г/л} = 1.05 \cdot 10^{-3} \text{ М}$.

2. а) При pH 2.0 > pK₁ преобладает HSO₃⁻, а при pH 8.0 > pK₂ – сульфит-ион. Заметим, что растворимость SO₂ в воде высока (~94 г/л), а равновесие H₂SO₃ = SO₂ + H₂O сильно сдвинуто вправо (K >> 10⁹), т.е. в растворе имеется не H₂SO₃, а SO₂, поэтому в выражении константы диссоциации K₁ обычно записывают не [H₂SO₃], а [SO₂ · H₂O] (при использовании [H₂SO₃] в выражении константы получалось бы, что даже при pH 8 доминирует SO₂).

б) Образование аддукта:



Разрушение аддукта: $\text{RCHON}-\text{SO}_3^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{RCH}=\text{O} + \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$

3. а) $3\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}_3^-$

б) Расчет содержания SO₂ ведется по закону Фарадея

$$m = M \cdot I \cdot t / z \cdot F,$$

где M – молярная масса, I – сила тока, t – время, z – заряд, F – постоянная Фарадея. Можно определить (1) общее количество эквивалентов генерированного иода: $(131 \text{ с} + 240 \text{ с}) \cdot 0.01 \text{ А} / 96485 \text{ Кл/моль}$ и вычесть (2) общее количество эквивалентов тиосульфата: $2.535 \cdot 10^{-5}$, получим число эквивалентов сульфита, содержащегося в 2 мл раствора, подготовленного для анализа: $1.310 \cdot 10^{-5}$ экв. Содержание в 1 мл раствора: $6.550 \cdot 10^{-6}$ экв, кол-во эквивалентов в 1 мл исходного вина: $(6.550 \cdot 10^{-6} \cdot 10) / 9 = 7.277 \cdot 10^{-6}$, в 1 л: $7.277 \cdot 10^{-3}$ экв, или $7.277 \cdot 10^{-3} \text{ экв} \cdot 32 \text{ г/экв} = 0.233 \text{ г/л}$.

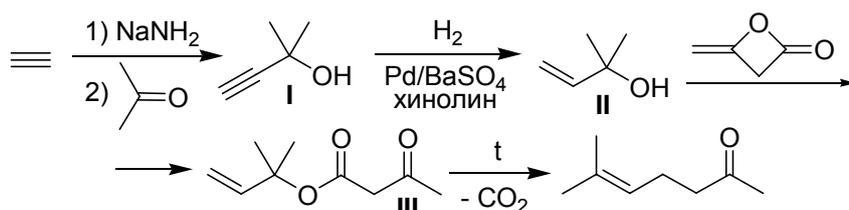
Ответ: 233 мг/л.

РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Швед Е.Н.)

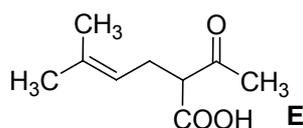
1. Фрагментный ион с массой 15 – это CH_3 , ион с массой 43 – это либо CH_3CO , либо C_3H_7 . Т.к. в ПМР спектре **C** есть только синглет, то подходит CH_3CO . Тогда **C** – ацетон CH_3COCH_3 . $M(\text{C}) : M(\text{B}) = 2.23$. Отсюда $M(\text{B}) = 26$ г/моль. Это ацетилен **B** – C_2H_2 .

2.

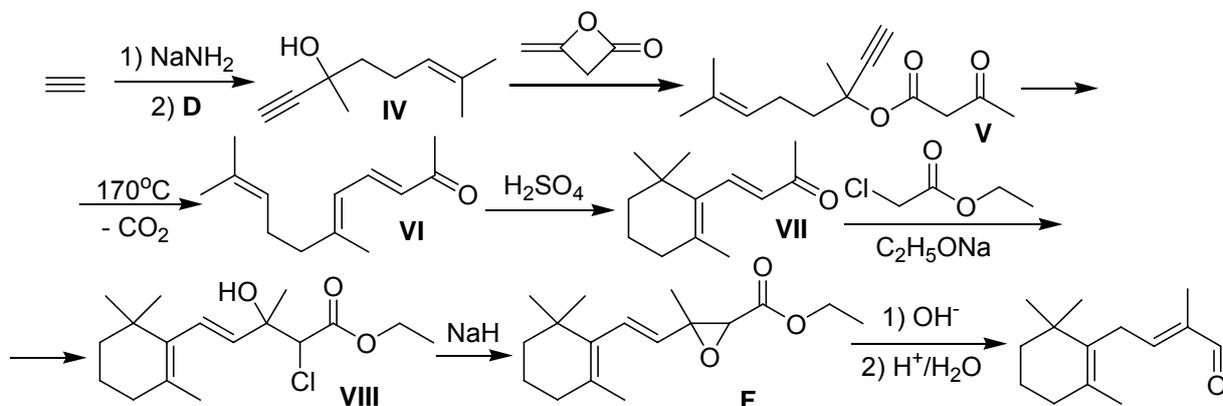


В качестве селективного катализатора гидрирования алкинов в алкены можно использовать, например, $[\text{Pd}/\text{BaSO}_4, \text{хинолин}]$; $[\text{Pd}/\text{CaCO}_3, \text{Pb}(\text{OAc})_2]$, но не годятся никель Ренея, платина и т.п.

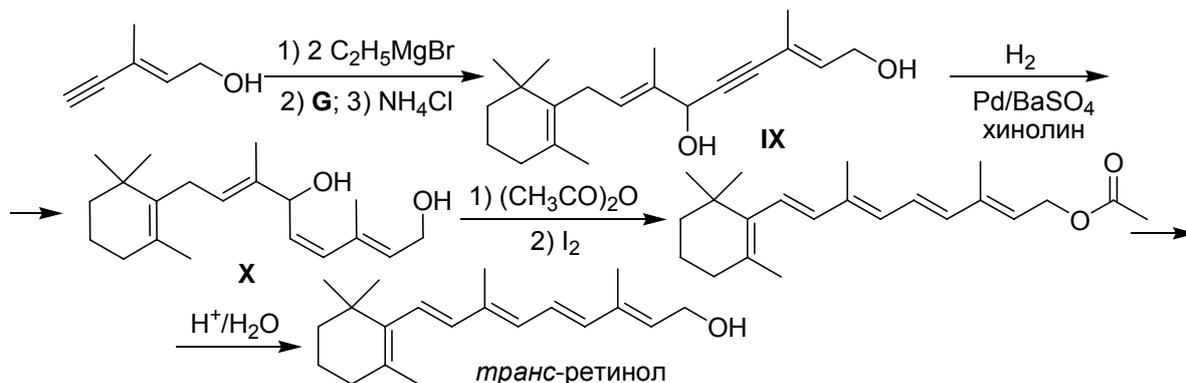
3.



