

РАЗДЕЛ I. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

*«Периодическому закону не грозит разрушение,
а только надстройки и развитие обещает...»*

Д. И. Менделеев

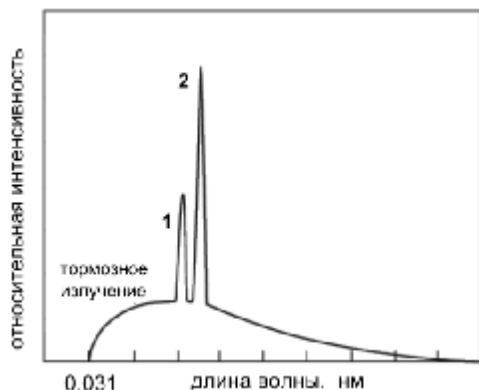


Рис 1. Рентгеновский спектр

2019 год провозглашен Международным годом Периодической таблицы химических элементов и посвящен ее 150-летию. Периодичность свойств определяется зарядом (Z) ядер атомов, который был экспериментально определен Генри Мозли при изучении рентгеновских спектров элементов. Он установил, что атом каждого элемента испускает рентгеновское

излучение строго определенных энергий. При выбивании тем или иным способом электрона из внутренней оболочки атом переходит в возбужденное неустойчивое состояние (образуется вакансия - дырка). Заполнение вакансии электроном из более высоких оболочек (обратный процесс) сопровождается выделением энергии в виде рентгеновского излучения. Переход с L- на K-оболочку дает K_{α} -излучение, а переход $M \rightarrow K$ дает K_{β} -излучение.

Длина волны излучения, испускаемого при переходе с уровня m на уровень n , определяется формулой

$$\frac{1}{l} = R(Z - \sigma)^2 \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2} \right),$$

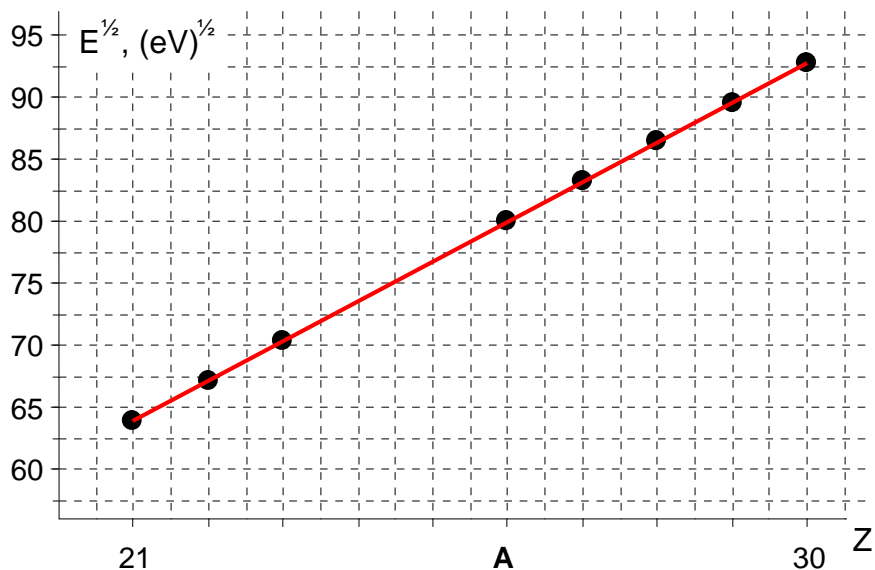
где n и m – главные квантовые числа, R – постоянная Ридберга, σ – постоянная экранирования, $(Z - \sigma)$ – эффективный заряд ядра. Закон Мозли можно переписать так: $1/l = C(Z - s)^2$.

1. Определите, чему равна постоянная C для K_{α} - и K_{β} -излучений в единицах R .
2. На рис. 1 изображен типичный вид рентгеновского спектра. Сопоставьте пики 1 и 2 с K_{α} - и K_{β} -излучениями.

На рис. 2 на следующей странице представлена зависимость $E^{1/2}$ K_{α} -излучения от порядкового номера химического элемента. При линейризации зависимости получено уравнение $y = a + bx$, где $a = -3.74$; $b = 3.22$.

3. Исходя из этих данных и выражения для закона Мозли рассчитайте: а) постоянную экранирования σ ; б) постоянную Ридберга (m^{-1}).
4. Определите элемент А. Если Вы не смогли определить σ и R из предыдущего пункта, примите $R = 3.29 \cdot 10^{15}$ Гц, $\sigma = 1$.

Рис 2. Зависимость энергии рентгеновского излучения от заряда ядра



Основными источниками рентгеновского излучения являются рентгеновские трубки и радиоизотопы. Разность потенциалов (U) между электродами трубки определяет минимальную длину волны тормозного излучения.

5. Определите напряжение (кВ) между электродами рентгеновской трубки, которое было приложено при записи рентгеновского спектра на рис. 1. Примите, что вся сообщенная потоку электронов энергия eU (e – заряд электрона) расходуется на генерацию рентгеновского излучения с энергией $h\nu_{\text{макс}}$.

6. а) Рассчитайте энергию, которую необходимо сообщить атому последнего элемента ($Z = 30$) из ряда, представленного на рис. 2, для выбивания электрона с внутренней оболочки.

б) Какие радиоизотопы можно использовать для регистрации спектров ряда элементов из рис. 2?

Радиоизотоп	Энергия, испускаемая в ядерной реакции, кэВ
^{26}Al	1809 и 511
^{56}Co	122 и 14
^{241}Am	59.2

в) Для ^{26}Al и ^{56}Co приведено два значения энергии, так как их ядра могут претерпевать как реакции β^+ -распада, так и электронного захвата. Запишите уравнения соответствующих реакций для ^{26}Al .

7. Приведите пример последовательности расположения элементов в таблице Менделеева, которая не согласовывалась с выбором атомной массы как критерия периодичности химических свойств.

Физические константы: $h = 6.63 \times 10^{-34}$ Дж·с, $c = 2.998 \times 10^8$ м·с $^{-1}$, $1 \text{ эВ} = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Дж, $e = 1.6 \times 10^{-19}$ Кл.

Задача 2

Mellor и др. большую разницу в периоде полупревращения рацемизации в кислой среде $d\text{-Co(EDTA)}^- (\mathbf{A}) \rightleftharpoons l\text{-Co(EDTA)}^- (\mathbf{B})$ ($t_{1/2} = 2$ недели (30°C) и 170 минут, 100°C) объяснили образованием интермедиата $\text{Co}[\text{N}_2(\text{CH}_2\text{COO})_3\text{CH}_2\text{COO}]^- (\mathbf{A}')$ с разрывом связи $\text{Co}-\text{O}$.

8. Вычислите k_{obs} (с^{-1}) при 100°C и покажите, что в $r = k_{\text{obs}}[\mathbf{A}]$ при учете равновесий $\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{A}' (k_1; k_{-1})$; $\mathbf{A}'\text{H} \rightleftharpoons \mathbf{A}' + \text{H}^+ (K_a)$ и материального баланса, $[\mathbf{A}]$ и k_{obs} зависят от pH.

В 1962 году Busch и др. опровергли этот механизм, показав, что при $\text{pH} \leq 2$ k_{obs} не зависит от $[\text{H}^+]$ и равна $4.018 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ (100°C); $3.110 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$ (45°C). Они объяснили это тригональным скручиванием во внутримолекулярном механизме (Bailar) $\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{A}' (k_1; k_{-1})$; $\mathbf{A}' \rightarrow \mathbf{B} (k_2)$ с образованием тригонально-призматического интермедиата \mathbf{A}' .

1. Вычислите E_a и ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger , $K^\ddagger = k_1/k_{-1}$ при 100°C для $\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{A}' (k_1; k_{-1})$.

2. Опишите механизм $\mathbf{A} \rightleftharpoons \mathbf{A}' \rightarrow \mathbf{B}$ структурными формулами, методом стационарных приближений выведите кинетическое уравнение.

