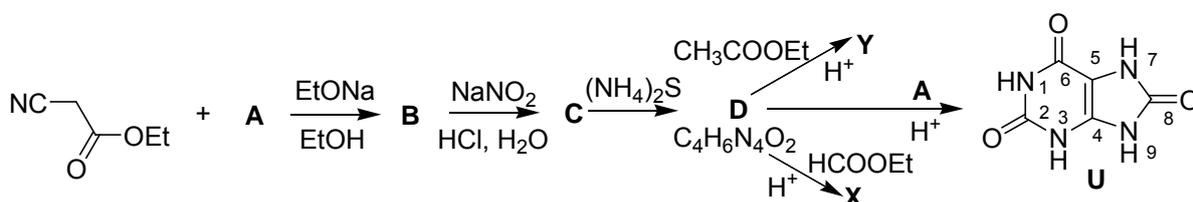


РАЗДЕЛ I. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

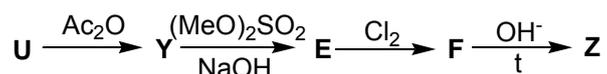
Кофеин – алкалоид ряда пурина, оказывающий возбуждающее действие на нервную и сердечнососудистую системы. Его выделяют из кофе и чая, а также производят из мочевиной кислоты **U**, для получения которой было предложено несколько методов. Наиболее популярным из них стал метод Траубе, в котором **U** получают из циануксусного эфира через образование моноциклических соединений **B – D**, причем из **D** получают как мочевую кислоту (гидроксиксантин), так и другие производные пурина – ксантин **X** и 8-метилксантин **Y**.



Соединение **A** имеет особое значение в истории органической химии, является крупнотоннажным продуктом химической промышленности, используется в качестве пищевой добавки. **A** имеет лишь один сигнал как в спектре ЯМР ^1H , так и в спектре ЯМР ^{13}C . Массовая доля углерода в **A** равна 20.0%.

1. Напишите структуры соединений **A – D**, **X**, **Y**.

В промышленности синтез кофеина **Z** из мочевиной кислоты **U** осуществляют в соответствии со следующей синтетической последовательностью:



Массовые доли углерода в **E**, **F** и **Z** равны, соответственно, 51.9, 34.7 и 49.5 %. Спектр ЯМР ^1H соединения **F** содержит три сигнала равной интенсивности.

2. Напишите структуры соединений **E**, **F** и **Z**.

Другой промышленный синтез кофеина **Z** заключается в метилировании ксантина **X**, протекающем через промежуточное образование теобромина **T**:

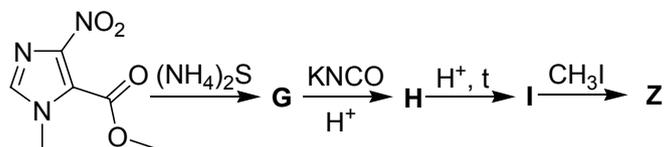


Теобромин является одним из трех основных метаболитов кофеина наряду с изомерными ему теофиллином (**T'**) и параксантином (**P**). В спектре ЯМР ^1H соединений **P**, **T** и **T'** наблюдаются следующие наборы сигналов: **P** 3.15 (с), 3.84 (д), 7.90 (к), 11.82 (с) м.д.; **T** 3.34 (с), 3.83 (д), 7.97 (к), 11.10 (с) м.д.; **T'** 3.25 (с), 3.44 (с), 8.01 (д), 13.50 (д) м.д. При обработке триметилхлорсиланом в присутствии основания

теобромин даёт два, параксантин – одно, а теофиллин не даёт *O*-триметилсилильных производных.

3. Напишите структурные формулы соединений **P**, **T** и **T'**.

Среди других методов получения кофеина можно выделить способ, основанный на использовании метил 1-метил-4-нитро-имидазол-5-карбоксилата:



4. Напишите структурные формулы соединений **G**, **H** и **I**.

Задача 2

История парфюмерии насчитывает более 3500 лет: это возраст рецептов благовоний, описанных на папирусах древнего Египта. Но то, что “виновниками” приятных запахов являются в основном терпены – вещества формулы $(C_5H_8)_n$ – и их производные (терпеноиды) химики узнали лишь в 20 веке. Структура терпенов подчиняется общему правилу, сформулированному лауреатом Нобелевской премии Л. Ружичкой: терпены можно рассматривать как олигомеры изопрена, образующиеся при взаимодействии по типу “голова к хвосту”. Терпены, образованные двумя фрагментами изопрена, называют монотерпенами, тремя – сесквитерпенами, четырьмя – дитерпенами. Терпены бывают ациклическими и циклическими. Так, во многих душистых маслах содержится ациклический монотерпен мирцена. При нагревании мирцена с подкисленным раствором перманганата калия образуются янтарная (бутандиовая) кислота, ацетон и CO_2 , а при озонировании с последующей обработкой озонида трифенилфосфином выделяются формальдегид, ацетон и малоустойчивое соединение **A**, содержащее 52.63% C и 5.26% H (по массе).

1. Определите структуру соединения **A** и мирцена **M**.

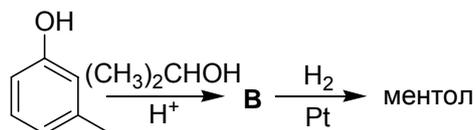
Терпеноиды гераниол и нерол, являющиеся геометрическими изомерами, можно рассматривать как продукты гидратации мирцена. Эти спирты являются интермедиатами в биосинтезе большинства терпенов и терпеноидов. Например, нерол выступает в качестве ближайшего предшественника в синтезе циклического монотерпена лимонена, который также можно получить в качестве одного из продуктов при димеризации изопрена по реакции Дильса-Альдера.

2. Напишите структурные формулы гераниола, нерола, лимонена.

Важными бициклическими терпенами являются пинены, выделяемые из хвойных деревьев. Пинены, содержащие четырехчленный цикл, можно получить из лимонена в результате кислотнo-катализируемой изомеризации, протекающей по схеме «протонирование – электрофильная атака – депротонирование». В природе из оптически активного лимонена образуется два оптически активных пинена (α и β).

3. Напишите структурные формулы α -пинена и β -пинена, если известно, что при озонировании β -пинена с последующей обработкой цинком и уксусной кислотой образуются оптически активный кетон и формальдегид.

В качестве основного продукта при гидрировании лимонена образуется *n*-ментан. В природе весьма распространено его гидроксипроизводное: (–)-ментол. Это соединение вносит основной вклад в запах и вкус мяты. В промышленности рацемический ментол получают по схеме.

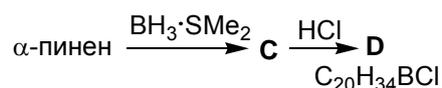


Наряду с ментолом в этом процессе с небольшим выходом образуются другие, менее стабильные, диастереомеры, которые легко удаляются при очистке ментола.