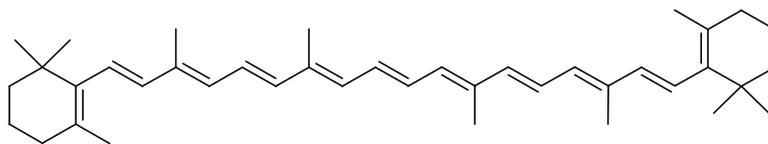
4.



5.



β-каротин



6. Ретинол

$$\lambda_{\text{макс}} = 217 + 5 \cdot 6 + 30 \cdot 3 = 337 \text{ нм};$$

β-каротин

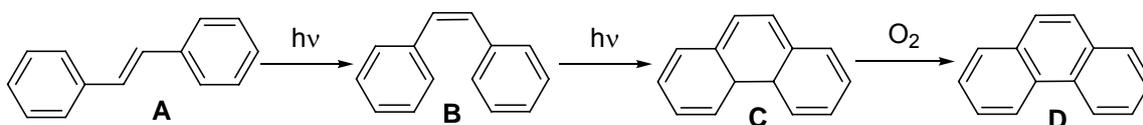
$$\lambda_{\text{макс}} = 217 + 5 \cdot 10 + 30 \cdot 9 = 537 \text{ нм};$$

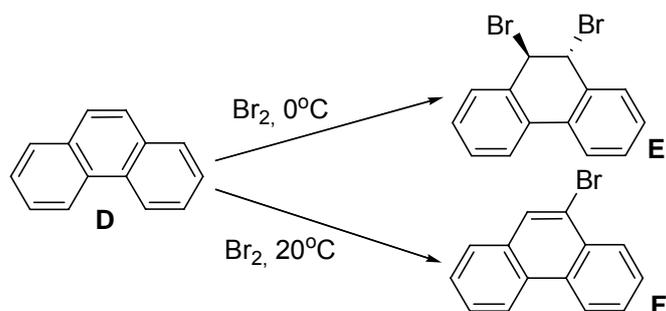
транс-2,4-диметилгексатриен-1,3,5 $\lambda_{\text{макс}} = 217 + 5 \cdot 2 + 30 \cdot 1 = 257 \text{ нм}$.

7. β-каротин $\lambda_{\text{макс}} = 537 \text{ нм}$ – фиолетово-красный.

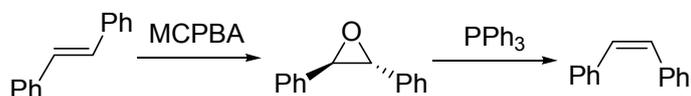
Задача 2 (авторы Тимковский И.И., Трушков И.В.)

1. Доля углерода в углеводороде **A** составляет 93.3%, молекулярная масса равна 180. Отсюда получаем, что молекула **A** содержит 14 атомов углерода ($180 \cdot 0.933 / 12 = 13.995$) и 12 атомов водорода ($180 \cdot 0.067 / 1 = 12.06$). Таким образом, молекулярная формула **A**: $C_{14}H_{12}$. При взаимодействии **D** с бромом в зависимости от температуры реакции образуются два продукта с сильно различающимся содержанием углерода. Можно предположить, что это вызвано тем, что один продукт содержит меньше брома, чем другой. В то же время **D** образуется из соединения с формулой $C_{14}H_{12}$ (**C** изомерен **A**) при стоянии на воздухе. Можно предположить, что это окисление, причем окисление не изменяет числа атомов углерода в молекуле. Тогда мы можем рассчитать молекулярную массу продуктов бромирования **E** и **F**, поскольку оба они должны содержать также 14 атомов углерода. $M_E = 12 \cdot 14 / 0.497 = 338$; $M_F = 12 \cdot 14 / 0.6537 = 257$. Полученные значения соответствуют молекулярным формулам $C_{14}H_{10}Br_2$ и $C_{14}H_9Br$. То есть продукт **E** образуется при присоединении Br_2 к $C_{14}H_{10}$ при охлаждении, но при комнатной температуре отщепляет HBr . Такое поведение характерно для ароматических углеводородов, содержащих не менее трех циклов. Действительно, формула $C_{14}H_{10}$ соответствует трициклическим ароматическим системам: антрацену и фенантрону. Последний может образоваться окислением на воздухе дигидрофенантрена, образующегося при фотоинициированной циклизации *цис*-стильбена, который, в свою очередь, является результатом фотоизомеризации более стабильного *транс*-стильбена.

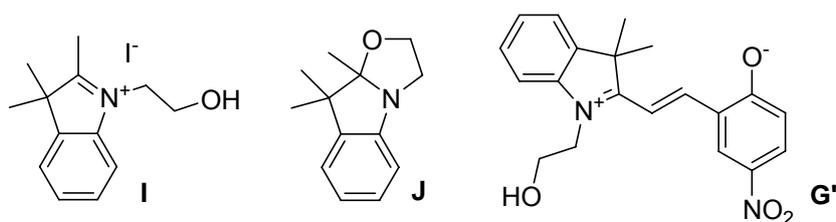




2. Для изомеризации алкенов используется последовательность эпоксидирование-дезоксигенирование. Первый процесс протекает под действием надкислот (например, *мета*-хлорпербензойной кислоты, MCPBA) с сохранением относительной конфигурации заместителей. При дезоксигенировании эпоксилов под действием фосфинов происходит изменение относительной конфигурации (*цис*- в *транс*-, *транс*- в *цис*-):

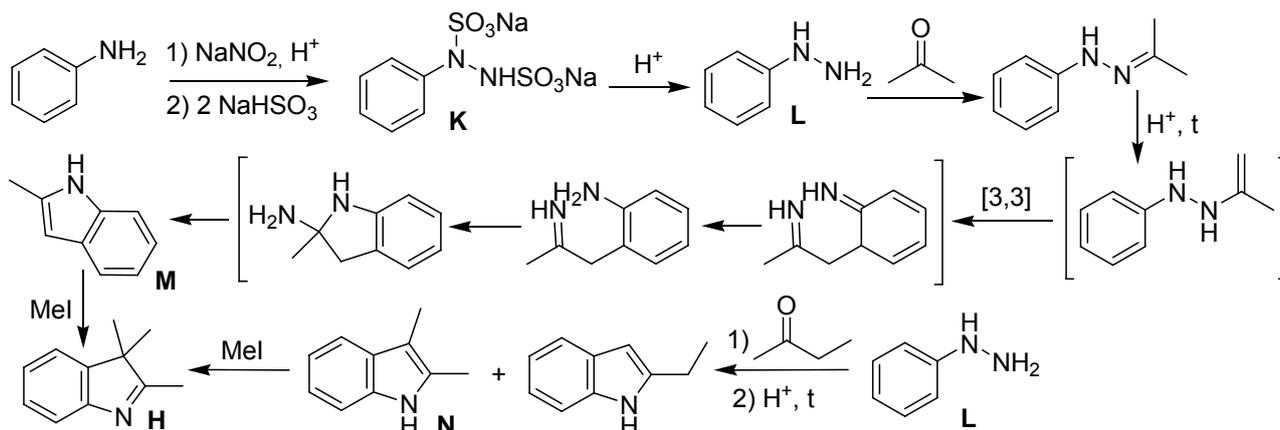


3. Первая стадия: простое алкилирование по атому азота. Вторая стадия включает депротонирование спирта и атаку алкокси-иона по атому углерода иммониевого иона. Образование **G'** протекает в результате раскрытия 6-членного цикла и *цис-транс* изомеризации двойной связи. В образующейся цвиттер-ионной структуре отрицательный заряд локализован на фенольном, а не на спиртовом атоме кислорода, поскольку фенолы имеют более высокую кислотность, чем спирты.