В щелочной среде скорость рацемизации намного выше и зависит от pH. Так при 45°C и $C_A = 0.01$ моль/л скорость описывается уравнением реакции второго порядка, что возможно в случае механизма: $\mathbf{A} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \mathbf{A}'\text{OH}^- (k_3; k_{-3})$, $\mathbf{A}'\text{OH}^- \rightarrow \mathbf{B} (k_4)$ с образованием одношапочной тригональной призмы $\mathbf{A}'\text{OH}^-$.

pH	10.30	11.50	12.26	13.02
r , моль/л·с	$1.08 \cdot 10^{-6}$	$1.71 \cdot 10^{-5}$	$9.83 \cdot 10^{-5}$	$5.65 \cdot 10^{-4}$

3. Методом стационарных приближений выведите кинетическое уравнение рацемизации и вычислите k_{obs} (л/моль·с).

4. По выведенному уравнению рассчитайте скорость (моль/л·с) рацемизации при $\text{pH} = 5$ и сравните ее с экспериментальным значением $8.50 \cdot 10^{-10}$ моль/л·с.

В итоге Busch и др. пришли к выводу, что при любом pH рацемизация описывается двухстадийным механизмом, в котором каждая стадия включает две элементарные стадии, интермедиатом является одношапочная тригональная призма, а $k_{\text{obs}} = k + k' C_{\text{OH}^-}$

5. Предложите общий для любого pH механизм, выведите кинетическое уравнение.

6. Расчет по этому уравнению покажите, что вычисленная для 45°C и экспериментальная скорости при $\text{pH} = 5$ совпадают.

Для справки: $\ln \frac{C^0}{C} = kt$; $k = A e^{-E_a/RT}$; $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$; $E_a - \Delta H^\ddagger = nRT$; $\Delta S^\ddagger = R(\ln A - \ln T - \ln \frac{k_B}{h} - n)$,

где n – молекулярность реакции; t – время; $k_B = 1.381 \cdot 10^{-23}$ Дж/К; $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с.

Задача 3

Распространённым топливом для зимнего обогрева загородных домов в России является сжиженный газ в баллонах, обычно представляющий собой смесь пропана и бутана.

Хозяин, приехавший к себе зимой, обнаружил, что температура в комнате и снаружи равна -10°C и зажёл печь. Баллон с жидким пропаном находится снаружи. Барометр на стене показал, что атмосферное давление было равно 760 мм Hg. Размер отапливаемой комнаты $20\text{ м}^2 \times 2.5\text{ м}$.

1. Запишите термохимическую реакцию сгорания пропана.
2. Оцените молярную теплоёмкость C_V (Дж/моль·К) воздуха в комнате, считая, что он состоит только из азота и кислорода.
3. Определите удельную теплотворную способность q_c пропана (Дж/г), используя подходящие данные из таблицы.

	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{ж.})$	$\text{C}_3\text{H}_8(\text{г.})$	$\text{O}_2(\text{г.})$	$\text{CO}_2(\text{г.})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{ж.})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{г.})$
$\Delta_f H^\circ(298\text{ К}), \text{ кДж/моль}$	-120.9	-103.9	—	-393.5	-285.8	-241.8
$S^\circ(298\text{ К}), \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$	195.2	269.9	205.0	213.7	70.0	188.7

4. Какое количество пропана (г) потребуется для нагрева воздуха в комнате до температуры 20°C ? Изменением теплоёмкости воздуха с температурой пренебрегите. Теплопроводность стен дома, нагрев стен и других предметов не учитывайте. Все газы считайте идеальными.
5. Вычислите давление (атм) насыщенного пара пропана по табличным данным.

Число ударов молекул газа об единицу поверхности стенки сосуда выражается формулой (P – давление газа, m – масса молекул)

$$n = \frac{P}{\sqrt{2\pi m k_B T}} \quad (1)$$

Обычно газ из баллона в горелку подаётся через редуктор для снижения потока газа.

6. Какова *максимальная* (теоретически возможная, без редуктора) интенсивность I подачи (г/с) пропана, когда газ поступает к месту сгорания по *широкой* трубе, причём покинувшие баллон молекулы не возвращаются в него. Внутренний диаметр вертикально стоящего баллона с жидким газом $d = 20\text{ см}$.

После достижения нужной температуры в комнате барометр по-прежнему показывал давление 760 мм Hg.

7. Как изменилась внутренняя энергия U воздуха в объёме комнаты (Дж) после достижения температуры 20°C ?

Некоторые данные: $1\text{ атм} = 101325\text{ Па}$, $R = 8.314\text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$, $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}\text{ Дж/К}$, а.е.м. = $1.66 \cdot 10^{-27}\text{ кг}$.

РАЗДЕЛ II. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

Задача 1

Изомерные α -амино- или иминокислоты **A**, **B**, **C**, **D** и **E** входят в состав ряда природных пептидов, обладающих антимикробной активностью. Часть соединений **A** – **E** неустойчивы в свободном виде, однако в виде остатков молекул они во многом определяют свойства биомолекул, в образовании которых участвуют. Остатки **A** и **B** обнаруживаются в циклических пептидах, обладающих противогрибковыми свойствами, – ацикулитинах, синтезируемых губками *Aciculites orientalis*. В ^1H -ЯМР-спектре ацикулитинов к сигналам от атомов H остатков **A** и **B** относятся указанные ниже сигналы (примите, что в мультиплетном взаимодействии участвуют все атомы пептидной цепи):

Аминокислотный остаток A		Аминокислотный остаток B	
Хим. сдвиг, м.д.	Мультиплетность	Хим. сдвиг, м.д.	Мультиплетность
1.83	d	1.81	d
6.26	q	5.90	q
9.24	s	9.74	s

1. Проанализируйте предложенные данные и изобразите фрагмент пептидной цепи с указанием аминокислотного остатка **A** (или **B**) в общем виде. Укажите, какой из сигналов в ^1H -ЯМР-спектре обосновывает предложенную структуру.

Неустойчивое в свободном состоянии соединение **C**, содержащее 47.51% C и 6.98% N по массе, входит в состав микроцистинов – циклических гепатотоксичных гептапептидов, продуцируемых цианобактериями.

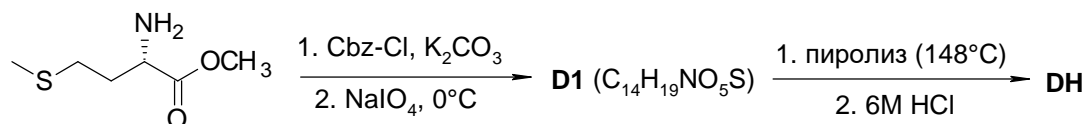
2. Установите молекулярную формулу соединения **C**. Приведите расчеты.

3. Изобразите структуры **A** и **B** с учетом стереохимии. Если какой-либо структуре могут соответствовать несколько изомеров, укажите все.

Интегральные интенсивности сигналов в ^1H -ЯМР-спектре соединения **C** или совпадают, или соотносятся как 3:1.

4. Изобразите структуру **C** с учетом стереохимии.

Соединение **D**, обнаруживаемое во многих живых организмах, может быть получено в две стадии из метилового эфира *L*-метионина (Cbz-Cl – это VnOC(O)Cl):



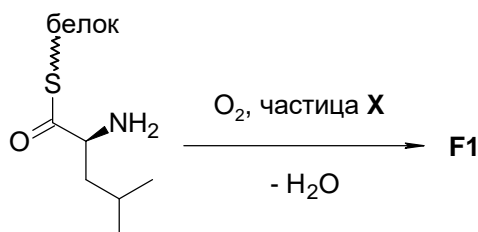
5. Изобразите структуры **D1** и **D** с учетом стереохимии.

Соединение **E** продуцируется грибами *Rhodophyllus nidorosus*.

6. Изобразите структуру **E**.

7. Из какого соединения (**A**, **B**, **C** или **D**) в *Rhodophyllus nidorosus* образуется соединение **E**, если процесс катализируется одним ферментом, а субстрат не покидает активный центр, пока не превратится в продукт? Напишите уравнение реакции.

