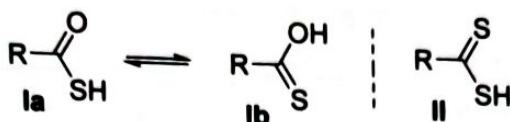


# Теоретический тур 2

## Органическая химия

### Задача 1

Тио- (I) и дитиокарбоновые (II) кислоты – серусодержащие аналоги карбоновых кислот, в которых один или два атома кислорода карбоксильной группы заменены на серу. Тиокарбоновые кислоты существуют в виде смеси таутомеров Ia и Ib.



1. Исходя из толуола и только из реагентов 1–6, предложите пути синтеза кислот I и II (должны быть использованы все реагенты).

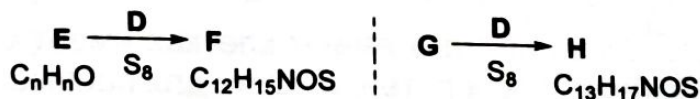
1. 1) CS <sub>2</sub> ; 2) H <sub>3</sub> O <sup>+</sup>	2. SOCl <sub>2</sub>	3. Br <sub>2</sub> /hv
4. NaSH	5. KMnO <sub>4</sub> /H <sub>3</sub> O <sup>+</sup> /t	6. Mg/эфир

Реакция Вильгеродта-Киндлера (WK) позволяет получать соединения, содержащие тиокарбонильную группу. Одним из реагентов в реакции WK



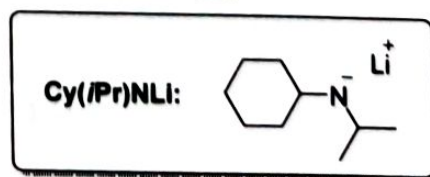
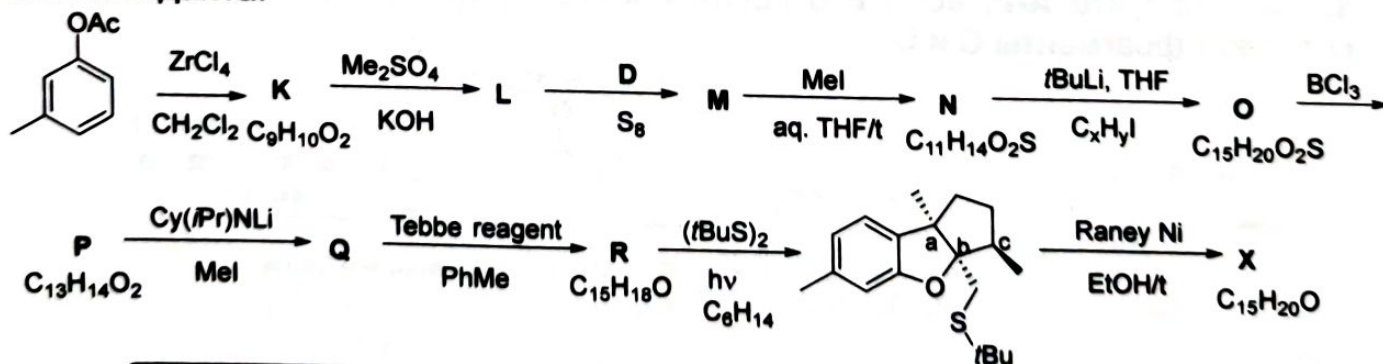
является D, который получают по схеме: A + 2B → C  $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4/\text{t}}$  D  
 2. Расшифруйте A–D, если в C w<sub>C</sub> = 45.71%, w<sub>H</sub> = 10.48%, w<sub>N</sub> = 13.33%;  
<sup>1</sup>H ЯМР спектры A и B содержат только по одному сигналу; D существует в виде конформации кресла.

Реакцию WK можно продемонстрировать на примере взаимодействия кетона E (C<sub>n</sub>H<sub>n</sub>O) с D в присутствии серы. Аналогично реагирует гомолог E – соединение G. Алифатическая часть <sup>1</sup>H ЯМР спектра F содержит синглет (2H) и два мультиплета по 4H каждый, а H – два триплета по 2H и два мультиплета по 4H; в <sup>1</sup>H ЯМР спектре G нет синглетов.



3. Установите E–H.

Реакция WK использовалась в синтезе дебромоаплизина X – природного антиоксиданта:

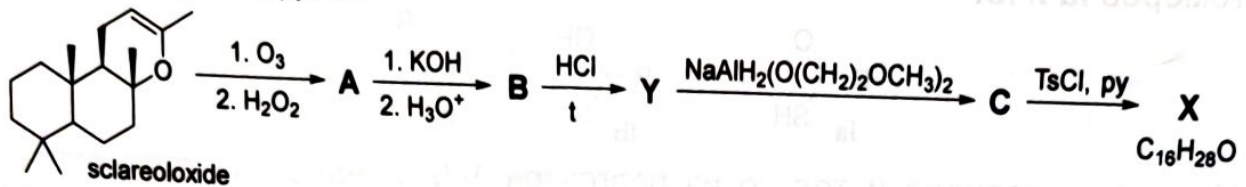


4. Установите структуры K–R, X, иодида C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>I.

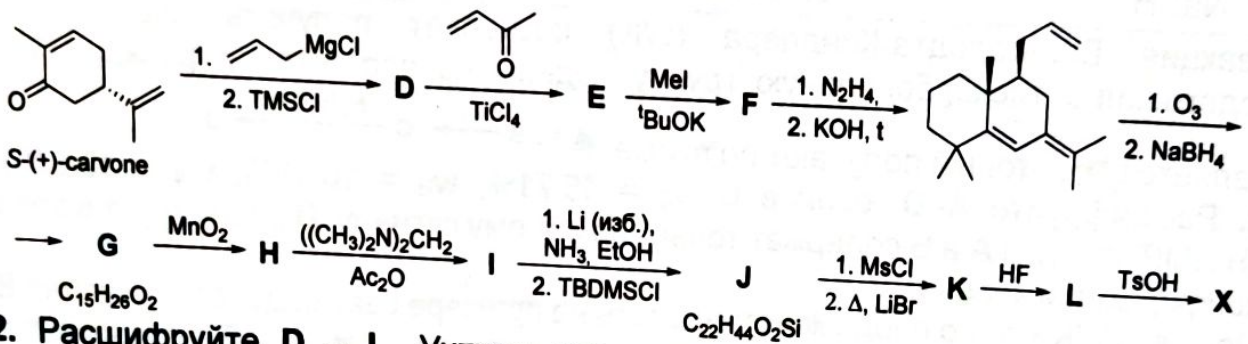
5. В структуре предшественника X укажите (R/S) конфигурации хиральных центров a–c.

## Задача 2

Натуральная амбра - продукт жизнедеятельности кашалотов, высоко ценится в парфюмерии и используется как фиксатор запаха. Одним из ключевых компонентов, отвечающих за запах амбры, является природный терпеноид амброксид **X**, который был получен из компонента эфирного масла мускатного шалфея склареоида **Y**.



1. Установите строение соединений **A** – **C**, склареоида **Y** и амброксид **X**. Позднее были предложена синтетическая схема получения амброксид из карвона.