4. При взаимодействии анилина с подкисленным раствором нитрита натрия образуется соль диазония, которая присоединяет два эквивалента сульфита натрия с образованием продукта **K**, подкисление которого позволяет выделить фенилгидразин (или его соль). Реакция фенилгидразина с ацетоном в присутствии кислотного катализатора дает гидразон, который в условиях реакции изомеризуется в энгидразин. [3,3]-Сигматропная перегруппировка последнего и ароматизация аддукта дает 2-метилиндол **M**. Превращение арилгидразинов в индолы при взаимодействии с карбонильными соединениями называется *синтезом индолов по Фишеру*. Аналогичная реакция с метилэтилкетонам дает смесь 2,3-диметилиндола **M** и

2-этилиндола. Алкилирование избытком метилиодида как 2-метилиндола **M**, так и 2,3-диметилиндола **N** дает продукт **H**.

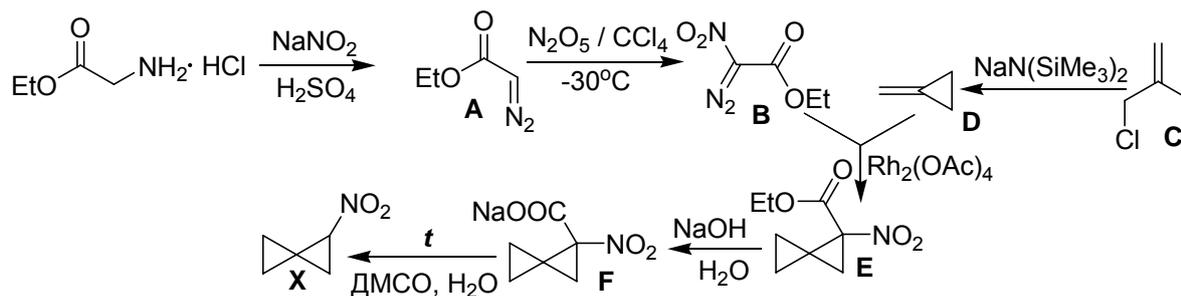


5. При превращении **L** в **N** наряду с целевым продуктом образуется 2-этилиндол. Напротив, образование **M** из **L** является однозначным процессом. Следовательно, превращение **L** в **H** через 2-метилиндол **M** является более предпочтительным процессом, чем путь, включающий образование 2,3-диметилиндола **N**.

Задача 3 (автор Иванова О.А.)

1. При взаимодействии гидрохлорида этилового эфира глицина с нитритом натрия и разбавленной серной кислотой образуется этиловый эфир диазоуксусной кислоты **A**, обработка которого N_2O_5 дает этиловый эфир нитродиазоуксусной кислоты **B**.

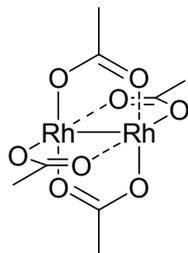
2-Метил-3-хлорпроп-1-ен **C** при обработке гексаметилдисилазидом натрия подвергается элиминированию с замыканием трехчленного цикла и образованием метиленциклопропана **D**. Взаимодействие нитродиазоуксусного эфира **B** с метиленциклопропаном **D** в условиях катализа тетраацетатом диродия приводит к образованию производного спиропентана **E**, сложноэфирную группу которого гидролизуют до кислотной действием спиртовой щелочи. В результате образуется соль **F**, которую подвергают декарбоксилированию при нагревании в водном диметилсульфоксиде. При этом образуется нитроспиропентан **X**.



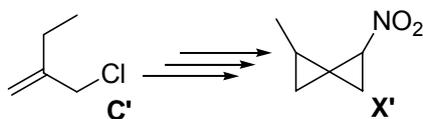
2. Взаимодействие вещества **B** с веществом **D** относится к типу реакций [1+2]-циклоприсоединения (реакция циклопропанирования).

3. 1-Нитроспиро[2.2]пентан.

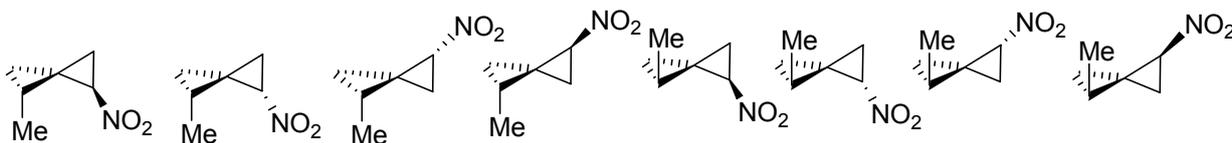
4.



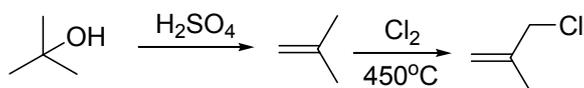
5.



Восемь изомеров:



6. Например:



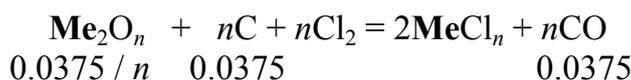
РАЗДЕЛ IV. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Розанцев Г.М.)

1. **A** – графит (черный, слоистый, проводит ток), тогда **B** – CO, а **F** – MeCl_n :

$$v_{\text{CO}} = \frac{0.8400}{22.4} = 0.0375 \text{ (моль)}. \text{ Дальнейший расчет будем вести исходя из количества}$$

молей газа, т.к. выделение твердой фазы было сопряжено с механическими потерями вещества:

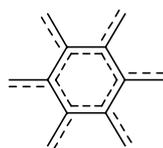


$$m_{\text{C}} = 0.0375 \cdot 12 = 0.4500 \text{ (г)}; \quad m_{\text{Me}_2\text{O}_n} = 2.3499 - 0.4500 = 1.8999 \text{ (г)}.$$

$$M_{\text{Me}_2\text{O}_n} = \frac{m}{v} = \frac{1.8999n}{0.0375} = 50.664n; \quad 50.664n = 2A_{\text{Me}} + 16n; \quad A_{\text{Me}} = 17.32n.$$

При $n = 3$, $A_{\text{Me}} = 51.96$ (г/моль). Тогда **Me** – Cr, оксид Cr_2O_3 , а **F** – CrCl_3 .