Сгорание образца **F** в избытке кислорода после конденсации воды приводит к образованию смеси из трех газообразных (25°C, 1 атм) продуктов с молярными массами, превышающими 25 г/моль, в мольном соотношении 12:6:1. Аминокислотный остаток **F** синтезируется губками *Dysidea herbacea* в три идентичные стадии (модифицируется один и тот же атом углерода), катализируемые одним ферментом, из остатка лейцина. Первую стадию можно представить в виде:



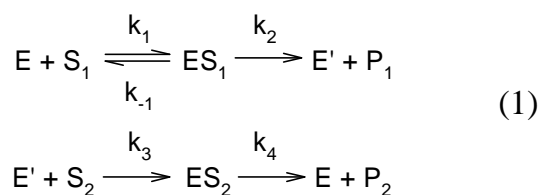
8. Установите все возможные структурные формулы соединения **F** с учетом стереохимии, если **X** – неизвестная частица.

Задача 2

Ферментативные реакции обратимого переноса аминогруппы от донора к акцептору играют важную роль в сопряжении азотистого и энергетического обмена в организмах. Так, в результате реакции трансаминирования каноничная α -аминокислота **A** превращается в α -кетокислоту **B** (54.54% O по массе), а α -кетокислота **C** (41.09% C по массе) – в каноничную α -аминокислоту **D**, имеющую суммарный отрицательный заряд при pH 7. Перенос аминогруппы не сопровождается изменением количества атомов углерода в молекуле-доноре.

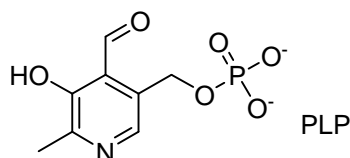
1. Изобразите структуры **A** – **D**.

Реакции трансаминирования, катализируемые ферментами трансаминазами, обычно протекают по так называемому механизму "пинг-понг", который можно представить следующей кинетической схемой:



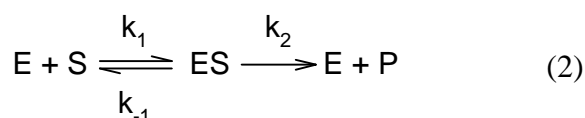
где E и E' - фермент в исходном промежуточном состояниях, соответственно; S₁ и S₂ – субстраты; P₁ и P₂ – продукты реакции.

Кофактором трансаминаз в исходном состоянии является пиридоксальфосфат (PLP), прочно связанный в активном центре с белком через фосфатную группу и атом азота, что определяет невозможность их участия в катализе. α -Аминокислотный субстрат вступает во взаимодействие с PLP аминогруппой.



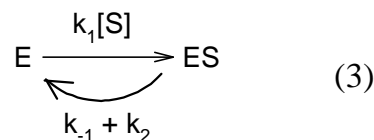
2. Укажите, какую роль (фермент, акцептор аминогруппы, донор аминогруппы, фермент-субстратный комплекс) играют частицы ES_1 , ES_2 , S_1 , S_2 (схема (1)).
3. Основываясь на структурной формуле PLP, изобразите формы кофактора в составе частиц ES_1 , E' и $E'S_2$ (схема (1)).

Кинетику сложных ферментативных реакций удобно описывать, используя метод Кинга-Альтмана, базирующийся на теории графов. Рассмотрим применение метода на примере наиболее известной двухстадийной схемы Михаэлиса-Ментен:

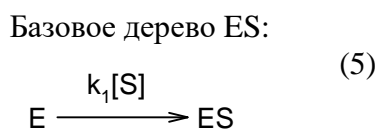
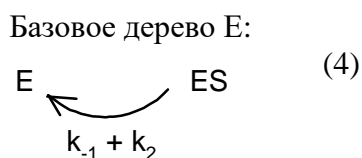


а) Составляем ориентированный граф, в котором вершины соответствуют всем состояниям фермента, а направленные ребра (стрелки) отражают возможные превращения фермента. Каждому ребру сопоставляется выражение для скорости реакции, обозначаемой этим ребром; все выражения для скорости записываются без учета фермента в соответствующей форме (в рассматриваемом случае – без E или ES).

б) Превращение ES в E осуществляется двумя параллельными потоками: вследствие диссоциации (k_{-1}) и получения продукта (k_2). Параллельные превращения суммируются ($k_{-1}+k_2$).



с) Для каждой вершины получившегося графа находим базовые деревья - части исходного графа, содержащие все его вершины и только те не образующие циклов ребра, по которым можно добраться в данную вершину из любой другой вершины. Для каждой вершины на схеме (2) существует по одному базовому дереву:



d) Для каждого базового дерева выражения, соответствующие входящим в него ребрам, перемножаются. Если у вершины несколько базовых деревьев, то полученные произведения складываются. Полученное выражение, называемое базовым определителем, обозначается $w(E_n)$, где E_n - рассматриваемая вершина. Так, в схеме (2) $w(E) = k_{-1} + k_2$, $w(ES) = k_1[S]$.

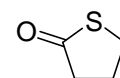
e) Выражение для скорости записывается как произведение базового определителя формы фермента, ведущей к продукту, константы скорости стадии, ведущей к продукту, и начальной концентрации фермента, отнесенное к сумме базовых определителей всех форм фермента:

$$v = \frac{k_2 k_1 [S][E_0]}{k_{-1} + k_2 + k_1 [S]} = \frac{k_2 [S][E_0]}{K_M + [S]} \quad \text{где } K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (6)$$

- Нарисуйте ориентированный граф для механизма "пинг-понг".
- Изобразите все базовые деревья для E, ES₁, E' и E'S₂.
- Запишите выражения для базовых определителей $w(E)$, $w(ES_1)$, $w(E')$ и $w(E'S_2)$.
- Запишите выражение для скорости образования продукта P₂.

Задача 3

Многие реакционноспособные вещества удобнее использовать в виде их циклических производных, которые можно рассматривать как защищенную форму реагента. Например, нуклеофильное раскрытие цикла тиолактонов высвобождает для дальнейших реакций группу SH.



γ-тиобутиролактон

Полипептид **P**, состоящий из звеньев лизина, цистеина и валина (см. формулы канонических α-аминокислот в конце раздела), превратили в полипептид **P1**, обработав избытком γ-тиобутиролактона. Количество тиольных групп в **P1** определили фотометрически: оптическая плотность раствора, содержащего 0.0146 мг/мл **P1**, после обработки избытком реагента Элмана (структура приведена в Листе ответов) составила 0.815 (длина оптического пути 1 см). Мольный коэффициент поглощения продукта реакции равен 14150 л/моль·см.

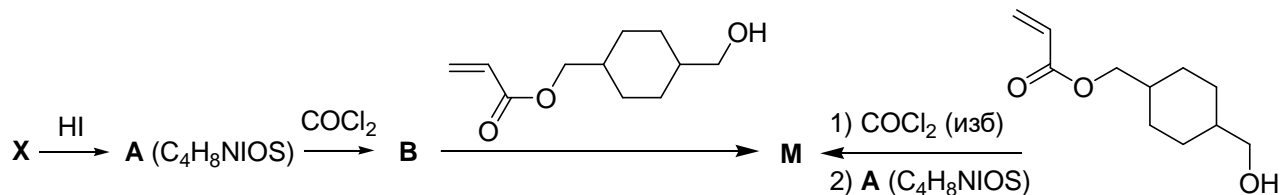
- Запишите уравнение реакции тиола RSH с реагентом Элмана, укажите окрашенный продукт и рассчитайте содержание тиольных групп в пептиде **P1**.

Количество тиольных групп в пептиде **P** определили титрованием CH₃HgOD в D₂O. На титрование 10.00 мл раствора **P** с концентрацией 0.223 мг/мл израсходовали 16.00 мкл раствора CH₃HgOD концентрацией 0.150 моль/л.