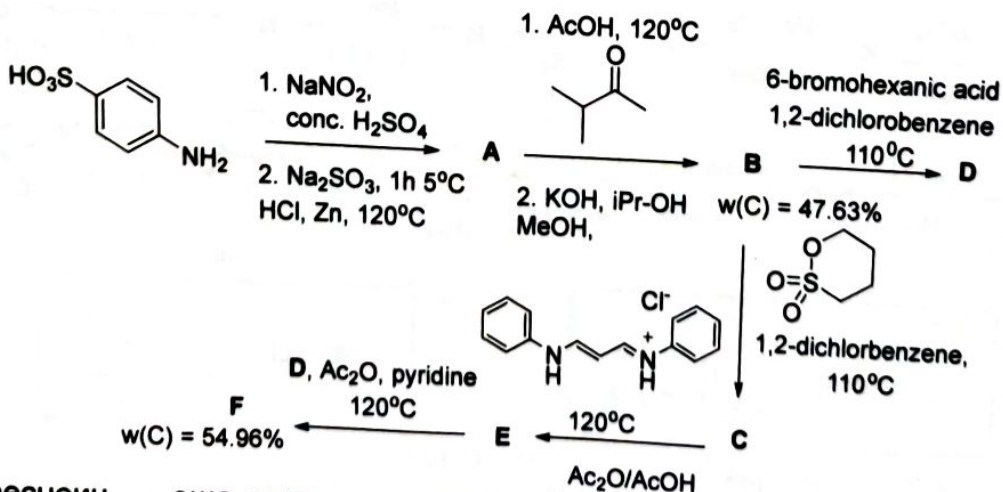


2. Расшифруйте **D** – **L**. Учтите, что молекула вещества **F** содержит три хиральных центра.

## Задача 3

Визуализация отдельных молекул в живых клетках имеет огромное значение для расшифровки биохимических путей, а также для понимания возникновения болезней. Для этого используются флуоресцентные красители. Общие схемы синтеза некоторых классов красителей приведены ниже.

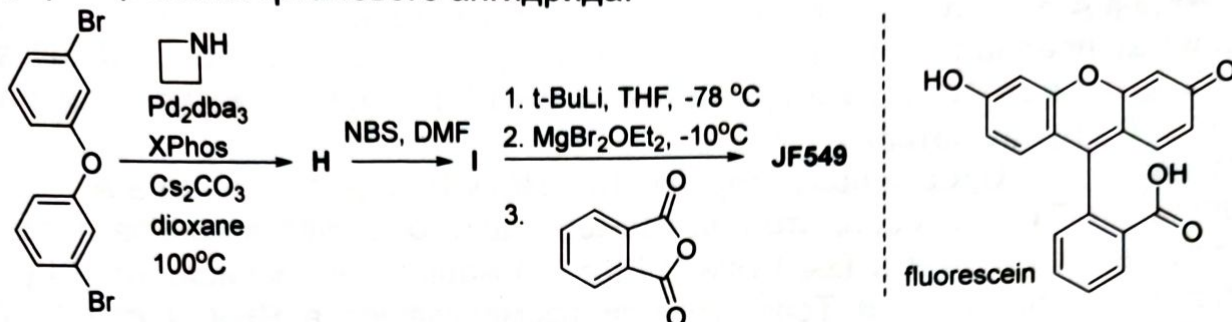
1. Расшифруйте **A-F**, если **F** относится к классу цианиновых красителей. **F** содержит фрагменты **C** и **D**.



Флуоресцеин — еще один популярный и исторически важный краситель. В 1800-х годах было использовано 80 тонн флуоресцеина, чтобы подтвердить,

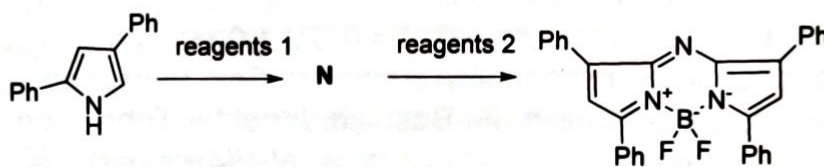
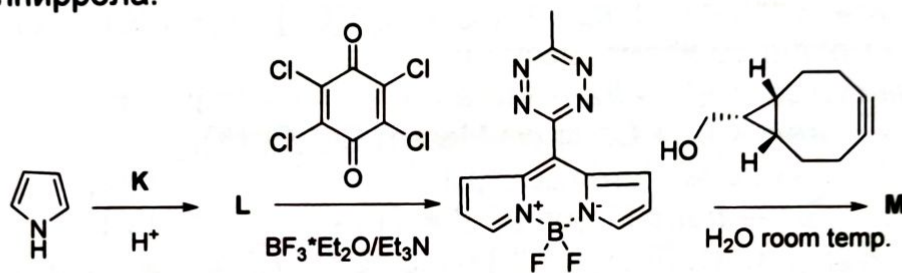
что реки Дунай и Рейн сливаются. Флуоресцеин может быть синтезирован в одну стадию. Родаминовый краситель **JF549** структурно схож с флуоресцеином, в настоящее время этот краситель популярен для микроскопии живых клеток.

2. Расшифруйте структуры **H**, **I** и **JF549**; предложите одностадийный синтез флуоресцеина из фталевого ангидрида.



**BODIPY** и аза-**BODIPY** - привлекательные типы флуорофоров. Синтез **BODIPY**, используемого для биоконъюгации, приведен ниже.

3. Расшифруйте **K**, **L** и **M**; предложите двухстадийный синтез аза-**BODIPY** из 2,4-дифенилпиррола.



## Физическая химия

### Задача 1

Изомеризацию  $cis\text{-Me(en)}_2\text{Cl}_2^+ \rightleftharpoons trans\text{-Me(en)}_2\text{Cl}_2^+$  можно осуществить по схеме: зеленый **A** → фиолетовый **B** → зеленый **D** → зеленый **A**.

1. Расшифруйте хлориды **A** и **B**, если они содержат по 42% этилендиамина (en), у катиона в **A** есть, а в **B** нет элемента симметрии  $i$  (центр инверсии).

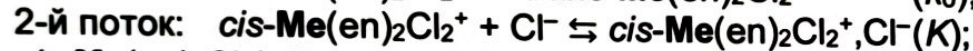
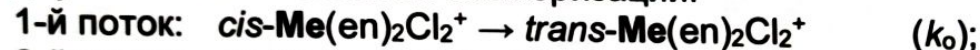
Drew и Patt предположили, что при изомеризации разрывается связь **Me-N**, а в **D** есть катион  $en\text{-H}^+$ . Но методами XRD и  $^1\text{H NMR}$  было показано наличие в твёрдом **D** другого катиона –  $\text{H}_5\text{O}_2^+$ .

2. Расшифруйте **D**, если при потере по 10%  $\text{HCl}$  и  $\text{H}_2\text{O}$  он переходит в **A**.