2.



3. $v_{\text{CrCl}_3} = \frac{3.8006}{158.36} = 0.024$ (моль) – практический;

$$v_{\text{CrCl}_3} = \frac{0.0375 \cdot 2}{3} = 0.025 \text{ (моль)} \text{ – теоретический без механических потерь.}$$

$$\text{Выход } \eta = \frac{0.024 \cdot 100}{0.025} = 96\%.$$

4. В составе **E**: $v_{\text{Cr}} : v_{\text{C}} : v_{\text{Cl}} : v_{\text{H}} : v_{\text{O}} : v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{21.56}{51.96} : \frac{19.90}{12.00} : \frac{4.90}{35.45} : \frac{4.97}{1.00} : \frac{48.67}{16.00} : \frac{22.41}{18.02} =$
 $= 0.415 : 1.66 : 0.138 : 4.97 : 3.04 : 1.24 = 3 : 12 : 1 : 36 : 22 : 9.$

С учетом 12 связей C–O и 18 атомов H, оставшихся после выделения $(\text{H}_2\text{O})_9$, имеем 6 анионов кислоты **G** $(\text{CH}_3\text{COO})_6$. Тогда формула **E** – $\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_9\text{Cl}$.

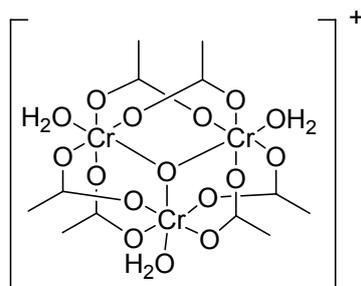
В случае **D** $v_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{19.92}{18.02} = 1.11$, тогда при том же $v_{\text{Cl}} = 0.138$ моль соотношение

$v_{\text{Cl}} : v_{\text{H}} = 1 : 8$. Тогда для сохранения элементного состава **D** – $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_8]\text{Cl}$.

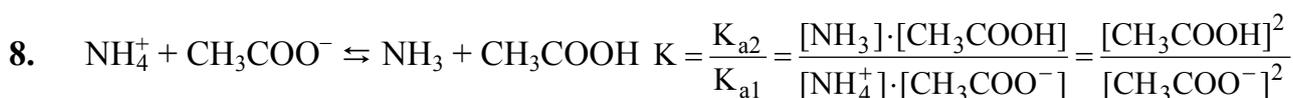
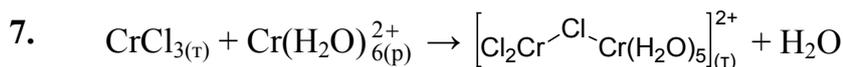
Таким образом: **G** – CH_3COOH ; **D** – $[\text{Cr}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; **E** – $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{CH}_3\text{COO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$;

(формулы **D** и **E** с учетом числа связей Cr–O (3),  (6) и Cr–OH₂ (3)).

5.



6. $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$ $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2^+$
фиолетовый светло-зеленый желто-зеленый



Из $K_{a1} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$, $\frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]^2}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]^2} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}^2}$. Тогда $\frac{K_{a2}}{K_{a1}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_{a1}^2}$; $[\text{H}^+]^2 = K_{a1} \cdot K_{a2}$

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} = \frac{-\lg(1.74 \cdot 10^{-5} \cdot 5.75 \cdot 10^{-10})}{2} = 7.00$$

Задача 2 (автор Серяков С.А.)

1. По условию, в составе А металл X находится в разных степенях окисления, и установить X по составу А сложно. Расчет по F и G более оправдан, так как последнее вещество газообразное, то в его составе следует ожидать целочисленной степени окисления металла. По условию F и G – бинарные, они являются фторидами искомого элемента, поскольку первый из них получается в результате обработки E фтороводородом, а второй при взаимодействии F со фтором. В таком случае пусть M – молярная масса X, тогда мы можем составить пропорцию:

$$\frac{1}{M+19n} = \frac{0.891}{M+19m},$$

где $n > m$. Преобразовав выражение, получим: $0.1223 \cdot M = 19 \cdot (n - 1.1223 \cdot m)$, т.е.

$M = 155.31 \cdot (n - 1.1223 \cdot m)$ г/моль. Заполним таблицу:

n, m	2	3	4	5	6
1	136.32 (Ba)	291.63	446.94	602.25	757.56
2	—	117.32 (In, Sn)	272.63	427.94	583.25
3	—	—	98.33 (Tc)	253.64	408.95
4	—	—	—	79.33 (Se)	234.64 (U)
5	—	—	—	—	60.34 (Ni, Co)

Окислительно-восстановительные переходы между фторидами в соответствующих степенях окисления элементов: Ba, In, Sn, Tc, Se либо не требуют

использования фтора, либо образующиеся продукты не являются газами. В случае Ni или Co степени окисления +5 и +6 недостижимы. Разумным является результат $X = {}^{235}\text{U}$. Приводим таблицу для расчета, в которой из 1 г **G** получается 0.892 г **F**.

n, m	2	3	4	5	6
1	137.93 (Ba, Ce)	294.86	451.79	608.72	765.65
2	—	118.92 (Sb, Sn)	275.85	432.78	589.71
3	—	—	99.92 (Tc, Ru)	256.85	413.78
4	—	—	—	80.91 (Se, Br)	237.84 (U)
5	—	—	—	—	61.91 (Co, Cu)

Замечания, сделанные выше, остаются в силе. Разумный вариант для этого случая $X = {}^{238}\text{U}$. Металл **X** – уран. **F** – UF_4 , **G** – UF_6 . Рассчитаем состав оксида **A**, с учетом того, что одна из степеней окисления +6 :