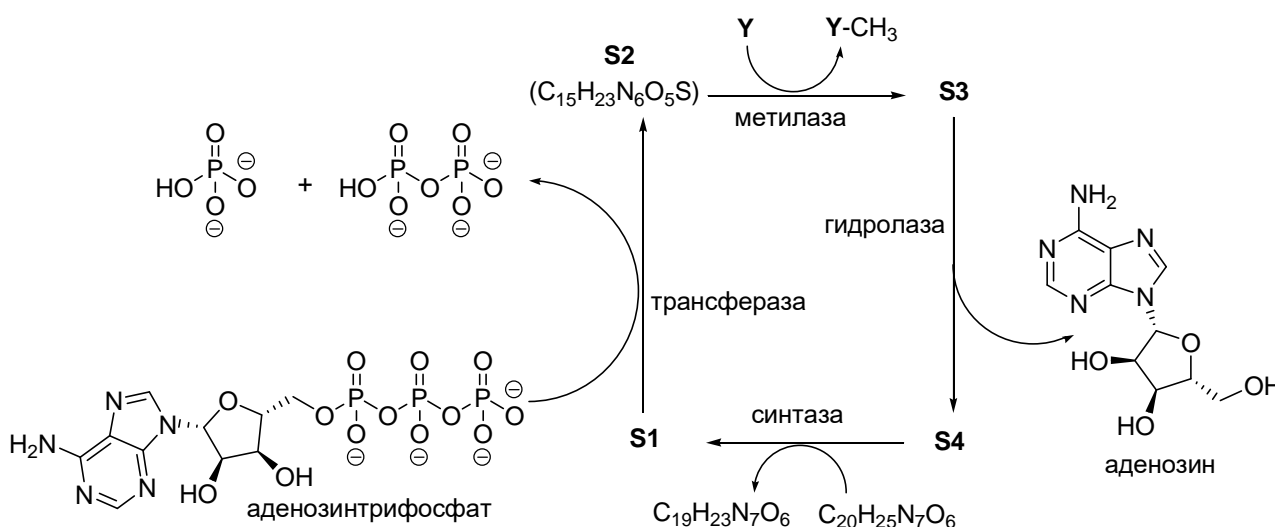
- Запишите уравнение реакции тиола RSH с CH₃HgOD; рассчитайте содержание тиольных групп в пептиде **P**.
- Схематически представив **P** трипептидом Lys-Cys-Val (используйте структурные формулы), запишите уравнение реакции превращения **P** в **P1**.

Определите молярное соотношение остатков лизина и цистеина в пептиде **P**.

Реакции раскрытия цикла производного тиолактона могут применяться для получения полимерных продуктов. Например, бифункциональный мономер **M** был получен природного соединения **X** двумя способами:



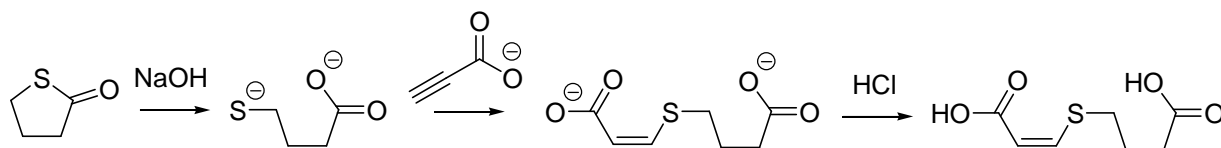
Вещество **X** является участником одного из важнейших биохимических циклов, результатом которого является метилирование многих субстратов (на схеме ниже обозначены обобщенно как **Y**).



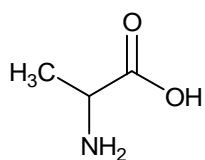
4. Определите заряд частицы **S2**, если субстраты **S1**, **S3**, **S4** – нейтральные частицы. Определите структуры **S1** – **S4** (учтите, что **S1** в водном растворе при pH 7 существует в виде цвиттер-иона). Укажите, какие два из четырех субстратов **S1** – **S4** могут являться соединением **X**.

5. Определите структуры соединений **A**, **B**, **M**.

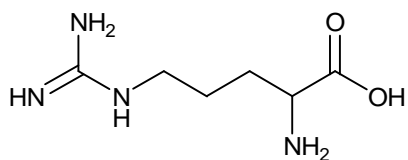
Обработка 0.001 моль **M** эквивалентным количеством пропиламина приводит к образованию полимера с молярной массой 36050 при конверсии мономера 90%. Примите во внимание, что механизм полимеризации **M** аналогичен механизму образования продукта в следующей схеме превращений.



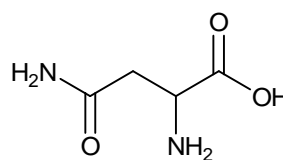
6. Запишите двухстадийный механизм роста цепи при полимеризации **M** и определите выход (по направлению, приводящему к росту цепи) каждой из двух стадий реакции.

Канонические α -аминокислоты

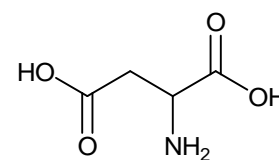
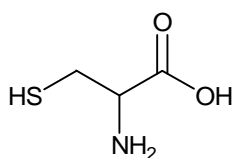
Аланин (Ala)



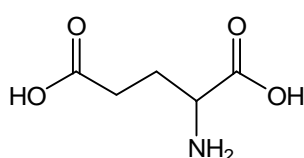
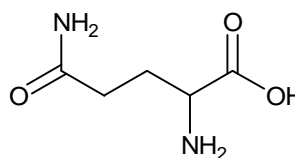
Аргинин (Arg)



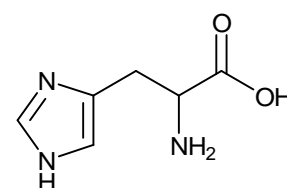
Аспарагин (Asn)

Аспарагиновая
кислота (Asp)

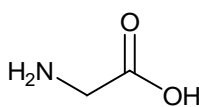
Цистеин (Cys)

Глутаминовая
кислота (Glu)

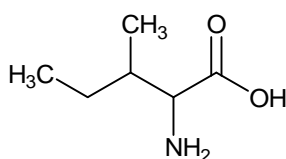
Глутамин (Gln)



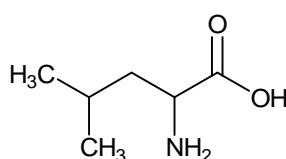
Гистидин (His)



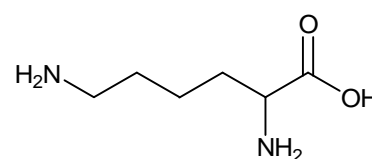
Глицин (Gly)



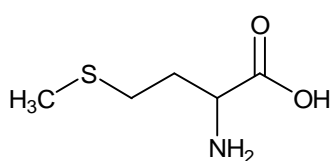
Изолейцин (Ile)



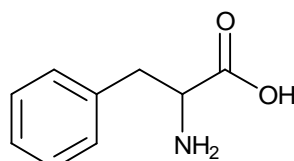
Лейцин (Leu)



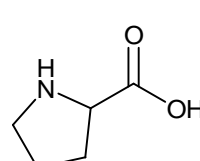
Лизин (Lys)



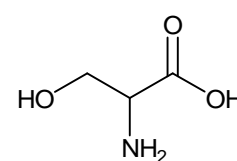
Метионин (Met)



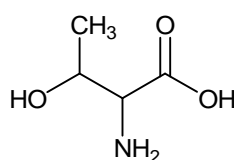
Фенилаланин (Phe)



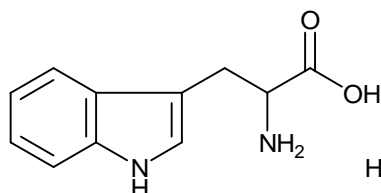
Пролин (Pro)



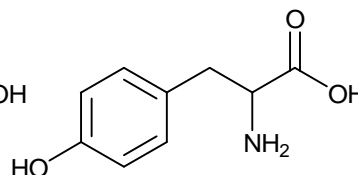
Серин (Ser)



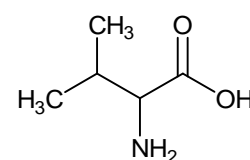
Треонин (Thr)



Триптофин (Trp)



Тирозин (Tyr)



Валин (Val)

РАЗДЕЛ III. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Общепринятым лабораторным способом получения раствора YNX_3 ($w_N = 42.42\%$) является многостадийное восстановление HNO_2 раствором HSO_3^- .