Позднее Brown установил, что при изомеризации образуется ионная пара, а наблюдаемая константа ( $k_{\text{obs}}$ ) при  $[\text{Cl}^-] > 0.1$  моль·л $^{-1}$  не зависит от  $[\text{Cl}^-]$ . В 1965 г. Bosnich, Ingold и Tobe изучили изомеризацию в  $\text{CH}_3\text{OH}$  при 35°C,  $[\text{Cl}^-] = 0+0.1$  моль·л $^{-1}$  и установили, что  $k_{\text{obs}}$  зависит от  $[\text{Cl}^-]$  (таблица).

$[\text{Cl}^-] \cdot 10^2$ , моль·л $^{-1}$	0	0.5	1.0	5.0	7.5	10
$k_{\text{obs}} \cdot 10^3$ , мин $^{-1}$	3.2	5.5	6.1	6.9	7.0	7.1

Они предложили уравнение  $k_{\text{obs}} = (k_0 + k_{\text{ip}}K[\text{Cl}^-]) / (1 + K[\text{Cl}^-])$ , описывающее двухпоточный механизм изомеризации:



3. Вычислите  $k_0$ ,  $k_{\text{ip}}$ ,  $K$ , используя  $[\text{Cl}^-] = 0.5 \cdot 10^{-2}$  и  $7.5 \cdot 10^{-2}$  моль·л $^{-1}$ .

4. Укажите условия, при которых  $k_{\text{obs}}$  соответствует данным Brown. Подтвердите это, вычислив  $k_{\text{obs}}$  для  $[\text{Cl}^-] = 0.5$  и  $1.0$  моль·л $^{-1}$ .

Вычисленное значение  $K$  оказалось слишком большим для ионной пары с  $z = |1|$ , на что не обратили внимания Bosnich, Ingold и Tobe. Величину  $K$  можно оценить по уравнению  $\Delta G^\circ = (z_+ \cdot z_- \cdot e^2 \cdot N_A) / (4\pi \cdot \epsilon_0 \cdot \epsilon \cdot r) = -RT \ln K$ , где  $e = 1.602 \cdot 10^{-19}$  Кл,  $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12}$  Ф·м $^{-1}$  – электрическая константа,  $\epsilon = 32$  – диэлектрическая проницаемость  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $r = 6.2 \cdot 10^{-10}$  м – расстояние между ионами в паре.

5. Вычислите  $\Delta G^\circ$  и  $K$  для  $\text{Me(en)}_2\text{Cl}_2^+, \text{Cl}^-$  и  $\text{Me(en)}_2\text{Cl}^{2+}, \text{Cl}^-$  при 35°C и укажите, какая из  $K$  лучше описывает эксперимент.

Экспериментальные результаты без изменения уравнения для  $k_{\text{obs}}$  можно описать, используя в механизме ионную пару  $\text{Me(en)}_2\text{Cl}^{2+}, \text{Cl}^-$  и полную диссоциацию  $\text{Me(en)}_2\text{Cl}_2^+$ .

6. Предложите свой двухпоточный механизм, если он похож на предложенный Bosnich, Ingold и Tobe, но с ионной парой  $\text{Me(en)}_2\text{Cl}^{2+}, \text{Cl}^-$ .

7. Методом стационарных приближений выведите уравнение для  $k_{\text{obs}}$ , используя мольные доли  $\text{Me(en)}_2\text{Cl}^{2+}$  и  $\text{Me(en)}_2\text{Cl}_2^+, \text{Cl}^-$  и свой механизм.

### Задача 2

Ионная модель основана на предположении, что в узлах кристаллической решётки находятся сферические ионы с определёнными целочисленными зарядами. Модель часто хорошо работает даже в случае многоатомных ионов. Распространённым катионом такого рода является ион аммония  $\text{NH}_4^+$ . Представление о радиусах многоатомных ионов позволила ввести теория

Капустинского, который в 1956 г. предложил универсальную формулу для энергии кристаллической решётки ( $T = 0 \text{ K}$ ):  $L_0 = Wv \frac{|z_+ z_-| e^2}{r_+ + r_-}$ , (1)

где  $v$  – число ионов в одной молекуле,  $r_{\pm}$  – радиусы ионов,  $z_{\pm}$  – их зарядовые числа,  $e$  – элементарный заряд,  $W = 1.079 \cdot 10^5 \text{ кДж} \cdot \text{пм} \cdot \text{моль}^{-1}$  – константа. В табл. 1 сравниваются энтальпии образования ряда солей аммония и их рубидиевых аналогов. Видно, что разность почти постоянна, и с хорошим приближением можно считать, что она равна  $128 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

Таблица 1. Энтальпии образования солей аммония и рубидия,  $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

$X^-$	$-\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4X, \text{тв})$	$-\Delta_f H^\circ(\text{RbX}, \text{тв})$	Разность
$\text{Cl}^-$	314	435	121
$\text{Br}^-$	271	394	123
$\text{I}^-$	201	333	132
$\text{NO}_3^-$	366	494	128
$\text{ClO}_4^-$	295	434	139

Таблица 2. Кристаллические радиусы некоторых ионов, пм

$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{NH}_4^+$	$\text{Rb}^+$	$\text{Cs}^+$
74	102	138	146	149	170

Таблица 3. Энтальпии образования некоторых соединений при  $298.15 \text{ K}$ ,  $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$

$\text{RbOH}(\text{тв})$	$\text{RbNH}_2(\text{тв})$	$\text{RbH}(\text{тв})$	$\text{NH}_3(\text{г})$	$\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	$\text{NH}_4^+(\text{г})$	$\text{Rb}^+(\text{г})$
-418.4	-109.6	-47.7	-46.1	-361.2	619	490

1. Анализируя уравнение (1) и данные в табл. 2, объясните, почему постоянная разность не наблюдается при сравнении солей аммония и натрия.

2. а) Рассчитайте  $\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$  твёрдых соединений аммония  $\text{NH}_4^+\text{OH}^-$ ,  $\text{NH}_4^+\text{NH}_2^-$  и  $\text{NH}_4^+\text{H}^-$ , используя указанную выше разность и данные в табл. 3;

б) Какие соединения неустойчивы по отношению к образующим их элементам?

3. Для трёх соединений из вопроса 2 предскажите разумный путь разложения при  $298.15 \text{ K}$ , отличный от разложения на элементы, и рассчитайте  $\Delta_r H^\circ$  соответствующих реакций с помощью данных в табл. 3.

При  $194.2 \text{ K}$  эквимолярная смесь (1 : 1) воды и аммиака затвердевает с образованием гидрата  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (температура плавления  $201.7 \text{ K}$ ). При  $110 \text{ K}$  кристаллы этого гидрата относятся к ромбической (ортогональной) системе, отвечающей точечной группе  $D_{2h}$ . Параметры элементарной ячейки:  $a = 451 \text{ пм}$ ,  $b = 558.7 \text{ пм}$ ,  $c = 970 \text{ пм}$  с четырьмя молекулами  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  на ячейку. Известно, что молярный объём  $\text{NH}_4^+\text{OH}^-(\text{тв})$  при  $110 \text{ K}$  равен  $27.8 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

4. а) Какую геометрическую форму имеет ячейка (начертите)? б) Укажите расположение узлов на чертеже; в) Для реакции  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{тв}) = \text{NH}_4^+\text{OH}^-(\text{тв})$  рассчитайте изменение молярного объёма  $\Delta_r V_m$  ( $\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) при  $110 \text{ K}$ .