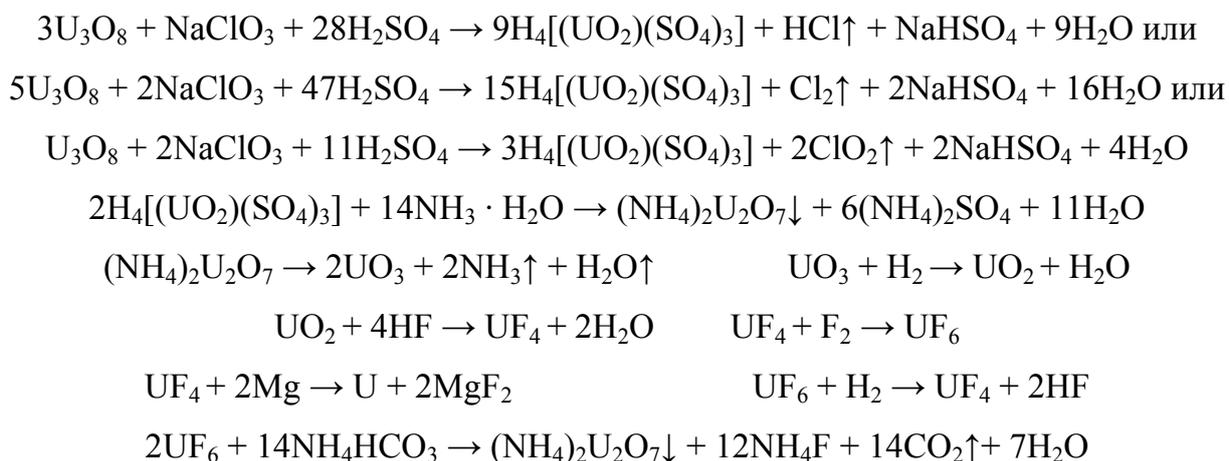
$$n(\text{U}) : n(\text{O}) = \frac{84.8\%}{238} : \frac{15.2\%}{16} = 0.3563 : 0.950 = 1 : 2.6663 \approx 3:8, \mathbf{A} - \text{U}_3\text{O}_8.$$

Для получения раствора индивидуального соединения **B** из **A** используется окислитель NaClO_3 , в то время как превращение **G** в **C** и **B** в **C** не сопровождается процессами восстановления или окисления, т.к. не используются окислители или восстановители (косвенным подтверждением тому служит одинаковая окраска **B** и **C**). Поскольку максимальная степень окисления урана по условию равна +6, можно сделать вывод, что степень окисления урана продукте **B** также +6. Качественный состав аниона кислоты **B** указывает на то, что заряд центрального иона в комплексном анионе компенсируется 3 ионами SO_4^{2-} , в таком случае катион должен состоять из 1 атома урана и двух атомов кислорода – это уранил-катион UO_2^{2+} . Для урана нехарактерно образование мостиковых катионов в водном растворе, поэтому рассмотрение ионов $\text{U}_x\text{O}_y^{2+}$ $x > 1$ следует исключить. **B** – $\text{H}_4[(\text{UO}_2)(\text{SO}_4)_3]$.

Судя по способу получения соли **C**, в её состав азот должен входить в виде NH_4^+ , ввиду отсутствия других катионов. Что выступает в качестве аниона в составе **C**? По всей видимости, анион имеет состав $\text{U}_p\text{O}_q^{(2q-6p)-}$; тогда по условию $p = 2q - 6p$. Откуда $7p = 2q$; простейшее решение будет $p = 2, q = 7$ и состав **C** – $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$.

Поскольку **D** бинарное, то это оксид. Термическое разложение $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7$ не сопровождается изменением степеней окисления элементов, судя по неизменно желтой окраске продукта реакции. **D** – UO_3 . Обработка **E** HF , приводящая к UF_4 , не требует использования окислителей или восстановителей, следовательно, **E** – UO_2 .

Уравнения реакций:

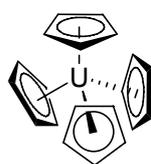


2. Для атомной энергетики представляет интерес изотоп ^{235}U , участвующий в цепной реакции деления ядер нейтронами: в ходе центрифугирования гексафторид урана обогащают более легким изотопом.

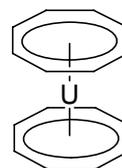
3. Комплексы не могут содержать лиганды разного типа, иначе не соблюдалась бы эквивалентность атомов углерода, следовательно, состав отвечает формуле UL_c (L – циклический лиганд в силу требования эквивалентности атомов углерода, c – натуральное число). Заряд лиганда L выведен исходя из требования ароматичности (т.е. число π -электронов = $4n + 2$, $n=0,1,2, \dots$).

	$\text{UC}_{20}\text{H}_{20}$		$\text{UC}_{16}\text{H}_{16}$	
	L	Степень окисления	L	Степень окисления
$c=1$	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}^{2-}$	+2	$\text{C}_{16}\text{H}_{16}^{2-}$	+2
$c=2$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ $\text{C}_{10}\text{H}_{10}^{4-}$	0 +8	$\text{C}_8\text{H}_8^{2-}$	+4
$c=3$	—	—	—	—
$c=4$	C_5H_5^-	+4	$\text{C}_4\text{H}_4^{2-}$	+8

Условиям задачи отвечают комплексы $\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$ и $\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$:



$\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_4$



$\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$

Задача 3 (автор Путляев В.И.)

1. а) Очевидно, что \mathbf{D} – это гидроксид $\text{Э}(\text{OH})_n$. Его разложение описывается реакцией $\text{Э}(\text{OH})_n \rightarrow \text{ЭO}_{n/2} + n/2\text{H}_2\text{O}\uparrow$. Пусть разлагается 1 г гидроксида, тогда исходя из равенства числа молей гидроксида и оксида имеем $\frac{1}{M_3 + 17n} = \frac{1 - \omega}{M_3 + 8n}$, где $\omega = 0.2527$, доля потерянной массы при прокаливании. После преобразования имеем

$M_3 = 9n / \omega - 17n$. Переберем возможные варианты $n = 1 - 6$ (хотя степень окисления более 3 будет означать кислотный гидроксид, что не соответствует условию задачи):

n	1	2	3	4	5	6
M_3	18.62	37.23	55.85 ($M_{Fe}=55.845$)	74.46	93.075 ($M_{Nb}=92.906$)	111.69

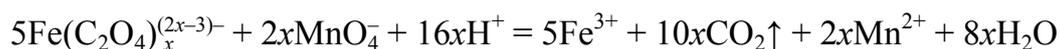
Очевидно, что подходит вариант $n = 3$ (Fe), т.е. **D** = Fe(OH)₃

б) При определении природы кислоты **B** следует отметить, что при охлаждении до нормальных условий масса газов уменьшилась за счет конденсации воды. То, что воды много (почти половина по массе) говорит о том, что это кристаллогидрат. Из описания дикарбоновой кислоты (восстановитель, разлагается на три газа – H₂O, CO₂ и CO) следует, что это – щавелевая кислота. Расчет показывает, что речь идет о дигидрате щавелевой кислоты – кристаллическом веществе. **B** – H₂C₂O₄ · 2H₂O.



Так как при разложении добавляется четвертый газ – аммиак, то соль этой кислоты аммонийная. $(NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow 2NH_3 \uparrow + H_2O \uparrow + CO \uparrow + CO_2 \uparrow$

Итак, **C** = (NH₄)₂C₂O₄ (если быть более точным, то это должен быть моногидрат). Исходя из вышеизложенного, комплексная соль **A** – это оксалатоферрат (III) аммония. При подборе состава соли исходя из числа молей оксалат-ионов, следует рассматривать только ди- и триоксалатоферраты, т.к. оксалат довольно объемный анион с дентатностью = 2. Таким образом, формулу **A** можно записать как



$$\frac{0.056 \cdot 0.1}{2x} = \frac{1.997}{5M} \quad M = 142.64x = 124.12x + 18.02z + 1.7; \quad z = 1.03x - 0.09$$

Вариант (1): $x = 2, z = 1.97 \approx 2, (NH_4)[Fe(C_2O_4)_2] \cdot 2H_2O$;

Вариант (2): $x = 3, z = 3.0, (NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$.

