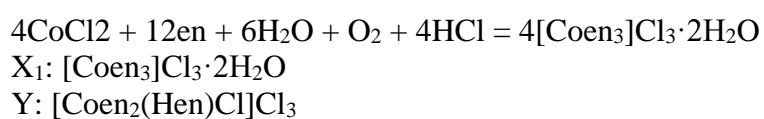


### Неорганическая химия. Задача

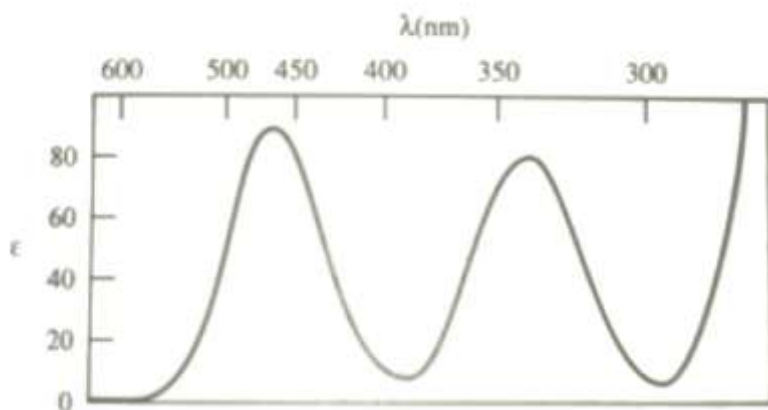
2.5	0.5	2	1	3	0.5	0.5	10

Через солянокислый раствор хлорида кобальта(II), содержащий этилендиамин, пропустили кислород. Затем раствор охладили. Из него выделились игольчатые кристаллы  $X_1$ , содержащие 15.47 % кобальта по массе. При выдерживании в эксикаторе над твердой щелочью образовалось вещество  $X_2$  и масса кристаллов уменьшилась на 9.44 %. Из маточного раствора удалось выделить небольшое количество кристаллов  $Y$ , содержащих 15.45 % кобальта, водный раствор которых имеет слабокислотную реакцию среды. Длительное выдерживание их над твердой щелочью приводит к образованию вещества  $X_2$ .

Определите структурные формулы веществ  $X_1$  и  $Y$ . Запишите уравнение реакции образования  $X_1$ . **2.5 балла**



На рис. приведен спектр поглощения раствора  $X_1$ . Предскажите окраску этого вещества. **0.5 балла**



желтая

Определите ЭСКП для катиона  $X_1$  и для тетраэдрического катиона  $X_3$ , содержащего на одну молекулу лиганда меньше. Сделайте вывод о термодинамической и кинетической устойчивости обоих комплексов

Энергии спаривания,  $P$  ( $\text{cm}^{-1}$ ):  $\text{Co}^{3+}$  21000;  $\text{Co}^{2+}$  22500

f-фактор en: 1,28

g-фактор:  $\text{Co}^{3+}$  18200;  $\text{Co}^{2+}$  9000

**2 балла**

$X_1: [Coen_3]^{3+}$   
 $\Delta_o = f \cdot g = 18200 \cdot 1,28 = 23296 \text{ см}^{-1}$   
 $\text{ЭСКП} = 2,4\Delta_o - 2P = 13910,4 \text{ см}^{-1}$   
 Устойчив термодинамически, инертен

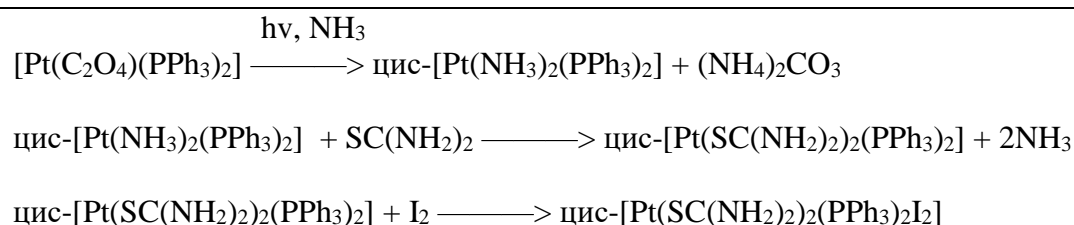
$X_3: [Coen_2]^{3+}$   
 $\Delta_t = 4/9\Delta_o = 23296 \cdot 4/9 = 10354 \text{ см}^{-1}$   
 $\text{ЭСКП} = (2,4 - 0,8) \Delta_t - P = -4434 \text{ см}^{-1}$  (если низкоспиновый)  
 Неустойчив термодинамически, лабилен  
 $\text{ЭСКП} = (1,8 - 1,2) \Delta_t - P = -14788 \text{ см}^{-1}$  (если высокоспиновый)  
 Неустойчив термодинамически, лабилен

Используя имеющиеся данные, докажите, что аква-комплекс кобальта (+2) высокоспиновый. **1 балл**

$\Delta_o = f \cdot g = 18200 \cdot 1 = 18200 < P$   
 $g$ -фактор для аква-комплекса равен 1.