4. Укажите, сколько диастереомерных продуктов образуется при гидрировании **B**.

5. Приведите структурные формулы соединения **B** и ментола.

(–)-Ментол можно получить восстановлением соответствующего кетона с помощью хирального реагента **D**, синтезируемого из хирального α -пинена:



6. Напишите структурные формулы **C** и **D**, указав их относительную конфигурацию.

Ментол используют не только из-за его приятного аромата и охлаждающего вкуса, но и как сосудорасширяющее средство. Препарат валидол – раствор ментола в сложном эфире **Y** с мольной долей ментола $\chi_{\text{M}} = 33.9\%$. Известно, что $M(\mathbf{Y}) : M(\text{ментола}) = 1.54$. После полного гидролиза аликвоты валидола и удаления непрореагировавшей воды $\chi'_{\text{M}} = 60.2\%$. ЯМР ^1H спектр образовавшейся при гидролизе кислоты содержит 4 сигнала: синглет, два дублета и мультиплет.

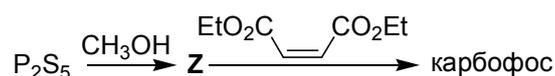
7. Определите молекулярную и структурную формулы **Y**. Ответ подтвердите расчетами.

Задача 3

Один из инсектицидов – дихлофос **X** получают по так называемой реакции Перкова взаимодействием триметилфосфита и трихлоруксусного альдегида. Данные элементного анализа показывают, что молекула дихлофоса содержит 21.7% С, 3.2% Н, 32.1% Cl, 14.0% Р. При кислотном гидролизе в мягких условиях дихлофос превращается в смесь фосфорной кислоты, метанола и соединения **Y**, содержащего 62.8% хлора.

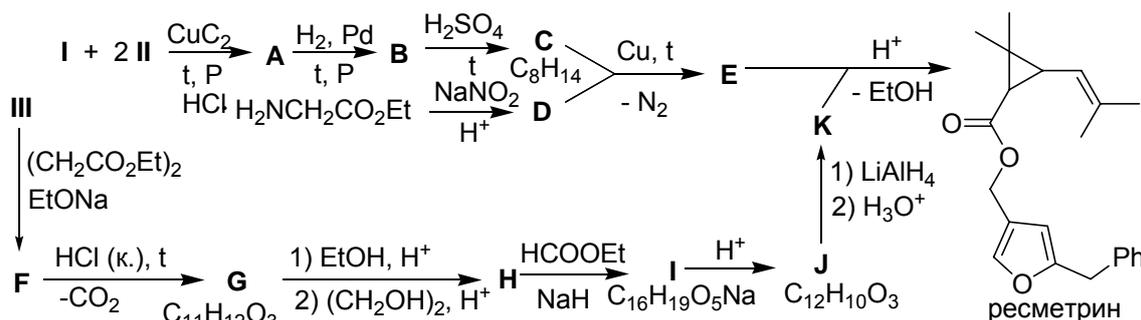
1. Напишите структурные формулы дихлофоса и соединения **Y**.

Другой инсектицид – карбофос получают следующим образом:



2. Напишите структурные формулы карбофоса (9.4% Р) и соединения **Z**, учитывая, что **Z** содержит 15.2% С, 4.5% Н, 19.6% Р и 40.5% S.

Однако было найдено, что метаболиты фосфорорганических инсектицидов могут быть токсичны для теплокровных животных. Поэтому в последнее время они вытесняются производными хризантемовой кислоты - пиретроидами. Схема синтеза и строение одного из таких соединений приведены ниже.



3. Расшифруйте приведенную схему и напишите структурные формулы соединений **I – III** и **A – K**, учитывая, что последняя стадия представляет собой реакцию переэтерификации, а для соединений **I – III** известны следующие характеристики:

Соед-е	$\omega_C, \%$	$\omega_H, \%$	$\omega_O, \%$	$\omega_N, \%$	ЯМР 1H : δ (мультиплетность, интенсивность)
I	92.3	7.7			один синглет
II	62.1	10.3	27.6		один синглет
III	82.1	6.0		11.9	3.6 (синглет, 2H), 7.2–7.4 (сложный мультиплет, 5H)

Известно, что инсектицидную активность проявляют только (1*R*)-производные хризантемовой кислоты.

4. Нарисуйте проявляющий инсектицидную активность ресметрин с *транс*-расположением заместителей.

РАЗДЕЛ II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Аммофос, представляющий собой смесь дигидрофосфата и гидрофосфата аммония, широко используется в качестве удобрения, содержащего азот и фосфор. Состав сухого аммофоса можно выразить следующим образом: $a(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot b\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, где a – мольная доля гидрофосфата ($0 < a < 1$), а b – мольная доля дигидрофосфата ($0 < b < 1$).

1. На участок площадью 100 м^2 вносится 4.5 кг этого удобрения. Какой состав должен иметь аммофос, чтобы массы фосфора и азота, внесенные на 1 м^2 , не превышали 11.2 г и 8.4 г , соответственно?

2. Значение pH раствора, полученного растворением навески аммофоса в 1.00 л воды, составляет 6.14 . Определите состав аммофоса (мольные доли компонентов). Считайте, что раствор находится в плотно закрытой колбе, т.е. аммиак не выделяется.

3. При давлении аммиака 1 атм в 100 г воды растворяется 40.9 г этого газа ($\rho_{\text{р-ра}} = 0.76 \text{ г/мл}$). Из этих данных определите:

а. pH насыщенного водного раствора NH_3 при $p(\text{NH}_3) = 1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$ (изменением ионной силы раствора можно пренебречь),

б. константу равновесия реакции $\text{NH}_{3(\text{р-р})} \rightleftharpoons \text{NH}_{3(\text{г})}$.

4. Предельно допустимая концентрация аммиака в воздухе составляет 0.0200 мг/л . Лаборант растворил 20.0 г аммофоса состава $0.50(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \cdot 0.50\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ в 1.00 л воды и оставил открытый сосуд в закрытой лаборатории размером $8 \text{ м} \cdot 5 \text{ м} \cdot 2.5 \text{ м}$ при 25°C . Спустя некоторое время pH раствора уменьшился до 4.60 . Была ли достигнута предельно допустимая концентрация аммиака в помещении? Возможным влиянием CO_2 пренебречь. Предварительно рассчитайте равновесные концентрации фосфорной кислоты и ортофосфат-ионов, а также равновесную концентрацию аммиака и ионов аммония в растворе.

$$K_{a1}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 7.52 \cdot 10^{-3}, K_{a2}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6.31 \cdot 10^{-8}, K_{a3}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 1.26 \cdot 10^{-12},$$

$$K_a(\text{NH}_4^+) = 6.31 \cdot 10^{-10}, K_w = 1.00 \cdot 10^{-14}.$$

Задача 2

О химии для чайников...