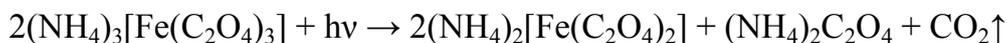
Приведенным в условии цифрам (в частности, превращениям, описанным в п.2 задачи) удовлетворяет вариант (2) – тригидрат триоксалатоферрата(III) аммония (более строго, в соответствии с номенклатурой ИЮПАК, тригидрат *трис-*(оксалато)феррата (III) аммония).



Реакция синтеза **A**:



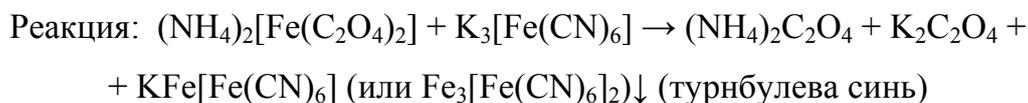
2. Собственно, все дальнейшее описание – констатация факта, что в *процессе фотохимической реакции* образуется восстановитель, который, в частности, может восстановить золото из солей. Единственно возможный вариант – Fe^{+2} , при этом оксалат-ион окисляется до CO_2 , и по условию двухвалентное железо остается в оксалатном комплексе (его состав можно рассчитать исходя из данных условия), т.е.



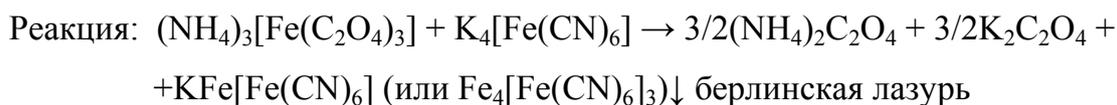
3. Итак, в засвеченных областях снимка присутствует оксалатный комплекс Fe(II), в области тени – комплекс Fe(III). Для негатива нужен реагент на Fe(II), для позитива – на Fe(III). Исходя из названий процесса можно предположить, что проявитель должен давать *синий* тон (отсюда и название процесса *blue print*, *синекопия*, *синька*, *синить*) и относиться к *цианидным* соединениям. Несомненно – это ферроцианиды, т.е. красная и желтая кровяные соли.

Название *цианотип* (суанотуре) указывает скорее на голубую окраску отпечатка, чем на использование цианида, поскольку *суан* (от греч. *κυανός*) – принятое с 1889 г. обозначение зелено-голубого цвета. Название цианиды происходит от способности этих соединений давать окрашенные в синий цвет краски (берлинская лазурь, турнбулева синь).

Негатив Проявитель: $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

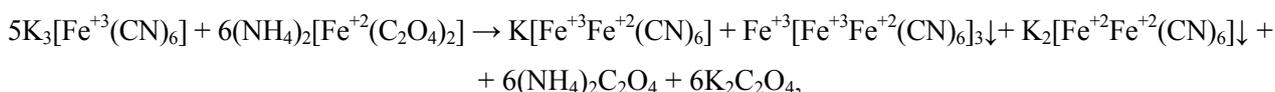


Позитив Проявитель: $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

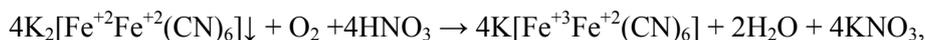


В классическом цианотип-процессе используется негативный вариант (т.е. рисунок выглядит как белые линии на синем фоне).

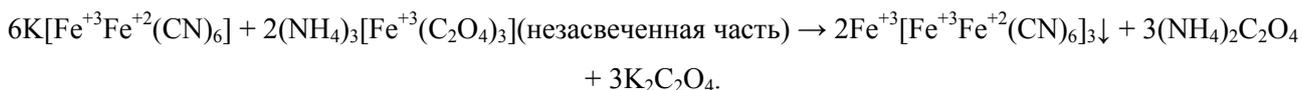
На самом деле протекающие процессы несколько сложнее. Это связано с разнообразием ферроцианидов. Можно выделить три основных продукта реакции проявления: две формы турнбулевой сини – растворимую прусскую синюю $\text{K}[\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$ и плохо растворимую берлинскую синюю $\text{Fe}^{+3}[\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]_3$, а также нерастворимую прусскую белую $\text{K}_2[\text{Fe}^{+2}\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]$ причем первая – результат обменной реакции, а две последующих – окислительно-восстановительной.



При промывании снимка прусская синяя и значительная часть берлинской синей уходят в раствор, и снимок бледнеет. При дальнейшей обработке разбавленной кислотой на воздухе происходит «возврат» изображения:

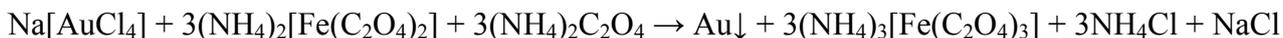


а затем его фиксация и «проработка» полутонов:

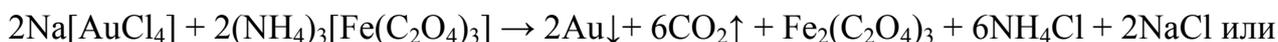


«Позитивный» вариант процесса – умозрительен. При взаимодействии $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ с комплексом Fe(II) образуется прусская белая, которая на воздухе затем окислится до прусской синей.

4. Основная реакция:



Конкурирующая реакция (любая из реакций восстановления хлораурата до золота оксалат-ионом):



Требования к проявителю:

- 1) должен реагировать с $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$ и восстанавливаться до металлического золота,
- 2) не должен реагировать с $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$;

т.е. ответ: не должен реагировать с солью **A**, а только с продуктом ее засвечивания.

5.



Эпиграф. Действительно ли золото необходимо для фото процесса? Да! Обработка солями золота обычных фотоснимков, предназначенных для архивного хранения, приводит к замене серебра на золото и, следовательно, к долговечности фотографии. Остается лишь согласиться с эпиграфом задачи.

РАЗДЕЛ V. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (авторы Швед Е.Н., Розанцев Г.М.)

1. Для механизма А: $W = k_1 \cdot C_{\text{Ti}^{*3+}} \cdot C_{\text{Ti}^+} = k_{\text{экс}} \cdot C_{\text{Ti}^{*3+}} \cdot C_{\text{Ti}^+}$;

Для механизма В: $W = k_2 \cdot C_{\text{Ti}^{*2+}} \cdot C_{\text{Ti}^{2+}}$.