Комплекс  $[Pt(C_2O_4)(PPh_3)_2]$  поместили в ампулу, заполненную аммиаком. Ампулу запаяли. При облучении ампулы УФ-светом наблюдали усиление желтой окраски порошка и появление бесцветных кристаллов на стенках ампулы. При вскрытии ампулы оказалось, что давление в ней уменьшилось. Образовавшееся в ампуле желтое вещество  $Z_1$  обработали раствором тиомочевины, взятой в избытке. Из раствора выделили кристаллы  $Z_2$ , содержащие 22.39 % платины. Их обработали раствором иода в этаноле. Из конечного раствора выделили  $Z_3$ . Запишите схемы реакций и структурные формулы веществ.

**3 балла**



По какому механизму происходит вторая реакция?

**0.5 балла**

По ассоциативному

К какому типу относится третья реакция?

**0.5 балла**

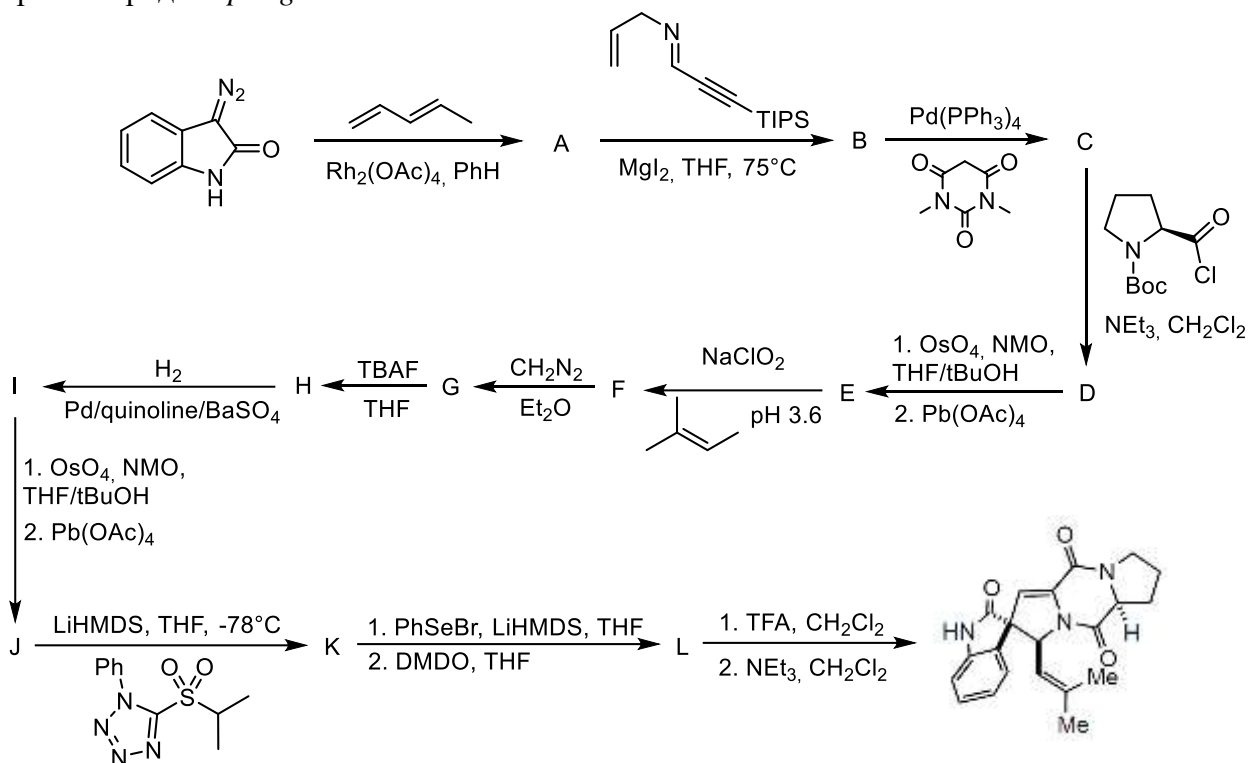
Окислительное присоединение

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

### Карбены и малые циклы в органическом синтезе (X баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	Всего
Макс. очки	12	2	2	5	4	25
Очки						