Для решения этой задачи Вам могут понадобиться следующие произведения растворимости и константы кислотности:

$$K_S(\text{CaCO}_3) = 4.8 \cdot 10^{-9}, K_S(\text{MgCO}_3) = 1.0 \cdot 10^{-5}, K_S(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 4.0 \cdot 10^{-5},$$

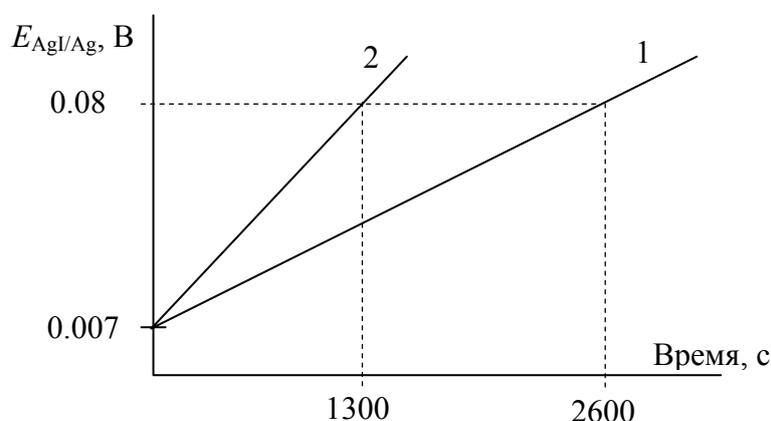
$$K_S(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 1.8 \cdot 10^{-11}, K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.5 \cdot 10^{-7}, K_{a2}(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.8 \cdot 10^{-11}, K_w = 1.0 \cdot 10^{-14}.$$

1. Жесткость водопроводной воды в городе N определяли комплексонометрически, связывая ионы кальция и магния этилендиаминтетраацетатом (ЭДТА). На титрование образца воды объемом 50.00 мл израсходовали 15.00 мл 0.0200 М раствора ЭДТА. К такой же аликвоте воды добавили избыток 0.01 М NaOH и оттитровали смесь, израсходовав 10.00 мл такого же раствора ЭДТА. Напишите уравнение реакции, протекающей при добавлении к воде NaOH и подтвердите её расчетами. Установите концентрации ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} в водопроводной воде.
2. Вычислите, какая масса осадка образуется в чайнике после кипячения и последующего охлаждения такой воды, если конечное значение pH равно 6.7, а объем составляет 1 л? Какие из перечисленных в начале задачи соединений образуют этот осадок (считайте, что в воде присутствуют только кальций, магний и все формы угольной кислоты; равновесием с атмосферой пренебречь)?
3. Сколько осадка накопится за год при кипячении 1 л воды в чайнике 3 раза в день?
4. Юный химик Вася решил помочь маме и налил уксуса в чайник. Зашипело! Когда шипеть перестало, Вася заглянул внутрь и увидел, что в чайнике осталось немного накипи. Индикаторная бумажка показала, что pH в точности нейтральный. "Прикольно!", – подумал Вася и полез в справочник – найти константы (см. выше) и, главное, равновесное с воздухом количество углекислого газа в воде, которое оказалась равным $1.3 \cdot 10^{-5}$ М. "О, теперь я узнаю, сколько накипи мне удалось растворить!", – обрадовался наш герой, и уселся за расчеты. – "Буду считать, что она состояла только из карбоната кальция". Какой ответ у него получился, если объем раствора в чайнике в конце операции был 1 л?

Задача 3

Потенциал серебряного электрода, погруженного в раствор соли серебра, можно вычислить по уравнению Нернста: $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + \frac{RT}{F} \ln[\text{Ag}^+]$, где $R = 8.314$ Дж/моль·К, $T = 298$ К, $F = 9.65 \cdot 10^4$ Кл/моль, $E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 = 0.800$ В.

Кинетику реакции пероксодисульфат- и иодид-ионов исследовали по изменению потенциала электрода, на котором осажден AgI (иодид-серебряного электрода). На этом электроде протекает полуреакция: $\text{AgI} + e^- = \text{Ag} + \text{I}^-$. Получили зависимости потенциала электрода от времени при температуре 25°C (рисунок): в первом опыте исходная концентрация пероксодисульфат-ионов составляла 0.100 моль/л, во втором – 0.200 моль/л.



Кинетическое уравнение реакции имеет вид:

$$\frac{d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]}{dt} = -k_1[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^X[\text{I}^-]^Y \quad \text{или} \quad \frac{d[\text{I}^-]}{dt} = -k_2[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^X[\text{I}^-]^Y,$$

где $k_2 = 2k_1$ – константа скорости, X , Y – порядки реакции по реагентам.

1. Приведите уравнение этой реакции.

В присутствии аниона, образующего нерастворимую соль с Ag^+ , концентрация ионов серебра очень мала и определяется концентрацией этого аниона.

2. Выведите формулу зависимости потенциала иодид-серебряного электрода от $[\text{I}^-]$, если произведение растворимости $K_s(\text{AgI}) = 3.61 \cdot 10^{-17}$.

3. Определите порядок реакции по иодид-иону. Обоснуйте Ваш ответ.

4. Определите порядок реакции по пероксодисульфат-иону.

5. Определите константу скорости реакции и ее размерность.

6. Определите начальную концентрацию иодид-ионов в каждом из двух опытов.

РАЗДЕЛ III. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Взаимодействие ионов с молекулами воды может быть охарактеризовано величиной энергии гидратации, равной изменению энергии Гиббса (ΔG) процесса перехода иона из вакуума в раствор. Первую попытку теоретически рассчитать эту величину предпринял Борн в 1920 году, предложив уравнение, названное впоследствии его именем. Он исходил из того, что энергию перехода иона из вакуума (диэлектрическая проницаемость $\epsilon = 1$) в водный раствор ($\epsilon = 78.54$ при 25°C) можно упрощенно представить как разность работ заряджения частицы в этих средах. При этом ион рассматривается в виде проводящей сферы с радиусом r .

1. Выведите уравнение Борна для изменения энергии Гиббса гидратации иона (ΔG , кДж·моль⁻¹) с радиусом r и зарядом ez . *Указания:* 1) Для проводящей сферы радиуса r работа увеличения ее заряда от 0 до q (Кл) равна $\frac{q^2}{2r} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$ ($\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф·м⁻¹, $e = 1.60 \cdot 10^{-19}$ Кл); 2) Диэлектрическая проницаемость среды показывает, во сколько раз ослабляется взаимодействие зарядов в ней по сравнению с вакуумом.

В таблице приведены размеры катионов щелочных металлов, соответствующие координационному числу КЧ = 6. При проведении расчетов для катионов с КЧ = 12, 8 и 4 приведенные величины следует умножить на 1.12, 1.03 и 0.94 соответственно.