По литературным данным  $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}, \text{тв}, 110 \text{ K}) = -368.9 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

5. Предполагая, что  $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4^+\text{OH}^-, \text{тв})$  не зависит от температуры, используйте оценку, полученную в вопросе 2, для расчёта  $\Delta_r G^\circ$  реакции  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{тв}) = \text{NH}_4^+\text{OH}^-(\text{тв})$  при  $110 \text{ K}$ . Примите  $\Delta_r S^\circ = 0$ .

6. Предполагая, что  $\Delta V_m$ , рассчитанное в вопросе 4, не зависит от давления, определите давление, при котором  $\text{NH}_4^+\text{OH}^-(\text{тв})$  становится устойчивой фазой

при 110 К. Используйте соотношение  $dG = -SdT + VdP$  и результат, полученный в вопросе 5. Если вам не удалось решить этот вопрос, напишите формулу для изотермического изменения  $\Delta_r G^\circ$  при повышении давления на  $\Delta P$ .

7. На каких планетах Солнечной системы может существовать в естественных условиях устойчивая фаза  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{тв})$ ?

В литературе существуют оценки устойчивости металлического аммония  $\text{NH}_4(\text{тв})$ . Например, оценена энтальпия процесса  $\text{NH}_4(\text{тв}) = \text{NH}_4^+(\text{г}) + \text{e}^-(\text{г})$ ,  $\Delta_r H^\circ = 500 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ .

8. а) Используйте этот результат для расчёта  $\Delta_f H^\circ(\text{NH}_4, \text{тв})$ ; б) Определите  $\Delta_r H^\circ$  для реакции  $\text{NH}_4(\text{тв}) = \text{NH}_3(\text{г}) + \frac{1}{2}\text{H}_2(\text{г})$  и сделайте вывод, устойчив ли металл при обычных условиях (25°C, 1 атм); в) Как изменится ответ, если для реакции учесть энтропийный фактор?

Физические константы: число Авогадро  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ ; стандартное атмосферное давление  $P^\circ = 101325 \text{ Па}$ .

### Задача 3

Углеродные наночастицы (УН) обладают выраженной флуоресценцией. При поглощении энергии УФ излучения они переходят в возбуждённое состояние, а обратный переход в основное состояние сопровождается испусканием видимого света. Часть поглощённой энергии теряется в безызлучательных процессах.

1. Образец УН испускает излучение с длиной волны 550 нм при возбуждении излучением с длиной волны 365 нм. Рассчитайте а) разницу в энергии между основным и возбуждённым состояниями УН и б) долю энергии, которая теряется в безызлучательных процессах.

Интенсивность флуоресценции УН изменяется при связывании с ионами тяжелых металлов, что позволяет использовать УН для их качественного и количественного определения. Интенсивность флуоресценции УН ( $F$ ), измеренная в присутствии различных концентраций ртути(II), приведена ниже.

$C_{\text{Hg}}$ , нмоль·л <sup>-1</sup>	$F$ , усл. ед.
0	12000
10	11483
30	10573
60	9449
90	8541

2. Считая, что интенсивность флуоресценции подчиняется уравнению Штерна-Фольмера  $\frac{F(C_{\text{Hg}}=0)}{F(C_{\text{Hg}})} = 1 + K_{\text{SV}}C_{\text{Hg}}$ , рассчитайте константу тушения  $K_{\text{SV}}$ .

3. Рассчитайте предел обнаружения ртути(II) данным методом, если погрешность определения  $F$  составляет 5%.

В другом эксперименте определили, что после добавления ионов железа(III) интенсивность флуоресценции УН уменьшается на 40% от исходной величины. В этом случае флуоресценция ослабляется не за счёт взаимодействия ионов железа(III) с УН, а из-за поглощения ими возбуждающего излучения.

4. Считая, что интенсивность флуоресценции прямо пропорциональна интенсивности возбуждающего излучения, а поглощение излучения

аквакомплексами железа(III) описывается законом Бугера–Ламберта–Бера ( $\epsilon = 2000 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $\lambda = 365 \text{ нм}$ ), определите концентрацию железа(III) в растворе. Учтите, что интенсивность испускаемого была измерена под прямым углом к направлению падения возбуждающего излучения, а измерительная кювета представляет собой цилиндр диаметром 2 см.

Для исключения влияния железа(III) его связали в бесцветный цитратный комплекс. Интенсивность флуоресценции составила 97% от исходной величины для УН в отсутствие железа.

5. Рассчитайте количество лимонной кислоты, добавленной к 100 мл образца, если pH раствора составил 3.8, а константа устойчивости преобладающего в этих условиях комплекса  $\text{Fe}(\text{OH})(\text{Citr})$  равна  $10^{8.5}$ .

6. Рассчитайте предел обнаружения ртути(II) в присутствии ионов железа(III), маскированных лимонной кислотой.

Другая возможность замаскировать железо(III) – связывание в бесцветный фторидный комплекс. Однако фторид-ионы также вступают в реакцию с ртутью(II), что делает невозможным её определение.

7. Запишите уравнение реакции между фторид-ионами и ртутью(II) в водном растворе.

Справочные материалы:  $E = \frac{hc}{\lambda}$ ,  $h = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ ,  $A = \epsilon l c$

## Неорганическая химия

### Задача 1

Серебристо-белый металл **M** на воздухе тускнеет, покрываясь черной пленкой. **M** хорошо растворяется в кислотах, например в муравьиной кислоте с образованием формиата **M(+1)**. Раствор смеси формиата **M(+1)** и малоната **M(+1)** впервые получен итальянским геологом Э. Клеричи. Данная жидкость обладает высокой плотностью, которая сильно зависит от состава раствора и температуры. Это позволяло использовать раствор в минералогии для определения плотности минералов и их разделения. Показатель преломления такого раствора практически линейно зависит от плотности ( $\text{г/см}^3$ ):  $n = 0.1152 \cdot d + 1.2078$

1. Рассчитайте плотность раствора Клеричи, если измеренный показатель преломления составил  $n = 1.6305$ . Из приведенных в листе ответов минералов выберите те, которые будут плавать на поверхности такого раствора.

Если к раствору формиата **M(+1)** прилить раствор сульфида аммония, то выпадет черный осадок **A**. Помимо основной степени окисления +1 можно получить соединения и в более высокой степени окисления, которая

неустойчива. Так, при окислении нитрата **M(+1)** хлором в щелочной среде происходит образование темно-коричневого оксида **B**, который имеет centrosymmetrichnyy кубическую элементарную ячейку. На рисунке приведена 1/8 часть (октант) элементарной ячейки, отдельно выделен центр куба – он же центр инверсии.

2. Установите брутто-состав **B** и число формульных единиц в одной элементарной ячейке.