Для стационарного приближения:

$$\frac{d(C_{\text{Ti}^{*2+}} \cdot C_{\text{Ti}^{2+}})}{dt} = 0; \quad k_1 \cdot C_{\text{Ti}^{*3+}} \cdot C_{\text{Ti}^+} = k_{-1} \cdot C_{\text{Ti}^{*2+}} \cdot C_{\text{Ti}^{2+}} + k_2 \cdot C_{\text{Ti}^{*2+}} \cdot C_{\text{Ti}^{2+}};$$

$$C_{\text{Ti}^{*2+}} \cdot C_{\text{Ti}^{2+}} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} C_{\text{Ti}^{*3+}} \cdot C_{\text{Ti}^+}; \quad W = \frac{k_2 \cdot k_1}{k_{-1} + k_2} C_{\text{Ti}^{*3+}} \cdot C_{\text{Ti}^+} = k_{\text{эксп}} \cdot C_{\text{Ti}^{*3+}} \cdot C_{\text{Ti}^+}.$$

2. По кинетическому уравнению подходят оба механизма, но по $k_{\text{эксп}} \sim 10^{-5}$ л/(моль·с) механизм В не подходит, т.к. для него $k_{\text{эксп}}$ была бы $\sim 10^{-2}$ л/(моль·с). Скорее всего, Ti^{2+} очень лабилен и быстро реагирует как с окислителями, так и с восстановителями.

$$3. \quad \alpha_{\text{Ti}^{3+}} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{[\text{OH}^-]^3 + K_1 \cdot [\text{OH}^-]^2 + K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{OH}^-] + K_1 \cdot K_2 \cdot K_3} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot K_3}{B};$$

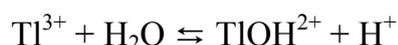
$$\alpha_{\text{TiOH}^{2+}} = \frac{K_1 \cdot K_2 \cdot [\text{OH}^-]}{B}; \quad \alpha_{\text{Ti(OH)}_2^+} = \frac{K_1 \cdot [\text{OH}^-]^2}{B};$$

$$\alpha_{\text{Ti(OH)}_3} = \frac{[\text{OH}^-]^3}{B}.$$

4.

$[\text{H}^+]$	10	5.0	1.0	0.50	0.10
pH	-1.00	-0.70	0	0.30	1.00
$\alpha_{\text{Ti}^{3+}}$	0.994	0.989	0.945	0.893	0.584
	$5.72 \cdot 10^{-3}$	$1.14 \cdot 10^{-2}$	$5.43 \cdot 10^{-2}$	0.103	0.336
	$1.19 \cdot 10^{-5}$	$4.74 \cdot 10^{-5}$	$1.13 \cdot 10^{-3}$	$4.25 \cdot 10^{-3}$	0.070
	$1.80 \cdot 10^{-8}$	$1.43 \cdot 10^{-7}$	$1.71 \cdot 10^{-7}$	$1.30 \cdot 10^{-4}$	0.0106

5. Ti^{3+} и Ti(OH)^{2+} (остальными можно пренебречь);



6. Надо решать систему из трех уравнений. Например:

Отсюда $K_a = 5.76 \cdot 10^{-2}$; $k_1 = 7.40 \cdot 10^{-5}$ и $k_2 = 8.27 \cdot 10^{-5}$.

Кроме того,

При pH = 0.42 $[\text{H}^+] = 0.38$ моль/л.

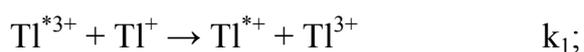
Тогда

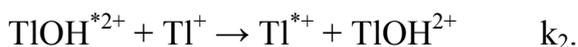
л/(моль·с).

$$W = 7.51 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-4} \cdot 10^{-4} = 7.51 \cdot 10^{-13} \text{ моль/(л·с)}.$$

7. $\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{TiOH}^{2+} + \text{H}^+ \quad K_a.$

Механизм через Ti^{3+} и TiOH^{2+} :





8.

Если пренебречь другими ионами Tl(III):

и

Тогда

9. E^0 несильно отличается от нуля, т.к. изотопным эффектом у тяжелых атомов можно пренебречь.



Задача 2 (автор Жиентаев Т.М.)

1. Рассчитаем, сколько молекул липида находится в одной липосоме, для этого разделим удвоенную площадь поверхности липосомы ($r_1 = 200$ нм) на площадь одной липидной головки ($r_2 = a / 2 = 0.4$ нм):

. Найдём, какова масса одной

липосомы: $\frac{2 \cdot 10^6}{N_A} \cdot M = 2.59 \cdot 10^{-12}$ мг. Число липосом равно: $= 3.9 \cdot 10^{11}$.

2. Для расчёта включённого объёма рассчитаем объём воды в одной липосоме и умножим эту величину на число липосом:

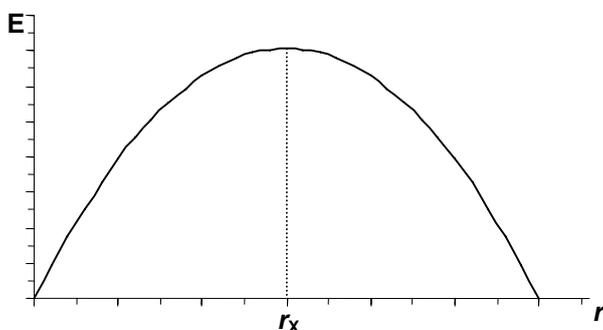
. Переведём

один мл в кубические нанометры: $1 \text{ мл} = 10^{-6} \text{ м}^3 = 10^{-6} \cdot 10^{27} \text{ нм}^3 = 10^{21} \text{ нм}^3$. Доля воды,

заклучённая в липосомах: $\frac{1.3 \cdot 10^{19}}{10^{21}} \cdot 100\% = 1.3\%$.

3. Для цилиндра $S_{\text{БОК}} = 2\pi \cdot r \cdot h = 2\pi \cdot r \cdot 2b$, $S_{\text{ОСН}} = 2\pi \cdot r^2$. Зависимость имеет вид:

Зависимость квадратичная, график функции – парабола, при этом $E(0) = 0$:



4. Критический радиус можно рассчитать, продифференцировав выражение для $E(r)$ и приравняв его к нулю (нахождение максимума функции):

Откуда, $r_X = b \cdot \sigma_{\text{БОК}} / \sigma_{\text{ОСН}} = 30 \text{ нм}$.