Ион	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Rb ⁺	Cs ⁺
Диаметр, пм	136	194	266	294	224

2. Рассчитайте величину ΔG для катионов Na⁺ с помощью выведенного вами уравнения Борна. Экспериментально установлено, что эта величина для катионов натрия при 25°C равна -406 кДж·моль⁻¹. Чему равна относительная погрешность рассчитанной в п. 1 величины ΔG для катиона Na⁺?

Для получения более точных значений следует учитывать эффект разрыва части водородных связей между молекулами воды, вызванный внедрением иона в структуру воды. При разрыве некоторого числа водородных связей образуется «полость». Энергия образования такой полости равна $A_n = 0.9nE(\text{O}\dots\text{H})$, где n – координационное число иона, $E(\text{O}\dots\text{H})$ – энергия водородной связи, равная 21 кДж·моль⁻¹. Коэффициент 0.9 учитывает, что около 10% водородных связей в воде при 25°C уже разорваны.

3. Рассчитайте величину A_n для ионов Li⁺, имеющих в водном растворе

координационное число $KЧ = 4$.

Уравнение Борна более целесообразно применять для расчета энергии вторичной гидратации (ΔG_r^{II}). При этом в качестве радиуса частицы следует использовать радиус гидратного комплекса, равный сумме радиуса иона и диаметра молекулы воды.

4. Используя известные вам физические константы воды, рассчитайте примерный «радиус» молекулы H_2O , считая, что она имеет шарообразную форму.

5. Рассчитайте величину ΔG_r^{II} для катионов Li^+ .

Экспериментальное значение изменения энергии Гиббса в процессе гидратации (ΔG_r) можно представить в виде $\Delta G_r = \Delta G_r^{\text{I}} + \Delta G_r^{\text{II}} - A_n$, где ΔG_r^{I} – величина, учитывающая донорно-акцепторное взаимодействие иона с молекулами воды. Например, для катиона Li^+ величина ΔG_r^{I} равна $-262 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

6. Рассчитайте величину ΔG_r^{I} для катионов Na^+ .

7. Аномальное положение лития в электрохимическом ряду напряжений металлов связывают с особенностями процесса гидратации ионов Li^+ . Какое выражение из приведенных ниже отвечает этому факту? Подтвердите свой выбор расчетом.

- | | | |
|--|--|--|
| a) $\Delta G_r(\text{Li}^+) = \Delta G_r(\text{Na}^+)$ | d) $\Delta G_r^{\text{I}}(\text{Li}^+) = \Delta G_r^{\text{I}}(\text{Na}^+)$ | g) $\Delta G_r^{\text{II}}(\text{Li}^+) > \Delta G_r^{\text{II}}(\text{Na}^+)$ |
| b) $\Delta G_r(\text{Li}^+) > \Delta G_r(\text{Na}^+)$ | e) $\Delta G_r^{\text{I}}(\text{Li}^+) > \Delta G_r^{\text{I}}(\text{Na}^+)$ | h) $A_n(\text{Li}^+) = A_n(\text{Na}^+)$ |
| c) $\Delta G_r(\text{Li}^+) < \Delta G_r(\text{Na}^+)$ | f) $\Delta G_r^{\text{II}}(\text{Li}^+) = \Delta G_r^{\text{II}}(\text{Na}^+)$ | i) $A_n(\text{Li}^+) > A_n(\text{Na}^+)$ |

Задача 2

Одним из основополагающих положений квантовой механики является принцип неопределенности. В частности, нельзя одновременно точно знать координату частицы x и составляющую ее импульса в данном направлении: $\Delta p_x \cdot \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$, $p = mv$, $\hbar = 1.05 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$. Например, молекула азота находится в сосуде кубической формы объемом 10 л. Мерой неопределенности ее положения может служить длина диагонали куба. Масса молекулы азота равна $4.65 \cdot 10^{-26} \text{ кг}$. Тогда $\Delta x = \sqrt{3} \cdot \sqrt[3]{0.010} = 0.37 \text{ м}$,

$$\Delta v_x = \frac{\hbar}{m \Delta x} = \frac{1.05 \cdot 10^{-34}}{2 \cdot 4.65 \cdot 10^{-26} \cdot 0.37} = 3.05 \cdot 10^{-9} \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}.$$

1. Вычислите минимальную неопределенность скорости электрона в атоме водорода (диаметр $d = 1 \text{ \AA}$).

2. Для ряда физико-химических исследований требуется получить ускоренные частицы. Рассчитайте относительную погрешность $\Delta m / m$ измерения массы однозарядного иона с массовым числом 500 с помощью времяпролетного масс-спектрометра с трубкой дрейфа длиной 1.00 м при ускоряющей разности потенциалов

10.0 кВ, возникающую из-за квантовой неопределенности в импульсе иона. Сопоставьте этот результат с погрешностью, обусловленной нестабильностью ускоряющего напряжения 10.0 ± 0.1 кВ. Для справки: масса электрона $m_e = 9.10 \cdot 10^{-31}$ кг, элементарный заряд $e = 1.60 \cdot 10^{-19}$ Кл, электрическая работа $= U \cdot q$.

Аналогичное соотношение справедливо для энергии системы и времени: $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$. Под ΔE понимают разброс в измеряемых значениях энергии при длительности измерения Δt или неопределенность в энергии короткоживущего состояния с таким временем жизни. В частности, из-за этого эффекта спектральные линии тем шире, чем меньше время жизни состояния, из которого происходит переход с излучением.

3. Какова ширина линии (в Дж и см^{-1}) в оптическом спектре частицы, если время жизни состояния составляет $1.0 \cdot 10^{-12}$ с? Для справки: энергия кванта $= \frac{2\pi\hbar c}{\lambda}$, скорость света $c = 3.00 \cdot 10^8$ м·с⁻¹, 1 Гц = 1 с⁻¹.

4. Ядерный магнитный резонанс (ЯМР) используется для изучения быстрых химических процессов, например таутомеризации. Линии двух функциональных групп чистых таутомеров отстоят в спектре ЯМР на 1 миллионную долю. При каком времени (с) взаимопревращения таутомерных форм вещества сигналы сольются в один, если прибор работает на частоте 100 МГц?

5. Установлено, что в предыдущем опыте слияние линий происходит при температурах выше 300К. То же самое соединение было исследовано на спектрометре с рабочей частотой 300 МГц, причем слияние сигналов в один произошло при 315К. Оцените энергию активации процесса таутомеризации. Считайте, что константа скорости реакции (первого порядка) обратно пропорциональна времени взаимопревращения таутомерных форм.