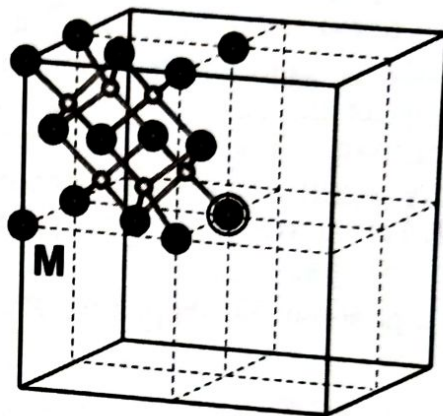
При взаимодействии **B** с концентрированным раствором соляной кислоты выделяется желто-зеленый газ и образуется раствор, при разбавлении которого выпадает белый осадок соли **C**. Соль **C** можно окислить хлором до высшего хлорида – **D**. При нагревании смеси концентрированного раствора **D** с осадком **C** происходит химическая реакция. При медленном охлаждении из раствора выпадают лимонно-желтые кристаллы вещества **E** ( $\omega(\text{Cl}) = 20.7\%$ ).

3. Определите все неизвестные вещества **M**, **A** – **E**, а также запишите уравнения химических реакций.

4. Укажите реальный состав **E**, и напишите уравнение электролитической диссоциации **E** в воде.

5. Расположите в ряд по увеличению электропроводности водные растворы **E**,  $\text{NaCl}$  и  $\text{CaCl}_2$  одинаковых концентраций. Примите, что степень диссоциации всех солей равна 100 %.

Альтернативным способом получения **E** является окисление **C** озоном в  $\text{POCl}_3$ . Однако, если в качестве окислителя использовать буровато-желтый ядовитый газ **F** (плотность 3.88 при н.у.),  $\text{POCl}_3$  также вступает в реакцию, что приводит к образованию **G** ( $\omega(\text{P}) = 15.35\%$ ). Катион **M** в **G** находится в октаэдрическом окружении. **G** обладает молекулярной структурой, имеет два оптических изомера и не имеет геометрических изомеров.





6. Установите состав **F** и **G**, запишите уравнения реакций, а также изобразите строение молекулы **G**. Известно, что в реакции получения **G** лишь два элемента меняют свои степени окисления.

7. Предложите способ получения газа **F**.

## Задача 2

«Пирофорное железо» на самом деле совсем даже и не железо. Исследования показали, что процесс его получения протекает в несколько стадий, состав продуктов на каждой из которых зависит от условий (температуры, состава газовой атмосферы, и некоторых других). Далее мы рассмотрим процессы, протекающие при нагревании в вакуумированном герметичном реакторе высушенного осадка **A**, полученного при сливании водных растворов железного купороса и оксалата калия, в атмосфере продуктов его разложения. На первой стадии при температуре 170-230 °С **A** теряет примерно 20 % своей массы, превращаясь в вещество **B**.

1. Приведите уравнение реакции, протекающей на первой стадии. Определите **A** и **B**.

На второй стадии часть вещества **B** при 230-360 °С разлагается с образованием газовой смеси и вещества **C**, масса которого составляет примерно 53.5 % от разложившейся части **B**. Неразложившаяся часть **B** при 360-415 °С вступает в реакцию с одним из компонентов газовой смеси с образованием твердого бинарного вещества **D**, масса которого примерно на 58 % меньше массы вступившего в эту реакцию **B**.

2. Установите формулы **C** и **D**, приведите уравнения реакций, протекающей на второй стадии.

На третьей стадии в интервале температур 415-535 °С происходит частичное разложение **D** на простые вещества, а выше 535 °С протекает реакция превращения **C** в конечный пирофорный продукт **E**.

3. Приведите уравнения реакций, протекающих на третьей стадии.

В кристаллическом состоянии конечный продукт имеет структуру  $\text{NaCl}$  и нестехиометрический состав, зависящий от условий получения. Массовая доля кислорода в одном из исследованных образцов **E** составляет 23.36 %, а его плотность равна 5.70 г/см<sup>3</sup>.

4. Установите возможные формулы исследованного образца **E**.

5. Установите истинную формулу исследованного образца **E**, если по данным рентгеноструктурного анализа постоянная его решетки равна 0.4307 нм.

## Задача 3

Соединения металла **M** в нехарактерной степени окисления (ст.ок. = +*n*) являются сильными окислителями, окисляющими в кислой среде даже  $\text{H}_2\text{O}$ :  
 $\text{M}^{n+} + (n-2)\text{e}^- = \text{M}^{(n-1)+}$   $E_1^0 = 1.52\text{В}$ ;  $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$   $E_2^0 = 1.23\text{В}$ .

В высокоспиновых комплексах  $\text{M}^{n+}$  ( $\mu = [2S(2S + 2)]^{1/2} = 4.90$  мБ, где *S* – суммарный спин) *O*-донорные лиганды (*L*), в том числе и  $\text{O}^{2-}$ , стабилизируют  $\text{M}^{n+}$ . Так, при добавлении щелочи к раствору  $\text{M}^{(n-1)+}$  вначале образуется 4.45 г слегка розоватого осадка, который со временем теряет 0.45 г  $\text{H}_2\text{O}$  и переходит в 4.40 г бурого осадка, содержащего стабилизирующую группу  $\text{MO}$  и  $\text{M}^{n+}$ .

1. Вычислите *n*, число неспаренных электронов у  $\text{M}^{n+}$  и приведите два возможных варианта валентных электронов у **M**. Расшифруйте металл **M**.

2. Оцените разность логарифмов констант образования  $\beta_x (M^{n+} + xL^- = ML_x^{(n-x)+})$  и  $\beta_y (M^{(n-1)+} + xL^- = ML_x^{(n-x-1)+})$ , достаточную для предотвращения окисления  $ML_x^{(n-x)+} + H_2O$ .

Мостиковые O,O-донорные  $CH_3COO^-$  образуют с  $M^{n+}$  полиядерные комплексы с группой  $M_aO_b$  и стабилизируют нехарактерную, в том числе и смешанную, ст. ок. В 1987 г. Vincent из раствора  $M(CH_3COO)_{n-1} \cdot 4H_2O$  (7.35 г) в смеси  $C_2H_5OH$ , пиридина (Py) и  $CH_3COOH$  действием  $(Bu_4N)MO_4$  получил коричневый раствор, из которого раствором  $NaClO_4$  выделил коричневые кристаллы  $AClO_4$  (выход 60 %). При упаривании раствора  $AClO_4$  в  $CH_3CN$  он получил черные кристаллы В (3.01 г, выход 65 %). Состав карбоксилатов  $A^+$  и В одинаков, весь М находится в  $M_aO_b$ , а  $\nu_{CH_3COO^-} = 2\nu_M = 2\nu_{Py}$ . В  $M_aO_b$  все углы близки  $120^\circ$ , а длины связей  $l_{M-O}$  равны 1.83 Å в  $A^+$ ; 1.82 Å и 2.15 Å в В.

3. Вычислите а и b, расшифруйте  $A^+$  и В и укажите ст. ок. М в них. Напишите ионное уравнение реакции получения  $A^+$  в коричневом растворе. Изобразите строение  $M_aO_b$  в комплексе В.

Если полученные кристаллы растворить в  $CH_3CN$ , то действием бипиридила (bipy) весь Py в них эквимольно замещается на bipy и через сутки из раствора  $AClO_4$  выделяются красные кристаллы  $DClO_4$ , а из раствора В – темно-красные Е, оба имеющие в составе группу  $M_dO_{2b}$ .