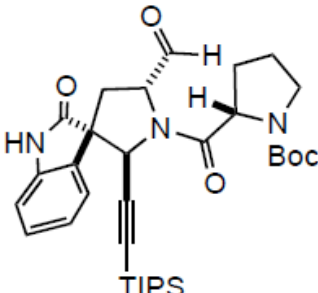
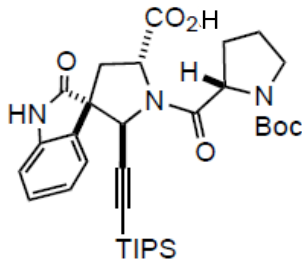
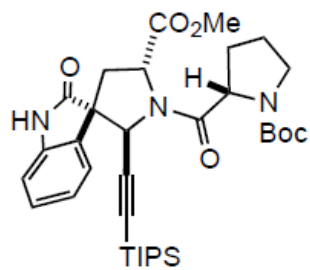
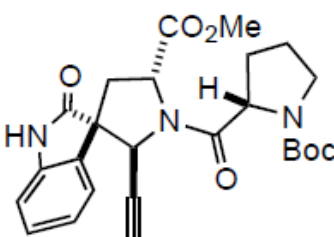
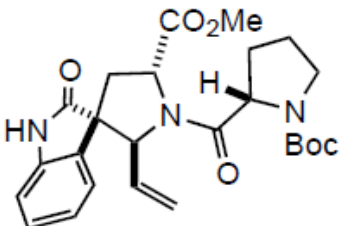
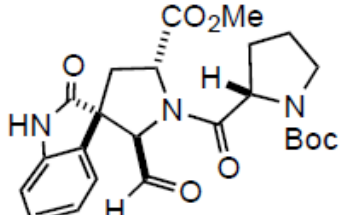
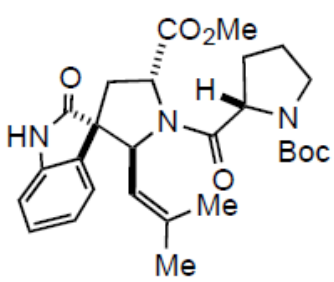
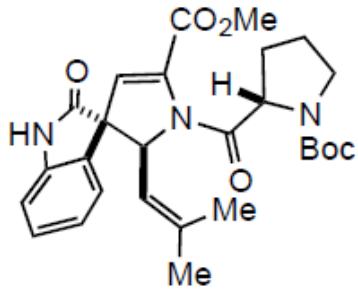
Карбеноиды и малые циклы находят широкое применение в качестве ценных интермедиатов органического синтеза. Примером такого применения является представленный ниже полный синтез некоторого природного алкалоида, продуцируемого грибами рода *Aspergillus*:



1. Определите вещества **A-L** и изобразите их структурные формулы с указанием стереохимии для веществ **D-L**:

<p><b>A</b></p>	<p><b>B</b></p>
<p><b>C</b></p>	<p><b>D</b></p>

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

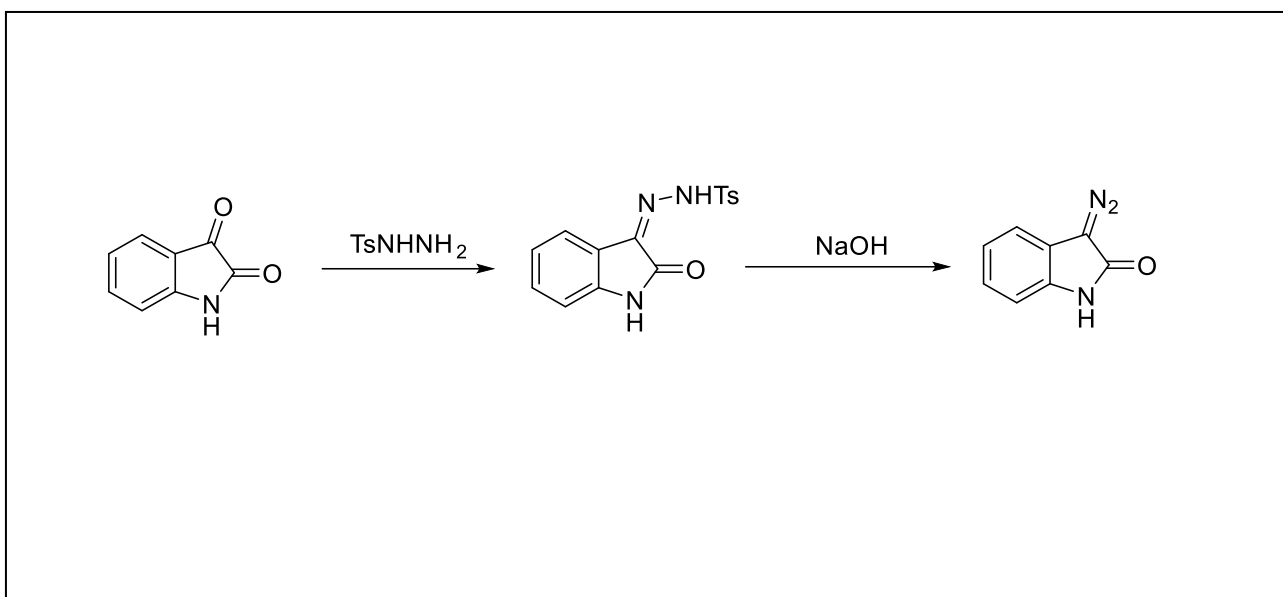
 <p><b>E</b></p>	 <p><b>F</b></p>
 <p><b>G</b></p>	 <p><b>H</b></p>
 <p><b>I</b></p>	 <p><b>J</b></p>
 <p><b>K</b></p>	 <p><b>L</b></p>