6. Еще одной причиной уширения спектральных линий является эффект Доплера, связанный с зависимостью длины волны фиксируемого излучения от скорости испускающего объекта относительно наблюдателя, в результате чего прибор фиксирует излучение от ансамбля молекул с разбросом длин волн. Этот эффект находит множество практических применений от медицины до астрономии. Показано,

что ширина спектральной линии $\Delta\lambda = \frac{2\lambda}{c} \sqrt{\frac{2RT}{M}}$. Это соотношение позволяет оценивать

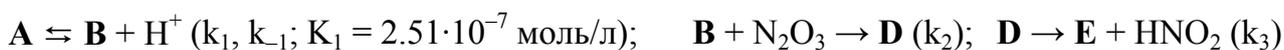
температуру звезд. Какова температура Солнца, если одна из наиболее интенсивных линий нашего светила – D-линия натрия (589 нм) имеет ширину 8.5 пм?

Задача 3

Для реакций замещения комплекса кобальта (А) с отрицательно заряженными лигандами $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+} + \text{X}^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ (k_b ; k_{-b} ; $K_b = k_b / k_{-b}$) тангенс угла наклона зависимости $\lg k_{-b}$ от $\text{p}K_b$ равен 1 ($\Delta \lg k_{-b} = \Delta \text{p}K_b$).

1. Вычислите ΔG_{298}^0 и K_b для $\text{X}^- = \text{NO}_2^-$, если $\Delta H_{298}^0 = -33.9$ кДж/моль, $\Delta S_{298}^0 = 75.3$ Дж/моль·К.
2. Рассчитайте k_{-b} и k_b для $\text{X}^- = \text{NO}_2^-$, если для $\text{X}^- = \text{Cl}^-$ $k_{-b} = 1.47 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$, $K_b = 1.25$ л/моль. Укажите размерность k_b .

Пирсон и Басоло (Pearson R.G., Basolo F.) изучили кинетику этой реакции для $\text{X}^- = \text{NO}_2^-$ в буферном растворе $\text{HNO}_2 - \text{NO}_2^-$ и предложили гипотетический механизм:



3. Используя метод стационарных концентраций, подтвердите выводом кинетическое уравнение $W = k_b \cdot C_A [\text{HNO}_2]^2 [\text{H}^+]^{-1}$, полученное Пирсоном и Басоло.
4. Вычислите K_C и k_2 .
5. Расшифруйте **В** и **Е**. Изобразите структурную формулу **Е**, если ^{18}O , введенный в **А** остается в **Е**.
6. Выведите формулу для мольной доли HNO_2 в буферном растворе. Чтобы не вычислять $[\text{HNO}_2]$, замените ее в кинетическом уравнении на исходную аналитическую концентрацию $C^0 = [\text{HNO}_2] + [\text{NO}_2^-]$, учитывая диссоциацию $\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_2^-$ ($K_a = 5.13 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

При выполнении эксперимента была получена зависимость W от pH :

pH	3.10	3.20	3.25	3.30	3.35	3.40	3.50
$W \cdot 10^5$, моль/л·с	8.55	8.87	8.95	8.97	8.92	8.82	8.46

7. Изобразите график $W = f(\text{pH})$ и установите pH , при котором $W = \text{max}$. Вычислите соотношение $[\text{HNO}_2] : [\text{NO}_2^-]$ в буферном растворе при этом pH .

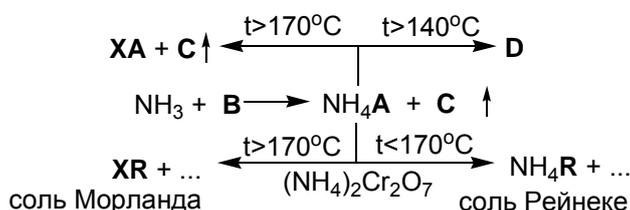
Адель показал, что в ИК-спектре **Е** со временем происходят изменения, связанные с превращением $\text{E} \rightarrow \text{M}$. Количественный состав **Е** и **М** одинаков.

8. Предложите двухстадийный механизм $\text{E} \rightarrow \text{M}$, если в интермедиате кратность связи $\text{Co}-\text{O}$ понижается на 0.5, а связей азота повышается на 0.5. Приведите структурные формулы **М** и интермедиата.
9. Вычислите энергию активации (E_a) для $\text{E} \rightarrow \text{M}$, если при 298К $k = 1.70 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, а при 308К $k = 5.87 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$.

РАЗДЕЛ IV. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Соль NH_4A ($t_{\text{пл}} = 145^\circ\text{C}$) кристаллизуется в виде прозрачных призм при взаимодействии NH_3 с бесцветной легкокипящей жидкостью **B** ($t_{\text{кип}} = 46^\circ\text{C}$), воспламеняющейся даже легче, чем диэтиловый эфир. Анион A^- относят к псевдогалогенидам; в числе других соединений он обеспечивает антибиотические свойства репчатого лука. Синтез этой соли сопровождается выделением газа **C** с отвратительным запахом, а масса образующейся NH_4A равна массе реагирующей **B** (с точностью до 0.1%). При нагревании NH_4A протекают конкурирующие реакции ее изомеризации в **D** и разложения (вследствие аммонолиза **D**) до соли **XA**, содержащей крупный катион X^+ . Сплавление 6.85 г NH_4A с 2.52 г $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ дает 6.73 г соли Рейнеке NH_4R (остальное – смесь газов). В состав последней входит крупный комплексный анион R^- с двумя типами лигандов. Повышение температуры сплавления приводит к соли Морланда **XR**, нерастворимой в воде вследствие прочной кристаллической решетки из-за соразмерности ионов X^+ и R^- .



1. Установите формулы зашифрованных веществ, запишите уравнения всех упомянутых реакций.
2. а) Запишите уравнение реакции, которая иллюстрирует сходство A^- с галогенид-ионом. б) Какой из галогенид-ионов ближе всего по химическим свойствам к A^- ?
3. а) Предложите другой способ получения какой-либо соли **X**. б) Сопоставьте силу основания, из которого образуется катион X^+ , с основностью CH_3NH_2 и NH_3 . в) Какую геометрическую форму имеет катион X^+ ?
4. Алкалоиды анабазин (2-пиперидил-3-пиридин) и его изомер никотин содержатся в табаке. Соль Рейнеке используется для обнаружения этих алкалоидов. Запишите уравнение реакции NH_4R с солянокислым раствором анабазина.

Задача 2

Пероксид водорода H_2O_2 и его производные играют очень важную роль в живой природе, в химии и медицине. Среди продуктов взаимодействия H_2O_2 с другими веществами часто присутствуют простые вещества. Для количественного определения H_2O_2 была предложена его реакция с веществом **A** (в состав **A** входят Fe и K, массовая доля K равна 35.62%) в щелочной среде, в результате которой выделяется газообразное (при н.у.) простое вещество **B**. При взаимодействии навески **A** массой 3.292 г с эквивалентным количеством H_2O_2 образуется 123.1 см^3 (25°C , 100.6 кПа) **B**.