4. Расшифруйте формулу  $D^+$  (19.4 мас.% М; 7.41 % N; 22.6 % O) и Е (20.5 мас.% М; 7.82 % N ; 20.9 % O). Определите ст. ок. М в них.

5. Изобразите строение фрагмента  $M_dO_{2b}$ , если и в  $D^+$ , и в Е в его основе лежит многоугольник с  $l_{M-O} = 1.88$  Å и углами  $MO_M$   $97^\circ$  и  $OMO$   $83^\circ$ . В Е у планарного фрагмента  $M_dO_{2b}$  есть связи с  $l_{M-O} = 2.10$  Å, входящие в углы  $O...OM$   $180^\circ$ , а в  $D^+$  у непланарного фрагмента  $M_dO_{2b}$  в углы  $O...OM$   $130^\circ$ . У Е есть центр симметрии, а у  $D^+$  его нет.

# Науки о живом и полимеры

## Задача 1

Участие в биохимических процессах токсичных для млекопитающих соединений, содержащих элемент X, может быть элегантно проиллюстрировано на примере метаболизма ряда морских микроорганизмов. Кислота  $H_3A$  – основное содержащее X вещество в морской воде.

1. Установите превалирующую форму кислоты  $H_3A$  ( $pK_{a1}=2.22$ ,  $pK_{a2}=6.98$ ,  $pK_{a3}=11.53$ ) в морской воде ( $pH \sim 8$ ). Приведите расчет.

Внутри клетки  $H_3A$  претерпевает серию превращений из семи последовательных ферментативных реакций, в результате которых образуется вещество B (62.42% X по массе). На каждой стадии происходит изменение степени окисления (далее – OS) единственного в структуре метаболита атома X на значение, равное по модулю двум, т.е.  $|\Delta OS_X|=2$ . Сумма OS X во всех соединениях метаболического пути  $H_3A \rightarrow B$ , включая исходное и конечное вещества, равна 32.

2. Установите все теоретически возможные значения OS X в  $H_3A$ . Любое из найденных значений должно повторяться в трех (помимо  $H_3A$ ) метаболитах.

3. Используя информацию выше, определите, в какой(их) группе(ах) элементов длинной формы Периодической таблицы может состоять X, если для него характерны нечетные OS.

Информация об органических кислотах C и D, соседствующих в цепи превращения  $H_3A \rightarrow B$ , представлена в таблице.

Соединение	Массовая доля X, %	Мольная доля X, %
C	61.41	9.09
D	54.29	8.33

4. Установите структурные формулы C и D.

Известно, что число ферментов, задействованных в превращении  $H_3A \rightarrow B$ , существенно меньше общего числа реакций в цепи.

5. Изобразите путь  $H_3A \rightarrow B$ , приведя структуры всех соединений.

Кислота  $H_3A$  поступает внутрь клеток морских микроорганизмов по трансмембранному ионному каналу, который в основном предназначен для транспортировки из морской воды жизненно важного соединения E.

6. Предложите молекулярную формулу E.

В начале XX века был разработано лекарство Y, содержащее X и применявшееся для лечения сонной болезни. Одностадийное получение Y осуществлялось в реакции соединения Z состава  $C_6H_6O_6NX$  с дитионитом натрия. Z является полизамещенным бензолом. Если цифровой локант каждого заместителя в бензольном кольце Z умножить на атомный номер элемента, чей атом непосредственно участвует в формировании связи с углеродом бензольного кольца, а затем полученные значения сложить, сумма составит 86.

7. А) С какими атомами могут быть связаны атомы X бензольного кольца?

В) Докажите, что Z содержит связь(и) C-N и/или C-X. Учтите, что решение этого вопроса не зависит от ответов на предыдущие вопросы.

8. Установите структуру Z, если она содержит связь C-X.

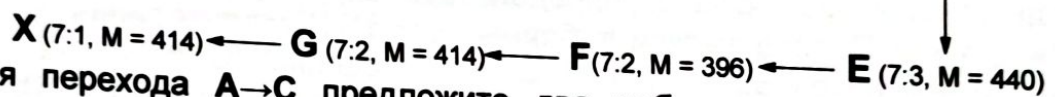
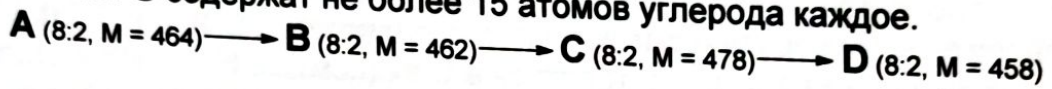
Долгое время считалось, что Y соответствует структура, имеющая молекулярную массу 366 г/моль ( $Y_1$ ). Однако позже методом масс-

спектрометрии было установлено, что это не совсем так – преобладающие в спектре пики протонированной молекулы ( $[Y+H]^+$ ) имели  $m/z$  550 ( $Y_2$ ) и 916 ( $Y_3$ ).

9. Изобразите структуры  $Y_1$ - $Y_3$ , если атомы  $X$  в каждой из них эквивалентны.

### Задача 2

Соединение  $X$ , обладающее канцерогенными свойствами, является конечным продуктом биodeградации сотен других веществ, используемых в человеческой деятельности, в том числе для улучшения результатов атлетов. В июне 2021 г. Международная федерация лыжных видов спорта и Международный союз биатлонистов запретили использование любых продуктов, содержащих  $X$ . Ниже приведена схема биodeградации органического соединения  $A$  бактериями *P. oleovorans* с образованием  $X$ ; в скобках после символа метаболита сначала идет цифровое обозначение данного класса соединений, далее, через запятую – молекулярная масса, округленная до целого (в г/моль). Все реакции на схеме катализируются ферментами; неразветвленные соединения  $A$ - $G$  содержат не более 15 атомов углерода каждое.

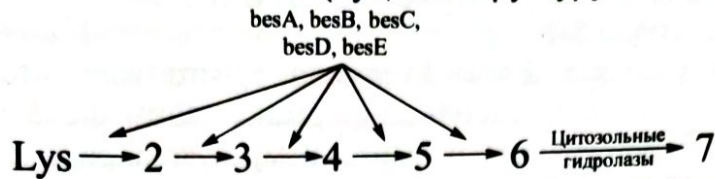


- Для перехода  $A \rightarrow C$  предложите два набора взаимопревращающихся функциональных групп (фрагментов молекул), если изменения молекулярных масс  $A$ - $C$  обусловлены только биотрансформацией этих групп.  $E$  является единственным субстратом фермента, катализирующего переход  $E \rightarrow F$ ; вторым продуктом реакции (помимо  $F$ ), является газообразное (при н.у.) вещество.
- Определите мольную долю углерода (в %, с точностью до целого) в  $D$ ,  $E$  и  $F$ , если она равна у всех трех соединений.
- На основе предоставленной выше информации можно однозначно рассчитать степень ненасыщенности соединения  $F$  (но не  $D$ ). Сделайте это. В каждом из переходов  $C \rightarrow D$  и  $D \rightarrow E$  происходит изменение числа атомов только двух элементов  $EI_1$  и  $EI_2$ .  $D$  состоит из атомов четырех элементов.
- Найдите  $EI_1$  и  $EI_2$ , если  $A_r(EI_1) > A_r(EI_2)$ . Ответ подтвердите расчетом.
- Установите молекулярные формулы  $A$ - $F$ . Проанализировав молекулярные формулы  $A$ - $F$ , можно выявить принципы системы цифрового обозначения данного класса соединений (8:2, 7:3 и 7:2).
- Проиллюстрируйте эти принципы, записав цифровое обозначение любого структурного изомера  $A$ . Окисление  $G$  с образованием  $X$  катализируется несколькими последовательно действующими ферментами.
- Изобразите все возможные структуры  $A$ ,  $D$ - $G$  и  $X$  (без стереохимии).
- В Листе ответов выберите, для чего в лыжном спорте используются производные  $X$  (в первую очередь, сложные эфиры) и почему их использование следует запретить.