1. Расшифруйте YNX_3 и напишите суммарное уравнение его синтеза.

Для YNX_3 характерно образование катионов (Z^+) в подкисленных растворах, хотя и известен ряд сульфонатных производных, в которых образуются анионы.

2. Вычислите содержание (α , мол.%) катионов в 0.01 моль/л водном растворе YNX_3 ($pH=3$, $K_B=6.6 \cdot 10^{-9}$).

Два из сульфонатных производных образуется в процессе синтеза YNX_3 в очень быстрых стадиях, что не позволяет выделить их из раствора. Поэтому сульфонатные производные получают в виде солей из щелочных растворов. При $0^\circ C$ и 1 атм в 100 мл 0.01 моль/л раствора KOH растворяют 22.40 мл SO_2 и 0.08500 г KNO_2 , а затем пропускают еще 22.40 мл SO_2 до образования 0.1292 г соли **A** (выход 48%). Осторожный гидролиз **A** дает соль **B**, имеющую на одну связь $N-S$ меньше, чем в **A**.

3. Установите возможные анионы **1** и **2**, которые могли образоваться в растворе, если их M отличаются на 1 г/моль, а в **2** отсутствует связь $Y-X$. Расшифруйте **A** и **B**.

4. Приведите полную схему синтеза YNX_3 , если после образования **A** и **B** раствор обрабатывают HCl ($100^\circ C$) до образования соли с катионом Z^+ , обработка суспензии которой $NaOH$ в бутаноле дает осадок $NaCl$ и раствор YNX_3 .

Из сильнощелочного раствора **A** выделяют соль рубидия **E**, анион которой не содержит X , а длины связей почти как в **A**. Из раствора **A**, содержащего при $pH \sim 12$ анионы **1** и **2**, получают соль **I**, в анионе которой вдвое больше связей $N-S$, чем в **E**.

Соль	w, масс.%				Длины связей, нм			
	N	S	X	Rb	N-Y	S-Y	Y-X-Y	N-S
E	2.80	12.79	1.20		0.143	0.145	—	0.175
I	3.25		0.81	49.57	0.142	0.144	0.241	0.172

5. Расшифруйте **E** и **I**.

6. Изобразите структурные формулы анионов солей **A**, **B**, **E**, **I**.

Задача 2

Группы соединений **A1** – **A3** и **C1** – **C3** имеют одинаковый качественный, но различный количественный состав; в рядах **A1** – **A3** и **C1** – **C3** массовая доля кислорода уменьшается. Бледно-желтая жидкость **A1** является единственным продуктом взаимодействия оксидов **B** (43.98 мас.% O) и **C1** (74.06 мас.% O), взятых в мольном соотношении 1:3 (реакция 1). Обработка оксида **B** смесью щавелевой и разбавленной азотной кислот при нагревании приводит к образованию сине-зеленых кристаллов **A2** (реакция 2), но более удобным способом получения этого вещества является обменная реакция в растворе (реакция 3). Взаимодействие простого вещества **D** с **C2** при 0°C в присутствии ацетонитрила дает вещества **A3** (темно-красные кристаллы) и **C3** (реакция 4). При нагревании **A3** в инертной атмосфере образуется смесь **B** и продуктов разложения **C1** (реакция 5). Молекула **A1** имеет плоскость симметрии, а атомы элементов, образующих оксиды **B** и **C1**, в структуре **A1** не связаны друг с другом.

1. Определите соединения **A2** – **A3**, **B**, **C1** – **C3**, **D**. Запишите уравнения реакций 1 – 5.
2. Для соединения **A1** приведите структуру молекулярной формы, а также двух ионных форм, различающихся природой центрального атома в катионе и анионе.
3. Определите координационный полиэдр центрального атома **A1** и его координационное число.

Нагревание оксида **B** с SOCl_2 дает бледно-желтую жидкость **E** (реакция 6), обработка которой HF дает белый порошок **F** (45.98 мас.% F) (реакция 7). Взаимодействие последнего с **G** (производное силана, единственный синглетный сигнал в ^1H ЯМР спектре при 0.22 м.д. относительно тетраметилсилана, 24.38 мас.% Si) приводит к образованию вещества **A4**, качественный состав которого такой же, как у соединений **A1** – **A3** (реакция 8). **A4** – темно-красный порошок, при нагревании до 120°C разлагается со взрывом.

4. Запишите уравнения реакций 6 – 8, определите соединения **E** – **G** и **A4**.

Еще одно соединение, качественный состав которого совпадает с соединениями **A1** – **A4**, гипотетически может быть получено по следующей схеме (пока этот синтез осуществить не удалось из-за крайней нестабильности **A5**):



Соединения **H** и **I** содержат фтор (47.0 и 37.3 мас.%, соответственно).

5. Определите вещества **H** – **J** и **A5**.

Примечание: качественный состав соединений, образующих кристаллосольваты, приведен без учета молекул растворителя.

Задача 3

Природный минерал тетраэдрит состава $\text{Cu}_{12}\text{X}_4\text{S}_{13}$ в настоящее время является высокоэффективным термоэлектрическим материалом. При его взаимодействии с концентрированной азотной кислотой происходит выделение бурого газа и образование белого осадка **A**. Отфильтрованный осадок взаимодействует с цинком в солянокислом растворе с образованием газа **B**, который при пропускании через нагретую стеклянную трубочку разлагается с образованием металлического зеркала на стенках трубки, которое не растворяется в щелочном растворе гипохлорита натрия.

1. Определите неизвестные вещества и запишите упомянутые химические реакции, если известно, что степень окисления элемента **X** в тетраэдрите меньше, чем в **A**.

Кристаллизуется минерал в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки равным 10.33\AA . В одной элементарной ячейке тетраэдрита двадцать четыре атома меди находятся на ребрах, столько же атомов меди на гранях, а оставшиеся шесть атомов меди расположены внутри элементарной ячейки.

2. Рассчитайте число формульных единиц в одной элементарной ячейке тетраэдрита и укажите количество атомов серы, расположенных внутри элементарной ячейки, если известно, что все оставшиеся атомы серы занимают только вершины элементарной ячейки.

3. Определите теоретическую плотность тетраэдрита.

Эффективность термоэлектрического материала оценивается через безразмерный коэффициент термоэлектрической добротности ZT , который рассчитывается по формуле $ZT = S^2 \cdot T / (\rho \cdot \kappa)$, где S – коэффициент Зеебека материала, T – абсолютная температура, ρ – удельное электрическое сопротивление материала, κ – теплопроводность материала. Для тетраэдрита экспериментально были получены следующие величины, приведенные в таблице.

T, K	$S, \text{В/К}$	$\kappa, \text{Вт/м}\cdot\text{К}$	ZT
300	$2.2 \cdot 10^{-4}$	0.5	0.9075
600	$2.5 \cdot 10^{-4}$	1.5	1.25

4. Рассчитайте величину запрещенной зоны тетраэдрита E_g , если известно, что она связана с удельной электропроводностью (σ) уравнением Аррениуса $\sigma(T) = \sigma_0 \cdot \exp(-E_g / (2k_B \cdot T))$. Константу Больцмана принять равной $8.617 \cdot 10^{-5}$ эВ/К.

Термоэлектрическую эффективность тетраэдрита повышают путем химической модификации, так замещение атомов меди на железо приводит к резкому возрастанию термоэлектрической добротности материала.

5. Рассчитайте состав железо-замещенного тетраэдрита, если известно, что медь в тетраэдрите существует в двух степенях окисления +1 и +2, после замещения количество атомов меди в степени окисления +2 уменьшилось в 2 раза, а все железо входит в тетраэдрит в степени окисления +3.