Совершенно уникальной является реакция H_2O_2 в щелочной среде с газообразным (при н.у.) веществом **C**, в результате которой выделяется простое вещество **D**. Если к 10.00 мл 0.4412 М раствора H_2O_2 прибавить 17.65 мл 0.5000 М раствора KOH и избыток водного раствора **C**, то выделяется 105.6 см^3 газа **D** (20°C и 101.8 кПа), а выпаривание раствора дает 0.7423 г твердого остатка, представляющего собой индивидуальное вещество **E** (массовая доля кислорода равна 38.04%).

Широкому использованию H_2O_2 способствует наличие экономически выгодных методов ее получения в промышленных масштабах. На первый взгляд очень привлекательным является синтез H_2O_2 из водорода и кислорода, а также кислорода и воды. Например, при определенных условиях, используя смесь 97% H_2 с 3% O_2 удалось получить 87%-ную H_2O_2 с выходом более 80%. В таблице приведены термодинамические данные для исходных веществ и продуктов.

	$\text{H}_2(\text{г})$	$\text{O}_2(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{г})$
S_{298}^0 , Дж/моль·К	130.684	205.138	188.83	232.95
$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	0	0	-241.82	-136.11

1. Какое пространственное строение имеет молекула пероксида водорода?
2. Приведите 5 уравнений реакций с участием пероксида водорода, в результате которых образуется 5 разных простых веществ.
3. Установите формулы веществ **A** и **B**. Приведите ваши расчеты.
4. Приведите уравнение реакции, предложенной для количественного определения H_2O_2 с помощью вещества **A**.
5. Приведите уравнение еще одной реакции, которая используется на практике для количественного определения H_2O_2 .
6. Установите формулы веществ **C** и **E**. Приведите ваши расчеты.
7. Приведите уравнение реакции **C** с пероксидом водорода в присутствии KOH.

8. Оцените константу равновесия (K_p) реакций синтеза H_2O_2 при 1000K из H_2 и O_2 , а также O_2 и H_2O . Почему эти процессы не используются в промышленности?
9. В промышленных масштабах H_2O_2 получают окислением соединения **X**, превращающегося в 2-этилантахинон, который затем переводят в соединение **X** под действием **D**. Существенно меньше H_2O_2 получают принципиально иным методом, используя неорганические вещества. Приведите уравнения реакций, лежащих в основе этих двух способов промышленного получения H_2O_2 .

Задача 3

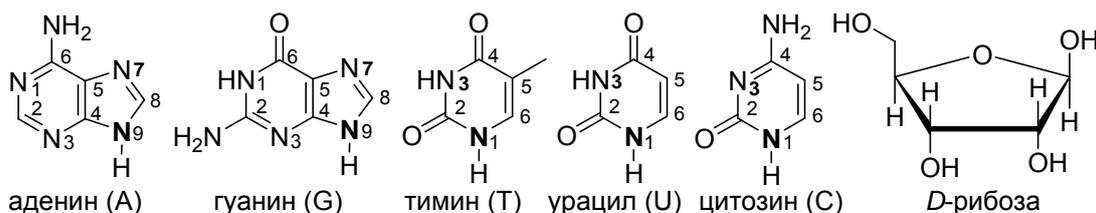
15.99 г жёлтой вольфрамовой кислоты $WO_3 \cdot H_2O$ растворили в концентрированном растворе K_2CO_3 и получили раствор **I**, в котором $[CO_3^{2-}] = 2[HCO_3^-]$. Раствор **I** обработали концентрированной HCl , нагрели до $40^\circ C$, а затем охладили до $0^\circ C$. Осадок белой вольфрамовой кислоты (содержание H_2O – 13.45%) отфильтровали, а раствор, содержащий тригонально-бипирамидальный анион **A** (9.93% O, Cl и W), поместили в электролизер со свинцовым электродом ($S = 150 \text{ см}^2$) и подвергли электролизу при плотности тока 0.056 А/см^2 в течение 8832 сек. Из полученного раствора выделили 16.21 г зелёной хлоросоли калия – **B**.

1. Вычислите ΔH^0 и ΔS^0 растворения $WO_3 \cdot H_2O$, если $\Delta_f H^0$, кДж/моль: -1172 ($WO_3 \cdot H_2O$), -1073 (WO_4^{2-}), -677 (CO_3^{2-}), -692 (HCO_3^-); S^0 , Дж/моль·К: 117 ($WO_3 \cdot H_2O$), 97 (WO_4^{2-}), -57 (CO_3^{2-}), 91 (HCO_3^-). Установите минимальную температуру растворения. Величиной ΔG^0 при $40^\circ C$ докажите количественное растворение $WO_3 \cdot H_2O$ (ΔH^0 и ΔS^0 не зависят от T).
2. Приведите формулы для расчёта мольных долей $\alpha(CO_3^{2-})$ и $\alpha(HCO_3^-)$. Вычислите pH в растворе **I** (для H_2CO_3 : $K_1 = 4.3 \cdot 10^{-7}$, $K_2 = 4.7 \cdot 10^{-12}$).
3. Установите состав белой вольфрамовой кислоты и аниона **A**.
4. Вычислите n в процессе электролиза $W^{+6} + ne^-$, если выход **B** по току $\eta_T = 15.75\%$, выход $WO_3 \cdot H_2O$ $\eta_B = 63.00\%$, а закон Фарадея $\frac{m}{Q} = \frac{I \cdot t}{F}$ ($F = 96500 \text{ Кл/моль}$; $Q = \frac{M}{n}$).
5. Расшифруйте соль **B** и напишите ионные уравнения реакций.
6. Изобразите структурные формулы диамагнитного ($\mu = 0$) аниона в **B** и аналогичного по составу аниона Cr ($\mu = 3.80$).

РАЗДЕЛ V. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

Задача 1

Общеизвестны пять главных гетероциклов – производных пурина (пу) и пиримидина (пу), входящих в состав нуклеиновых кислот (НК). Их структуры с нумерацией атомов и указанием атомов азота, участвующих в образовании N-гликозидной связи с остатком *D*-рибозы или *D*-дезоксирибозы, приведены ниже.



Функционирование НК подразумевает формирование между нуклеотидами как минимум двух водородных связей. Принцип образования таких связей может быть проиллюстрирован на примере пары С – G (*D* – донор, А – акцептор).



1. Предложите структуры производных пу и пу, содержащие аналогичные паре G – C экзоциклические группы, для трех комплементарных пар: а) пуADA – пуDAD; б) пуAAD – пуDDA; в) пуAAA – пуDDD.



Транспортные РНК (т-РНК) содержат канонические и нетривиальные азотистые основания. Вторичная структура тРНК *L*-фенилаланина представлена стеблями (непрерывная последовательность из спаренных между собой водородными связями нуклеотидов) и петлями (последовательность неспаренных нуклеотидов между стеблями). Ниже приведен фрагмент тРНК *L*-фенилаланина, участвующий в формировании двух стеблей, содержащих по 13 водородных связей каждый.