### Задача 3

В 2019 году в журнале Nature была опубликована статья, посвященная метаболическому пути, с помощью которого бактерии вида *Streptomyces*

*cattleya* синтезируют необычные α-аминокислоты 4 и 7. Схема их биосинтеза из канонической аминокислоты лизина (Lys, см. структуру ниже) такова:

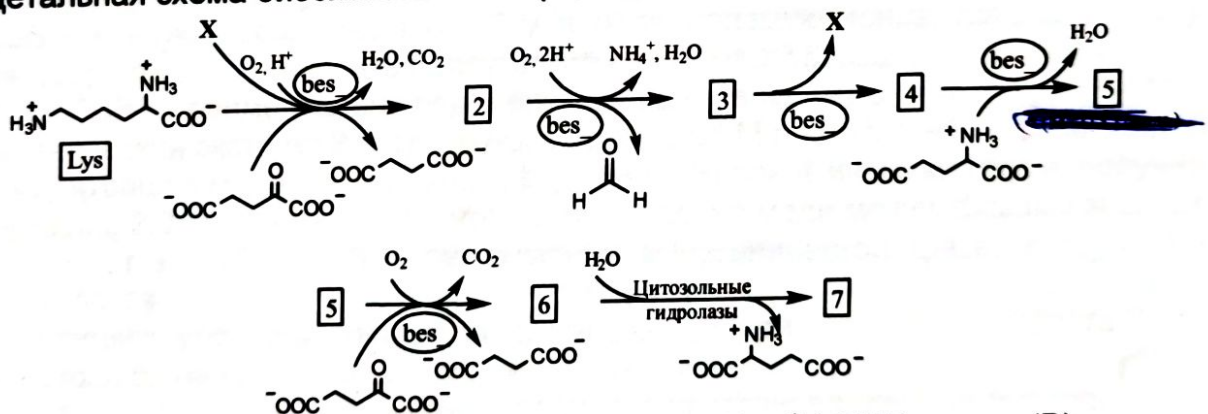


В геноме бактерии присутствует кластер генов (*besA*-*besE*), кодирующих ферменты, ответственные за данный метаболический путь. Чтобы определить последовательность действия ферментов, исследователи создали линии бактерий с нокаутированными генами ( $\Delta$ *besA*- $\Delta$ *besE*) путем удаления из кластера по одному гену (отображается знаком  $\Delta$ ), что позволило изучить изменение метаболизма бактерии в отсутствие одного из ферментов. Результаты анализа приведены ниже в форме таблицы; относительное содержание метаболитов 2-7 в каждой линии указано числами от 0 до 10.

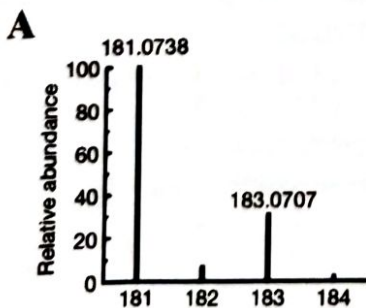
	2	3	4	5	6	7
$\Delta$ <i>besA</i>	0	0	10	4	4	10
$\Delta$ <i>besB</i>	0	10	0	0	0	0
$\Delta$ <i>besC</i>	10	0	0	0	0	0
$\Delta$ <i>besD</i>	0	0	0	0	0	0
$\Delta$ <i>besE</i>	0	0	8	10	0	0

1. Определите последовательность действия ферментов *besA*-*besE*.
2. В листе ответов выберите правильное утверждение о метаболической цепочке.

Детальная схема биосинтеза 4 и 7 представлена ниже в виде уравнений:



Для идентификации 2 были сняты масс-спектр (А) и  $^1\text{H}$  ЯМР спектр (В):



**В**

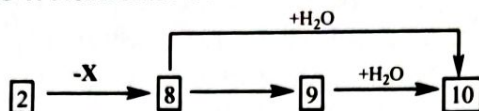
Номер	Форма сигнала	Интегральная интенсивность	ppm
1	Дублет дублетов (dd)	2	2,17
2	Триплет (t)	1	3,49
3	Триплет (t)	2	2,67
4	Мультиплет (m)	1	3,88
5	Мультиплет (m)	2	1,72

3. Определите X и 2. Изобразите структуру 2.

4. Вычислите (в %) с точностью до целого соотношение интенсивностей пиков протонированной молекулы ( $[2+H]^+$ ) с  $m/z$  181 и 183.

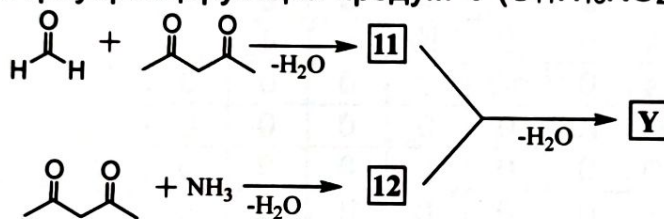
5. Изобразите структуры 3-7.

При проведении реакции  $2 \rightarrow 3$  замечено, что концентрация субстрата начинает убывать еще до добавления фермента. Оказалось, что 2 способен к неферментативной циклизации по механизму нуклеофильного замещения с образованием лактона 8 и лактама 9:



6. Определите структуры 8-10.

Для детектирования формальдегида как побочного продукта реакции  $2 \rightarrow 3$  был использован аммиачный раствор ацетоацетона, который при конденсации с формальдегидом в молярном соотношении 2:1 дает симметричный гетероциклический флуоресцирующий продукт Y ( $C_{11}H_{15}NO_2$ ).



7. Определите структуры 11, 12, Y.

## Аналитическая химия

### Задача 1

Для экстракционно-фотометрического определения концентрации ртути в водном растворе в делительную воронку вносят некоторое количество соли ртути(II), 1 мл 0.5 М бромида калия, подкисляют и доводят водную фазу до 10 мл водой (раствор 1). Затем добавляют 10 мл 0.001 М толуольного раствора метилоранжата три-*n*-октиламмония и хорошо встряхивают. После расслоения фаз (экстракт 2, водный раствор 3) определяют концентрацию ртути в растворе 1 по светопоглощению метилового оранжевого, выделившегося в водную фазу 3, после добавления к ней 1 мл 1 М NaOH.

1. Запишите уравнение ионообменной экстракционной реакции. Обозначайте катион три-*n*-октиламмония как  $R_3NH^+$ , анион метилового оранжевого как  $MO^-$ ; считайте, что ртуть экстрагируется в форме однозарядного трибромидного комплекса. Указывайте в нижнем индексе фазу, в которой находится соединение: (o), (aq).