РАЗДЕЛ IV. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Для большинства химиков определение ароматичности состоит в следующей фразе:

“Для того, чтобы молекула могла быть ароматической, она должна содержать хотя бы один плоский цикл, каждый из атомов которого располагает пригодной для образования ароматической системы p -орбиталью. В этом цикле должно быть $4n+2$ (то есть 2, 6, 10, 14, 18, 22 и т.п.) электронов.”

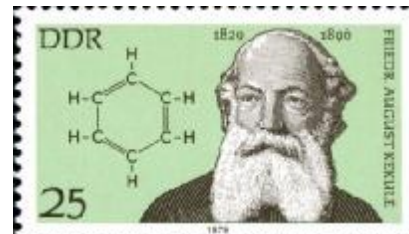


Рис. 1 Немецкая марка посвященная открытию молекулы бензола

Однако в последнее время понятие ароматичности значительно расширилось. Было показано, что плоские системы образованные не только π -, а и σ -связями могут быть ароматичными, при соблюдении правила Хюккеля. Так используя расширенное определение ароматичности можно легко объяснить следующие факты:

A. Катион **A**, с $m/z = 3$ находится в значительном количестве в межзвездном пространстве

B. Лазерное испарение смеси алюминия с Na_2CO_3 приводит к образованию отрицательно заряженного иона **B** с $m/z = 131$, который имеет ось симметрии 4-го порядка.

C. Кристаллическая структура соединения $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ представляет собой $(\text{Li}_6^{6+}[\text{C}])_2 (\text{Li}_{12}^{10+}[\text{Si}_4]^{10-})_2$

D. Кристаллическая амальгамма натрия Na_3Hg_2 содержит плоско квадратный анион **D**.

E. При изучении биметаллической системы Pt-Zn в каталитическом гидрировании был обнаружен анион **E**, масс спектр которого изображен на Рис. 2. Также известно, что **E** имеет ось симметрии 5-го порядка и все атомы водорода в нем находятся в одной плоскости с атомом платины.

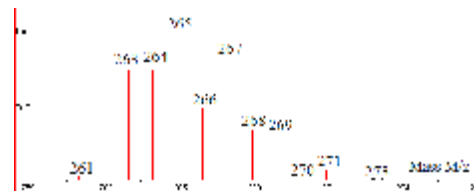


Рис. 2 Масс спектр аниона **D**

1. Приведите структуры частиц **A** – **E** и укажите количество электронов, что участвуют в образовании ароматической системы.

Кроме σ -ароматических соединений химикам удалось получить молекулы, которые в своей структура которых стабилизирована как π - так и σ -ароматичностью. История такого типа соединений началась с 1988 года, когда было обнаружено, что при окислении оранжевого кристаллического бинарного соединения **F** (содержит 8.65% элемента **X**) в системе $\text{H}_2\text{O}_2 - (\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O} - \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ было получено голубое ионное соединение **G** (содержит 8.49% элемента **X**). Спектральные свойства соединения **G** подтвердили его двойную ароматичность, однако исследовать его структуру в кристаллическом состоянии не удалось, что ставило под сомнение столь смелую гипотезу. В том же году удалось исследовать

структуру пурпурного кристаллического ионного соединения **N**, однако в этом случае оказалось, что дикатион **N** имеет меньшую, чем ожидалось симметрию. Однозначно получить соединение и доказать двойную ароматичность удалось лишь в 2018 году. Синтез был осуществлен в две стадии. На первой стадии бесцветное кристаллическое бинарное соединение **O** (содержит 13.07% элемента **X**) было обработано избытком PhSeNa, с образованием желтых кристаллов **P**. Обработка **P** двумя эквивалентами NOSbF₆ привело к образованию зелено-голубых кристаллов **Q** (содержит 34.07% элемента **X**). Изучение их показало, что все Se–Se расстояния в **P** и **Q** одинаковы, но их значения 3.38 Å и 3.26 Å соответственно.

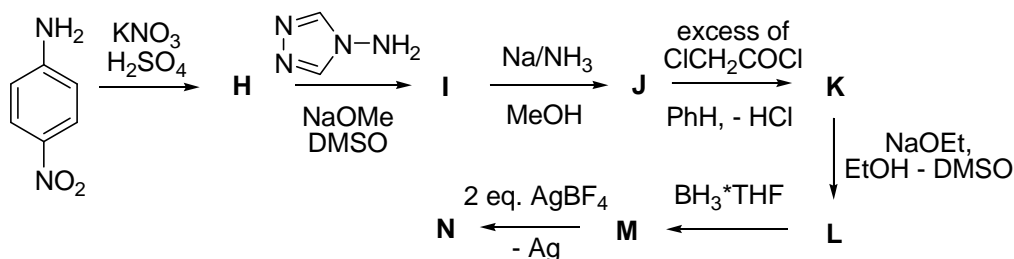
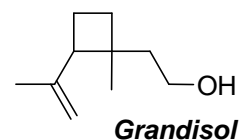


Схема 1. Синтез ионного соединения **N**.

2. Расшифруйте элемент **X** и соединения **F** – **Q**. Известно, что соединение **I** имеет ось симметрии 3-го порядка, соединения **J** и **L** – ось симметрии 6-го порядка, а катион **N** – ось симметрии 2-го порядка.

Задача 2

Молекула грандисола была впервые выделена в 1967 году и является одним из феромонов хлопкового долгоносика (*Anthonomus grandis*) – большого вредителя хлопковых растений. От нашествия долгоносиков серьезно пострадала хлопковая промышленность в 1970-х годах. Для борьбы с этими насекомыми начали использовать 4-х компонентную смесь, в которой грандисол является главным компонентом.



Установление конституции молекулы грандисола было сделано встречным синтезом в 1969 году и она приведена на рисунке

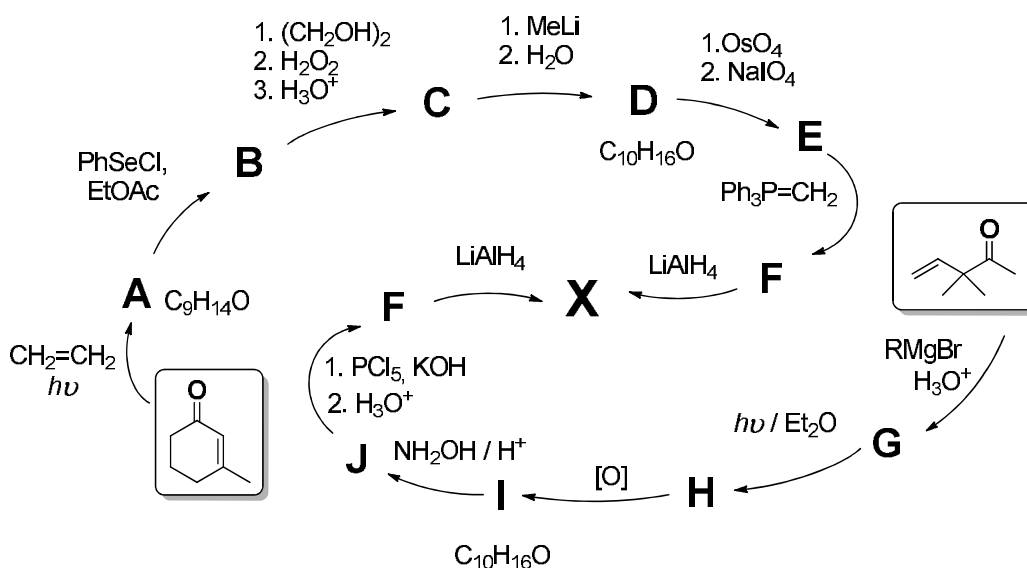
1. Приведите все возможные стереоизомеры грандисола и определите в них конфигурации стереоцентров.
2. Приведите структуры продуктов реакции грандисола с 1) Na, 2) mCPBA, 3) NBS, (PhCO₂)₂, 4) CrO₃·2Py. Стереохимией продуктов можно пренебречь.

Экстракция грандисола из насекомых очень длительный и трудоемкий процесс, что сделало его синтез очень привлекательной альтернативой. К тому же было показано, что энантиоселективный синтез в этом случае вовсе не является обязательным, так как

рацемическая диастереомерно чистая смесь достаточно эффективна. Данный факт объясняется тем, что природный феромон содержит *1R,2S*-грандисол и *1S,2R*-грандисаль (соответствующий альдегид).