A	G	A	C	A	C	C	U	m ¹ A	G	C	ψ	T	G	U→
→G	U	m ⁵ C	C	U	m ⁷ G	G	A	G	G	U	m ⁵ C	ψ	A	Y→
→A	A	G _m	U	C _m	A	G	A	C	C					

где m¹A – 1-N-метиладенозин; m⁵C – 5-метилцитидин; m⁷G – 7-N-метилгуанозин; N_m – обозначение производного нуклеотида N, метилированного по 2'-гидроксильной

группе рибозы; ψ – псевдоуридин (образует 2 водородные связи с аденином); Y – вайбутозин (не образует водородных связей).

2. Изобразите структуры азотистых оснований, образующих m^1A , m^5C и G_m .

3. Укажите число водородных связей, формируемых A , C , G , T , U , m^1A , m^5C , m^7G .

В составе стеблей каждое азотистое основание формирует максимально возможное число водородных связей с соответствующим партнером. Пуриновые основания образуют пары исключительно с пиримидиновыми, и наоборот.

4. Изобразите структуры обоих стеблей тРНК *L*-фенилаланина с использованием предложенных выше обозначений нуклеотидов.

Включение аминокислот в состав белка основано на распознавании антикодоном тРНК комплементарного кодона матричной РНК. Поскольку число тРНК меньше числа возможных кодонов, для опознавания критичны лишь два основания антикодона, третье же часто представлено минорным основанием **I**.

Рибонуклеозид на основе **I** содержит 29.82% O по массе; в одну стадию превращается в нуклеозид, содержащий каноническое азотистое основание; образует по 2 водородные связи с остатками A , C и U в составе кодона, что является отклонением от канонического правила спаривания нуклеотидов.

5. Предложите структуру **I** и изобразите схему формирования водородных связей между **I** и A , C , U с указанием доноров и акцепторов.

Канонический нуклеозид **K** в составе РНК может подвергаться модификации с образованием минорных нуклеозидов **L**, **M** и **N** (представлены в таблице).

нуклеозид	массовая доля C, %	тип нуклеозида	число экзоциклических групп	класс фермента, катализирующего образование из K
K	?	pyADA	2	–
L	43.86	pyADA	2	?
M	44.22	pyADA	2	изомераза
N	41.50	pyDA	2	трансфераза

M не является субстратом ферментов, гидролизующих N-гликозидные связи.

6. Установите структуры соединений **K** – **N**.

Задача 2

Фотосинтез – процесс поглощения солнечной энергии и ее превращения в энергию биомассы (углеводов). Фотосинтезирующие организмы разнообразны. Их можно разделить на два класса: образующие и не образующие кислород.

1. Запишите уравнение фотосинтеза глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) высшими растениями.

Фотосинтезирующие бактерии не образуют кислорода. Зеленые серные бактерии используют в качестве доноров водорода сероводород, а молочные бактерии – лактат (2-гидроксипропионат).

2. Запишите уравнения фотосинтеза глюкозы, осуществляемого а) зелеными серными бактериями; б) молочными бактериями.

3. Запишите общее уравнение фотосинтеза глюкозы, обозначая донор водорода XH_2 .

Фотосинтез включает две фазы: световую (протекает только на свету) и темновую (не требует освещения). В результате световой стадии образуются высокоэнергетические соединения НАДФН и АТФ, энергия которых используется в темновых реакциях синтеза углеводов. Световая стадия представлена в виде энергетической диаграммы (Z-схемы) на Листе ответов. При поглощении света фотосистема P_{700} переходит в возбужденное состояние и отдает электрон, инициируя последовательность окислительно-восстановительных реакций, конечным продуктом которой является НАДФН (образуется только по Z-схеме). В результате потери электрона в P_{700} образуется так называемая «дырка», которая «заполняется» электроном, поступающим от фотосистемы P_{680} , (в ней, в свою очередь, тоже образуется «дырка»).

4. Зеленые бактерии имеют только одну фотосистему. Укажите, какую? Учтите: АТФ может образовываться в независимом процессе за счет энергии НАДФН.

5. Дорисуйте на Z-схеме в Листе ответов реакцию образования кислорода. Учтите: для образования O_2 необходимо функционирование обеих фотосистем.

6. Сколько фотонов должно быть поглощено для образования одной молекулы O_2 ?

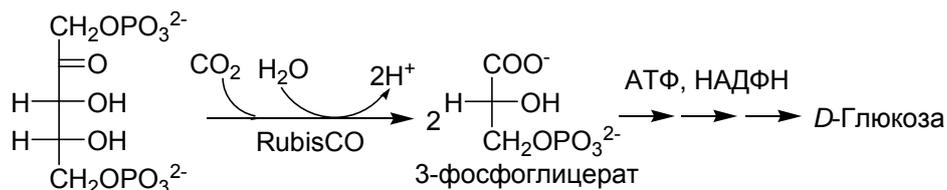
Обработка хлоропластов гербицидом диуроном приводит к подавлению образования O_2 и АТФ. Выделение O_2 можно восстановить добавлением внешнего акцептора электронов, но АТФ при этом не вырабатывается.

7. В Листе ответов проведите пунктирную линию через точку, в которой диурон блокирует Z-схему.

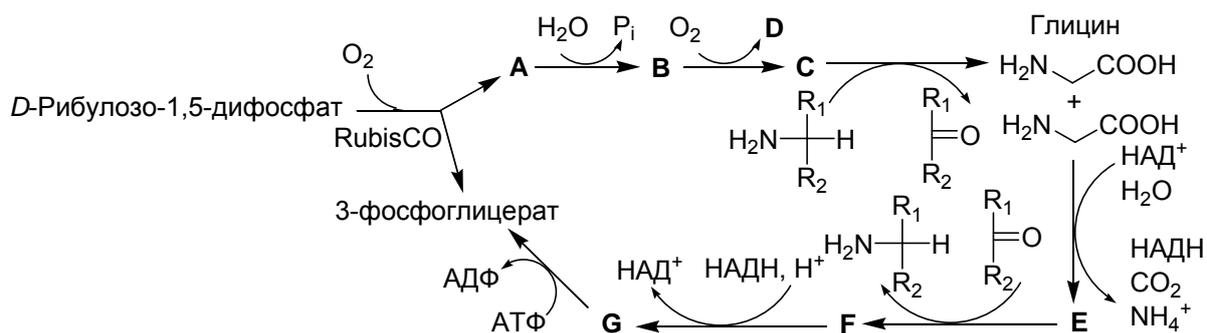
При избытке НАДФН в клетке единственным продуктом световой стадии является АТФ. При этом реализуется дополнительный циклический процесс передачи электронов от возбужденной фотосистемы.

8. Укажите на Z-схеме циклический путь переноса электронов.