5. Для квадратной поры:

Для треугольной поры:

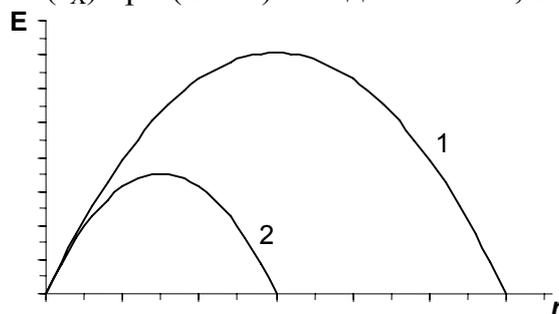
6. Дифференцирование выражений $E(r_1)$ и $E(r_2)$ и приравнивание их к нулю (нахождение максимумов функций) даёт для квадратной поры $r_X = b \cdot \sigma_{\text{БОК}} / \sigma_{\text{ОСН}}$, для треугольной поры $r_X = \sqrt{3} \cdot b \cdot \sigma_{\text{БОК}} / \sigma_{\text{ОСН}}$. Таким образом, $r : r_1 : r_2 = 1 : 1 : \sqrt{3}$.

7. При разности потенциалов $U = 0$ имеем зависимость, приведённую в ответе на вопрос 3. При разности потенциалов $U \neq 0$ необходимо оценить r_X и $E(r_X)$. Критический радиус (рассмотрим цилиндрическую пору) в этом случае будет равен $r_X = (b \cdot \sigma_{\text{БОК}}) / (\sigma_{\text{ОСН}} + CU^2 / 2)$, то есть $r_X(U \neq 0) < r_X(U = 0)$.

Энергия образования поры при $r = r_X$ в случае $U = 0$:

Энергия образования поры при $r = r_X$ в случае $U \neq 0$:

То есть $E(r_X)$ при $U \neq 0 < E(r_X)$ при $(U = 0)$. Следовательно, зависимости имеют вид:



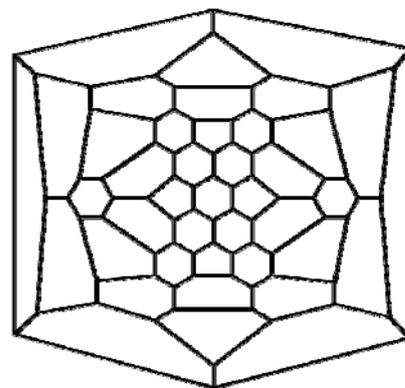
Кривая 1 соответствует случаю $U = 0$, кривая 2 — $U \neq 0$.

Задача 3 (авторы Борщевский А.Я., Иоффе И.Н.)

1. Поскольку каждый атом углерода, находясь в sp^2 -гибридном состоянии, связан с тремя другими, число вершин, то есть число атомов углерода (N), составляет $N = V = \frac{1}{3}(5n_5 + 6n_6)$, где n_5 и n_6 – искомое число пяти- и шестичленных циклов, то есть граней, а число ребер (связей) – $P = \frac{3}{2}V = \frac{1}{2}(5n_5 + 6n_6)$. Подстановка V , N и P в вышеприведенное соотношение дает $n_5 = 12$ и не налагает никаких условий на n_6 . Таким образом, число пятичленных циклов всегда 12, а число шестичленных циклов можно определить из соотношения между числом атомов углерода и числом циклов. Оно составит $n_6 = \frac{1}{6}(3N - 5n_5) = N/2 - 10$. Для C_{60} получится 20 шестичленных циклов, для C_{70} – 25.

2. В молекуле, отвечающей данному правилу, всякий пятичленный цикл должен быть окружен пятью шестичленными, тогда как шестичленный цикл может соседствовать лишь с тремя пятичленными циклами, чередующимися с шестичленными. Отсюда число шестичленных циклов составит $n_6 = 5/3n_5 = 20$. Нетрудно заметить, что мы имеем здесь описание C_{60} .

3. В этом случае всякий шестичленный цикл может соседствовать лишь с двумя пятичленными, расположенными с противоположных от него сторон. Отсюда $n_6 = 5/2n_5 = 30$, и $N = 2(n_6 + 10) = 80$. Построением можно непосредственно получить диаграмму Шлегеля соответствующего изомера C_{80} , обладающего, как и C_{60} , икосаэдрической симметрией (см. рисунок).



4. Поскольку в каждой вершине встречаются восемь кубов, но всякая грань, включающая данную вершину, принадлежит двум кубам, число различных граней, встречающихся в каждой вершине, составляет $8 \cdot 3/2 = 12$. Это и будет координационным числом, так как в центре каждой из граней будет расположена молекула, ближайшая к расположенной в вершине.

Ближайшей к молекуле с центром в вершине куба, будет являться молекула, центр которой находится в середине грани куба, содержащей данную вершину, причем расстояние между центрами этих молекул равно $a/\sqrt{2}$, где a – параметр ячейки (ребро куба). Свободное вращение молекул означает, что сферы, описываемые

крайними точками их ван-дер-ваальсовых поверхностей, будут лишь касаться, то есть расстояние между их центрами составит $2(3.57 + 1.5) = 10.14 \text{ \AA}$. Отсюда можно оценить $a = 14.34 \text{ \AA} = 14.34 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ (на самом деле при комнатной температуре эта величина несколько меньше).

В ГЦК-упаковке на одну кубическую ячейку приходится $8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$ молекулы C_{60} , поскольку каждая из 8 молекул в вершинах куба принадлежит 8 встречающимся в данной вершине кубам, а каждая из 6 молекул в центрах граней – двум смежным кубам. Суммарная масса этих молекул составит $4 \cdot 720.66 \text{ г/моль} / N_A = 4.79 \cdot 10^{-21} \text{ г}$. Отнеся ее к объему куба, получим 1.6 г/см^3 (в действительности – 1.7 г/см^3).

5. Очевидно, что октаэдрические пустоты, то есть пустоты, расположенные внутри октаэдров из молекул C_{60} , находятся с тех сторон от молекулы, с которых координационный полиэдр имеет квадратные грани. Эти грани пересекают октаэдрические пустоты пополам; со стороны же треугольных граней мы имеем, очевидно, тетраэдрические пустоты. Таким образом, не только пустоты находятся в октаэдрическом окружении молекул C_{60} , но и молекулы C_{60} в октаэдрическом окружении пустот, что означает совпадение числа октаэдрических пустот и числа молекул фуллерена. Следовательно, данное соединение – CsC_{60} .

Удвоенный радиус вращающейся молекулы C_{60} (10.14 \AA) в сумме с удвоенным ионным радиусом цезия (3.34 \AA) будет довольно близок к параметру ячейки (оценен выше как 14.34 \AA , экспериментально – 14.1 \AA), то есть расстоянию между центрами молекул, лежащих в противоположных вершинах октаэдра. Заполнение пустот атомами цезия приводит, таким образом, к ионному кристаллу со структурным типом NaCl.

Энергия кулоновского взаимодействия в решетке составит $ANe^2 / 4\pi\epsilon_0R$, где A – константа Маделунга, N – число ионных пар в кристалле, R – расстояние между ближайшими противоположными ионами. Это расстояние составит 7.17 \AA – половину параметра решетки. Отсюда получим величину $338.6 \text{ кДж/моль } CsC_{60}$.