3. **Приведите структуры** природного грандисола, грандисаля и диастереомерно чистого синтетического грандисола **X**.

На данный момент описано 35 различных подходов к синтезу грандисола. Принимая во внимание важность диастереомерной чистоты продукта, большинство стратегий основано на использовании конденсированных производных циклобутана, в которых задавалась относительная конфигурация двух стереоцентров. Ниже приведено два таких примера:

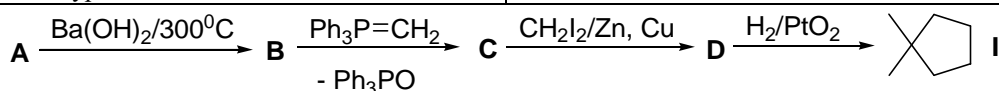


Вещества **D** и **I** являются изомерами $C_{10}H_{16}O$. ПМР спектр вещества **I**: $\delta = 0.95$ (3H, s), 0.97 (3H, s), 1.00 – 1.30 (2H, m), 1.31 (3H, s), 1.4 – 2.0 (3H, m), 2.30 (1H, d, $J = 19$ Hz), 2.49 (1H, d, $J = 19$ Hz). В ИК спектре вещества **I** присутствует интенсивная полоса при 1760 см^{-1} . В спектре ПМР вещества **D** среди других наблюдается два синглета с интегральной интенсивностью в 3 протона, 2 однопротонных сигнала в области 5.8 – 6.0 м.д а также при добавлении D_2O исчезает один из сигналов интенсивностью в 1 протон. В ИК спектре соединения **D** наблюдается интенсивная полоса при 3480 см^{-1} .

4. **Расшифруйте** неизвестные вещества **A** – **J** и $RMgBr$ учитывая, что вещество $RMgBr$ – имеет разветвленный углеродный скелет

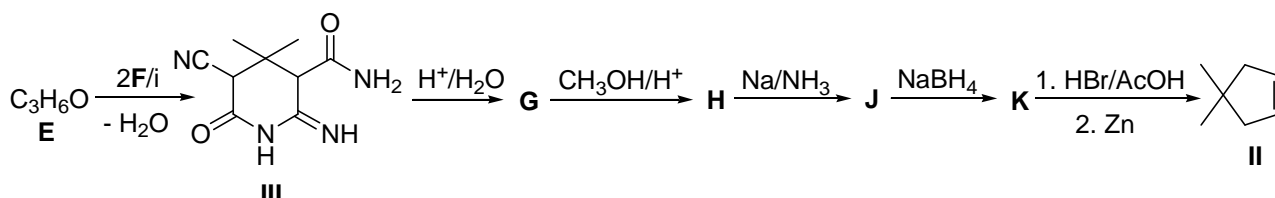
Задача 3

В синтезе ряда природных полициклических соединений, используемых в парфюмерии, медицине, для прогнозирования запасов нефти, важная роль принадлежит циклам средних размеров, содержащих *гем*-диметильный фрагмент. Синтез *гем*-диметилциклопентана **I** представлен на схеме:



1. Расшифруйте соединения **A**, **B**, **C**, **D**, если **A** имеет простейшую формулу $C_xH_{x+y}O_y$, $w(H) = 6.85\%$ и титруется двумя эквивалентами щелочи; **B** и **C** – моноциклы, а **D** – спироцикл, который в 1H ЯМР спектре имеет три сигнала одинаковой интенсивности.

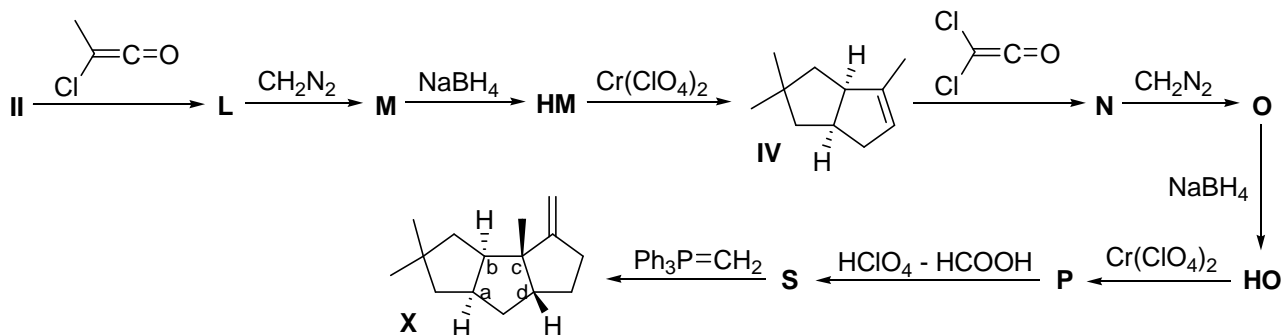
Для проведения каскадной полициклизации используют *гем*-диметилциклоалкены. Синтез 3,3-диметилциклопентена (**II**) проведен в несколько стадий:



2. Расшифруйте соединения **E**, **F**, **G**, **H**, **J**, **K**, если **G** – гомолог **A** и содержит в спектре 1H ЯМР три синглета (3 : 2 : 1); **J** и **K** – циклические структуры.

3. Выберите условие (i) проведения реакции $E + 2F$: а) т; б) $HN(CH_2)_5$; в) $LiN(i-Pr)_2$.

Синтез природного полицикла хирсутена (**X**), включающий тандемную циклизацию, проведен из *гем*-диметилциклопентена **II**:



4. Расшифруйте соединения **L**, **M**, **HM**, **N**, **O**, **HO**, **P** и **S**, если стадии $L \rightarrow M$ и $N \rightarrow O$ проходят с расширением цикла через образование неустойчивых цвиттер-ионов **L'** и **N'**; **M**, **N**, **O**, **S** в ИК-спектре имеют полосу $\sim 1750\text{ см}^{-1}$.

5. Предложите структуру интермедиата **L'**, образующегося как продукт нуклеофильного присоединения CH_2N_2 к **L**.

6. Установите, из каких исходных веществ получены кетены для реакций: $II \rightarrow L$ и $IV \rightarrow N$:
1) $CH_3CHClCOCl$; 2) Cl_3CCOCl ; 3) Zn/Cu ; 4) $(C_2H_5)_3N$.

7. Укажите конфигурацию атомов a, b, c, d в хирсутене **X**.

РАЗДЕЛ V. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Анион комплексной соли **P**, содержащий трехвалентный хром, используют для обнаружения и определения некоторых аминов и лекарственных препаратов на их основе. Для подтверждения состава соли провели ряд экспериментов. Азот в составе соли **P** определяли двумя методами.

Метод 1. Навеску соли **P** массой 0.10 г поместили в круглодонную колбу, добавили 40 мл 5%-ного раствора NaOH и закрыли колбу газоотводной трубкой. Конец трубки поместили в приемник, содержащий 50 мл 2%-ной борной кислоты. Полученную смесь прокипятили в течение 10 мин и оттитровали содержимое приемника раствором соляной кислоты с индикатором бромкрезоловым зеленым (рН перехода окраски 3.8 – 5.4). На титрование ушло 14.13 мл 0.0600 М раствора HCl.

Метод 2. Использовали способность катионов аммония образовывать с формальдегидом уротропин с выделением кислоты. К раствору навески соли **P** массой 0.10 г добавили избыток формальдегида и оттитровали раствор, затратив 5.65 мл 0.0500 М раствора щелочи.

1. Запишите уравнение реакции, протекающей при поглощении аммиака раствором борной кислоты (реакция **1**); а также реакции титрования содержимого приемника соляной кислотой (реакция **2**).
2. Запишите в ионной форме уравнение реакции, происходящей при добавлении формальдегида к раствору соли **P** (реакция **3**).
3. Рассчитайте количество моль азота в исходной соли, определенное по методам **1** и **2**. В состав каких частиц входит азот, определенный данными методами?
4. Каково значение рН раствора ($\text{pH} < 7$, $\text{pH} > 7$, $\text{pH} = 7$) в точке эквивалентности при титровании в методе **2**? Можно ли при визуальной индикации использовать для этих целей индикатор из метода **1**?