Растения синтезируют углеводы в цикле Кальвина. Ключевая стадия цикла – катализируемая ферментом RubisCO фиксация CO₂ на рибулозо-1,5-дифосфате с образованием двух эквивалентов 3-фосфоглицерата:



У многих растений средней полосы, наряду с циклом Кальвина, протекает конкурирующий процесс – фотодыхание (см. схему ниже), что приводит к снижению прироста биомассы. В основе фотодыхания лежит способность RubisCO связывать не только CO₂, но и O₂. В этом случае из одного эквивалента рибулозо-1,5-дифосфата образуется по одному эквиваленту 3-фосфоглицерата и **A**. Далее через ряд промежуточных продуктов (**B** – **C**) образуется каноническая α-аминокислота глицин, из двух молекул которой образуется другая каноническая α-аминокислота (**E**). Глицин и **E** могут быть использованы для синтеза белков или через интермедиаты **F** и **G** превратиться в 3-фосфоглицерат, как указано на схеме ниже. P_i – неорганический фосфат.

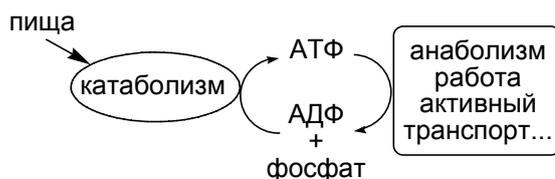


D (состоит из двух элементов) является ядом для клеток, и ферментативно разлагается, давая безвредное вещество **H** (состоит из тех же двух элементов) и газ.

9. Изобразите структурные формулы соединений **A** – **H**.

Задача 3

Питание обеспечивает энергетические потребности организма. Центральную роль в энергообмене всех клеток организма играет аденилатная система.



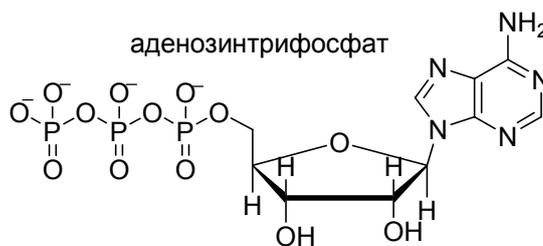
Расщепление (катаболизм) углеводов - один из основных быстро мобилизуемых источников энергии в организме. Присутствие кислорода в системе является фактором, во многом определяющим направление метаболических процессов.

Вещество	$\Delta_r G^0$, кДж/моль	Вещество	$\Delta_r G^0$, кДж/моль	Вещество	$\Delta_r G^0$, кДж/моль
глюкоза _(р)	-917.2	АТФ ⁴⁻ _(р)	-2768.1	H ⁺ _(р)	0.0
лактат _(р)	-516.6	АДФ ³⁻ _(р)	-1906.1	НРО ₄ ²⁻ _(р)	-1089.3
этанол _(р)	-181.5	АМФ ²⁻ _(р)	-1040.5	НР ₂ О ₇ ³⁻ _(р)	-1957.2
H ₂ O _(ж)	-237.2	аденозин _(р)	-194.5	НР ₃ О ₁₀ ⁴⁻ _(р)	-2842.3
СО ₂ (г)	-386.2				

1. Запишите уравнения катаболизма глюкозы (C₆H₁₂O₆) в аэробных и анаэробных (молочнокислородное и спиртовое брожение) условиях. Пользуясь данными таблицы, рассчитайте $\Delta_r G^0$ этих процессов. *Возможные продукты указаны в таблице.*

Поскольку большинство биохимических реакций протекает при pH около 7, для их описания предпочитают пользоваться кажущимися значениями $\Delta_r G'$. Если в реакции связывается или высвобождается N протонов, то $\Delta_r G'$ (Дж/моль) = $\Delta_r G^0 \pm \ln 10 \cdot N \cdot RT \cdot \text{pH}$.

2. Гидролиз АТФ – источник энергии для осуществления других метаболических процессов. Запишите уравнения всех возможных реакций гидролиза АТФ, сопровождающихся



разрывом одной связи Р–О. Рассчитайте $\Delta_r G'$ этих реакций ($T = 298\text{K}$). (При pH 7 наиболее устойчивой формой для любого неорганического фосфатного аниона является монопротонированная.)

3. Запасы АТФ пополняются за счет окисления питательных веществ. Оцените эффективность (в %) аэробного метаболизма глюкозы, если при полном окислении 1 моль моносахарида синтезируется 32 моль АТФ (из АДФ и фосфата).

4. В клетках мозга концентрации АТФ⁴⁻ и АДФ³⁻ составляют 2.6 и 0.7 мМ соответственно. Фермент аденилаткиназа катализирует равновесный процесс:

$ATP^{4-} + AMP^{2-} = 2ADP^{3-}$. Рассчитайте $\Delta_r G^0$ данной реакции. Укажите в листе ответов биологическое значение данной реакции. Какова концентрация AMP^{2-} в этих клетках?

5. Энергия, выделяемая при гидролизе АТФ, используется, в том числе, и для реализации мышечных сокращений. Человек, идущий с умеренной скоростью (4 км/ч), расходует около 17 кДж/мин энергии. Оцените, какая масса АТФ должна подвергнуться гидролизу при прогулке протяженностью 3 км. Выберите в листе ответов верное утверждение относительно полученной Вами массы АТФ.

6. Активный транспорт использует энергию макроэргов. Parietalные клетки желудочного эпителия переносят протоны против максимального в организме градиента (рН внутри клетки 7.4, в желудочном соке 1.0). Их мембраны содержат H^+/K^+ -АТФазу, использующую энергию гидролиза АТФ для транспорта H^+ . Протонные помпы выделяют в желудочный сок 6 ммоль HCl в час. Мембранный потенциал париетальных клеток (разность потенциалов внутри и вне клетки, E) определяется вкладом H^+ ($E_1(\text{мВ}) = -59 \text{ рН}$) и всех других ионов ($E_2 = -50 \text{ мВ}$). Рассчитайте величину E этих клеток, а также оцените массу АТФ, гидролиз которой обеспечит суточную секрецию соляной кислоты. Учтите, что $\Delta G = -F \cdot E$, где $F = 9.65 \cdot 10^4 \text{ Кл/моль}$, а E – мембранный потенциал.

Креатинфосфат – важный макроэрг, участвующий в процессе регенерации АТФ и ГТФ из соответствующих дифосфатов. Синтез его предшественника – креатина – протекает в два этапа из аминокислоты X. На первой стадии происходит превращение, катализируемое ферментом амидинотрансферазой и описываемое уравнением реакции:



В свою очередь, аминокислота Y может образовываться из X по другой реакции, уравнение которой выглядит следующим образом:



7. Определите структуры X_1 и Z без выяснения структуры X и Y, если X_1 и Z содержат 35.89% (2 типа атомов) и 46.65% (1 тип атомов) N по массе соответственно.

8. На второй стадии X_1 метилируется с образованием креатина, ПМР спектр которого содержит четыре синглета с соотношением интегральных интенсивностей 3 : 3 : 2 : 1. Определите структуру креатина.