2. KBr добавляют в большом избытке, чтобы предотвратить нежелательную реакцию; напишите ее уравнение.

3. По светопоглощению какой из форм метилового оранжевого проводят определение ртути: красной или желтой? Какое из упомянутых в условии веществ указывает на это?

4. Если в препарате метилоранжата три-*n*-октиламмония содержится примесь свободного три-*n*-октиламина, то результат определения ртути будет: а) все равно верным, б) завышенным, в) заниженным. Запишите уравнение реакции (реакций), протекающей с участием три-*n*-октиламина ( $R_3N$ ).

5. Медь(II) экстрагируется на 10% тем же реагентом  $R_3NH^+MO^-$  в виде аниона  $CuBr_3^-$ . Какую абсолютную ошибку в определяемую концентрацию ртути в растворе 1 должно вносить присутствие в нем  $1 \cdot 10^{-5}$  М меди?

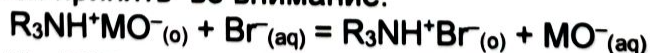
6. Чтобы экспериментально определить ошибку, вносимую присутствием меди, органический экстракт 2 встряхнули с 10 мл 0.05 М раствора KBr и определили концентрацию меди в полученном водном растворе 4 иным методом, получив значение  $2.0 \cdot 10^{-6}$  М. Примите, что распределение меди между фазами зависит только от концентрации соли аммония в органической фазе, которая не изменяется.

а) Запишите уравнение процесса, протекающего при промывке экстракта 2.

б) Какова была концентрация меди в растворе 1?

Считайте, что все экстракционные равновесия устанавливаются быстро.

7. В заданиях 1–6 вам следовало пренебречь побочным процессом, который теперь предлагается принять во внимание:



Какой должна быть константа равновесия этой реакции  $K_1$ , чтобы ошибка определения  $5 \cdot 10^{-6}$  М ртути в водной фазе не превышала 5%? Считайте, что экстракция ртути протекает нацело, медь(II) и свободный  $R_3N$  отсутствуют, а бромид триоктиламмония образуется только по указанной реакции.

### Задача 2

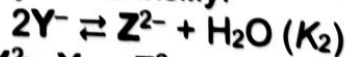
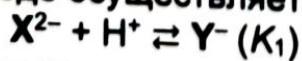
Для нанесения бронзовых покрытий используют электролиты, содержащие соли олова(II и IV), меди(II), соляную кислоту и добавки, о которых сказано

ниже. Концентрацию Sn(II) в таких растворах определяют методом иодатометрического титрования.

1. В начале титрования иодатом раствор буреет. Запишите уравнение этой реакции.
2. К концу титрования весь иод переходит в монохлорид иода, а раствор становится светло-зеленым.
  - а) Запишите итоговое уравнение реакции титрования олова(II).
  - б) Какое вещество (вещества) определяет(ют) желто-зеленую окраску раствора в конечной точке титрования?
3. Компоненты электролита вступали бы между собой в нежелательные реакции, если бы олово не связывали в оксалатный комплекс. Запишите: а) нежелательную реакцию и б) реакцию комплексообразования, если образуется двухзарядный комплексный оксалат. Оксалат иодатом в данных условиях не окисляется.
  - в) При добавлении щавелевой кислоты в слабокислый электролит образуется не только оксалатный комплекс олова, но и голубой осадок, растворимый в большом избытке оксалата. Запишите уравнения образования и растворения этого осадка.
4. Для определения олова(IV) его восстанавливают до олова(II) гранулированным алюминием и титруют, как описано выше.
  - а) Из-за побочной реакции, в которую вступает алюминий, требуется вводить его избыток. Запишите побочную реакцию.
  - б) Параллельно с восстановлением содержащегося в электролите Sn(IV) алюминием образуется растворимый медьсодержащий продукт Р. Запишите уравнение этой реакции (медь находится в избытке).
  - в) Как можно экспериментально обнаружить образование продукта Р химическим методом? Запишите одно уравнение реакции.
  - г) Продукт Р будет мешать определению олова(II) титриметрическим методом. Подтвердите это, записав уравнение реакции с участием продукта Р.
  - д) Какую из реакций, которые вы должны были записать выше, можно положить в основу способа устранения мешающего влияния меди(II) на определение олова(IV) из-за образования продукта Р? Запишите ее.
5. Рассчитайте концентрацию олова(II) и олова(IV) в электролите, если на титрование 10.00 мл электролита без восстановления затрачено 7.2 мл 0.0500 М раствора иодата калия, а на титрование аликвоты 5.00 мл после восстановления алюминием – такой же объем иодата. (Если образовывались осадки, их отделяли до титрования.)

### Задача 3

Соль  $\text{Na}_2\text{X}$  хорошо растворяется в воде и образует растворы желтого цвета. При добавлении кислоты к такому раствору окраска сменяется на оранжевую. Вернуть исходную желтую окраску можно путём добавления щёлочи. Переход в кислой среде осуществляется по следующему механизму:



1. Приведите структурные формулы анионов  $\text{X}^{2-}$ ,  $\text{Y}^-$  и  $\text{Z}^{2-}$ .
2. Запишите общее уравнение реакции перехода  $\text{X}^{2-}$  в  $\text{Z}^{2-}$ . Выразите соответствующую константу равновесия  $K_3$  через константы равновесия отдельных стадий  $K_1$  и  $K_2$ .



3. Зависит ли мольная доля частиц  $X^{2-}$ ,  $Y^-$  и  $Z^{2-}$  при определённом значении pH от исходной концентрации ( $c_0$ )  $Na_2X$ ? Подтвердите ответ: а) выразив равновесную концентрацию  $Y^-$  ( $[Y^-]$ ) через  $c_0$ ,  $[H^+]$  и константы равновесия; б) получив выражение для мольной доли  $Y^-$  через  $[Y^-]$ .

Для спектрофотометрического определения  $K_3$  провели измерение пропускания ( $T = 10^{-A} \cdot 100\%$ ,  $A$  – оптическая плотность) растворов  $1.50 \cdot 10^{-4}$  М  $Na_2X$  при различных pH и длинах волн 352 ( $\lambda_1$ ) и 373 нм ( $\lambda_2$ ) в кюветах с длиной оптического пути  $l = 1$  см.

pH	$T_1, \%$	$T_2, \%$
1.0	59.7	68.1
6.0	49.3	41.9
11	32.3	15.9

4. Рассчитайте молярные коэффициенты экстинкции ( $\epsilon_\lambda = A/(lc)$ ,  $c$  – молярная концентрация) для  $X^{2-}$  и  $Z^{2-}$  при 352 и 373 нм. Укажите единицы измерения. В качестве приближения при решении данного пункта примите, что концентрация и поглощение за счёт промежуточной частицы  $Y^-$  пренебрежимо малы.

5. Рассчитайте значения констант равновесий  $K_1$ ,  $K_2$  и  $K_3$ .

Подсказка: Вы можете использовать промежуточные результаты при решении пункта 5 для проверки полученного Вами выражения из пункта 3.

с