Навеску соли **P** массой 0.10 г поместили в коническую колбу, прилили 10 мл 0.1 М раствора NaOH и прокипятили. При этом комплекс разрушался с выделением газа с резким запахом и образованием зеленого осадка. Суспензию охладили и добавили 10 мл 2М азотной кислоты, а также несколько капель раствора Fe^{3+} в качестве индикатора. Образовался ярко-красный раствор, который далее оттитровали по Фольгарду раствором соли серебра до перехода окраски из красной в бледную серо-зеленую. На титрование затратили 22.6 мл 0.0500 М раствора AgNO_3 .

5. Какой ион определяли при помощи титрования по Фольгарду?

53-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2019	Санкт-Петербург
II теоретический тур	Задания

6. На основании приведенных данных рассчитайте количество моль этого иона в составе соли **P**.

Для определения потери массы при нагревании навеску соли **P** (1.000 г) выдерживали в течение трех часов при 105°C. Потери составили 5.085% по массе.

7. Рассчитайте количество моль компонента, который улетучивается при нагревании соли **P**.

8. На основании полученных данных выведите формулу соли **P**, если ее молекулярная масса не превышает 600 г/моль.

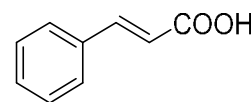
9. Предложите реакцию разложения соли **P** раствором щелочи с выделением газа и образованием осадка (реакция 4).

Для получения соли **P** роданид аммония расплавляют и при постоянном перемешивании, добавляют смесь дихромата и роданида аммония. Через некоторое время начинается бурная реакция 5, сопровождающаяся выделением аммиака. Реакционную смесь охлаждают, продукт растирают в порошок и обрабатывают ледяной водой. Нерастворившийся осадок отделяют от маточного раствора под вакуумом и вносят в воду, нагретую до 70°C. Раствор фильтруют и помещают на ночь в холодильник, где из него выделяются кристаллы соли **P**.

10. Предложите уравнение реакции синтеза соли **P** в расплаве молекулярном виде (реакция 5б), учитывая, что основные продукты окисления роданида – сульфат- и цианат-ионы. Для упрощения расстановки коэффициентов запишите реакцию в расплаве в ионном виде (реакция 5а) с восстановлением дихромата до иона Cr³⁺.

Задача 2

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) – это мощный метод разделения, качественного и количественного анализа сложных смесей веществ. С его помощью можно решать и другие аналитические задачи, например, определять константы диссоциации кислот в водно-органических фазах. В данной задаче предлагается оценить значение pK_a феруловой кислоты (*транс*-4-гидрокси-3-метокси коричная кислота, НА) в смеси 30% CH₃CN – 70% формиатный буфер ($pK_{a, HCOOH} = 3.75$).



Коричная кислота

1. Приведите структурную формулу феруловой кислоты и обведите функциональную группу, диссоциирующую в условиях действия формиатного буфера.

Метод основан на зависимости фактора удерживания k , рассчитываемого из времен удерживания удерживаемого (t_r) и не удерживаемого (t_m) компонентов, от pH ($pH = -\lg a_{H^+}$).

В свою очередь, для слабой кислоты фактор удерживания k связан с мольными долями

протонированной (c_{HA}) и депротонированной (c_{A^-}) форм и соответствующими факторами

$$\text{удерживания } (k_{HA} \text{ и } k_{A^-}): k = \frac{t_r - t_m}{t_m} = c_{HA} k_{HA} + c_{A^-} k_{A^-}.$$

Для разбавленных водных растворов влияние ионной силы и коэффициенты активности ионных частиц обычно не учитывают, однако для исследуемой буферно-ацетонитрильной системы это может иметь существенное значение. Поэтому выражение для константы диссоциации кислоты приобретает вид:

$$K_a = \frac{a_{H^+} a_{A^-}}{a_{HA}} = \frac{a_{H^+} g_{A^-} [A^-]}{[HA]}.$$

2. Получите выражение зависимости фактора удерживания k от K_a и a_{H^+} .

Коэффициент активности g_{A^-} можно оценить из уравнения Дебая–Хюккеля и выражения для ионной силы раствора I , учитывающей влияние всех ионов X_i , находящихся в

$$\text{растворе, и их заряд } z_i: -\lg g = \frac{A\sqrt{I}}{1 + a_0 B\sqrt{I}}, \quad I = 0.5 \sum z_i^2 [X_i].$$

Для исследуемой смеси растворителей: $A = 0.6476 \text{ M}^{-1/2}$, $a_0 B = 1.5918 \text{ M}^{-1/2}$.

Для хроматографического эксперимента использовали три буферно-ацетонитрильных раствора с pH 3.15, 3.93 и 4.35, общая концентрация HCOONa и HCOOH в которых составляет 0.010 М.

3. Заполните следующую таблицу о составе исследуемых растворов:

№	pH	c_{HCOONa} , М	c_{HCOOH} , М	I , М	g_{A^-}
1	3.15				
2	3.93				
3	4.35				

Время удерживания неударживаемого компонента t_m (0.01% раствор KBr) составило 100.0 с, а времена удерживания феруловой кислоты оказались равными 233.3, 229.7 и 223.3 с, соответственно, для растворов **1**, **2** и **3**.

4. Рассчитайте факторы удерживания k для трёх исследуемых растворов.

5. Используя выражение, полученное Вами в п. 2, определите pK_a феруловой кислоты и значения факторов удерживания её протонированной и депротонированной форм k_{HA} и k_{A^-} .

Если вы не получили ответ на вопросы 3 и 4, примите следующие значения g_{A^-} : 0.90, 0.85, 0.80 и k : 1.482, 1.350, 1.151 для растворов **1**, **2** и **3**, соответственно.

6. Какое значение pK_a (выше, ниже или не изменится) будет иметь феруловая кислота в водном растворе по сравнению с системой буфер – ацетонитрил?

Задача 3

Энология – наука о вине, включающая изучение процессов, происходящих при брожении виноградного сока. Один из таких процессов – образование «винного камня» (wine diamonds) – кристаллов, состоящих преимущественно из гидротартрата калия ($\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$) и образующихся также при хранении вина при низких температурах. Константы диссоциации винной кислоты: $9.12 \cdot 10^{-4}$ и $4.26 \cdot 10^{-5}$.

1. Рассчитайте значения $pK_{a,1}$ и $pK_{a,2}$ для винной кислоты.
2. При каком значении pH_{max} содержание гидротартрат-иона оказывается максимальным?
3. Схематически изобразите диаграмму распределения всех форм винной кислоты (H_2A , HA^- , A^{2-}) в зависимости от pH. Нанесите на неё $pK_{a,1}$, $pK_{a,2}$ и pH_{max} .

Произведение растворимости гидротартрата калия составляет $5.00 \cdot 10^{-5}$ при 25°C , но в большинстве случаев его растворимость в вине повышена за счёт равновесий с участием винной кислоты с другими ионами и органическими веществами. Содержание ионов калия в вине составляет в среднем 1.0 г/л, общая концентрация винной кислоты – 1.4 г/л, а pH вина равен приблизительно 3.5.

4. Как теоретически должен изменяться pH вина при образовании кристаллов винного камня за счёт охлаждения раствора, если pH ниже pH_{max} ? Если выше pH_{max} ? Укажите равновесия, обуславливающие эти эффекты.
5. Какая доля винной кислоты относительно общего содержания находится в форме свободного гидротартрат-аниона (HA^-) в вине?
6. Какая доля винной кислоты относительно общего содержания не участвует в кислотно-основном равновесии, т.е. связана в комплексы с другими ионами (не с H^+) и органическими веществами?
7. В каком диапазоне pH из водного раствора, содержащего ионы калия и винную кислоту в тех же общих концентрациях, как в вине, выпадает осадок гидротартрата калия?