2. Выход целевого продукта на стадии синтеза вещества **D** составил всего 45%. С чем, с вашей точки зрения, связан такой низкий выход целевого продукта в столь простой реакции? Какого максимального выхода можно достичь в данном превращении?

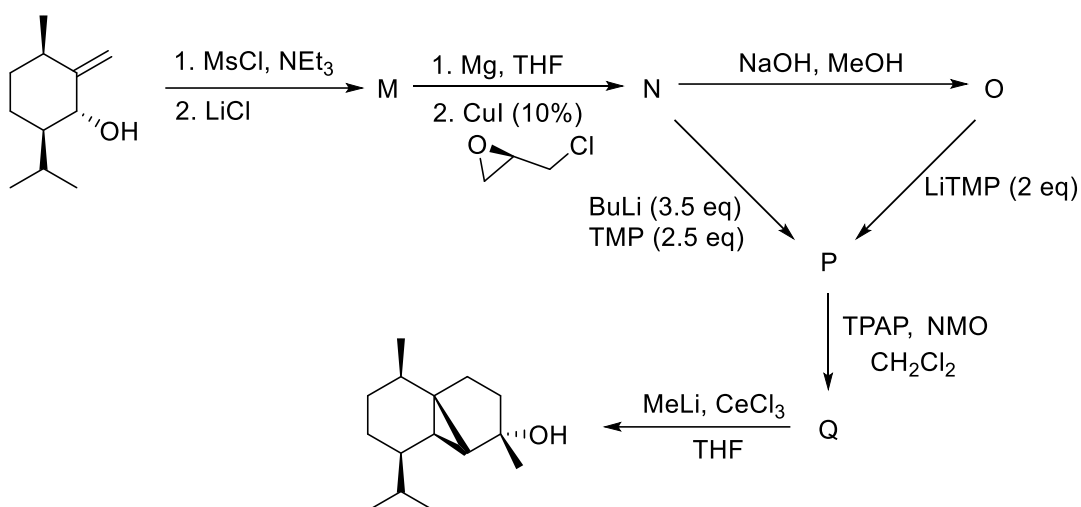
*Ацилирование амина прошло практически количественно, однако на данной стадии произошло разделение рацемата благодаря образованию с пролином диастереомерной пары. Максимальный выход в данном случае составляет 50%*

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

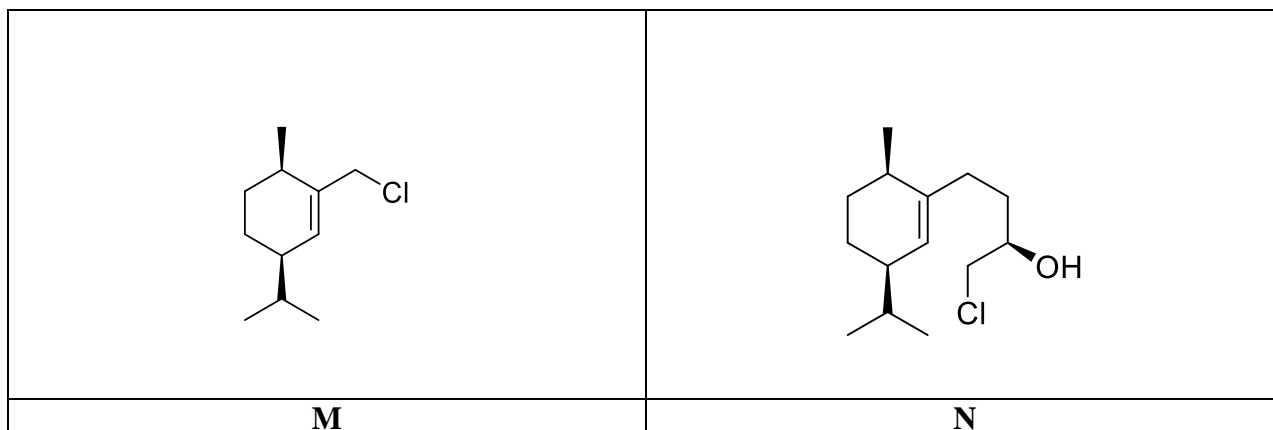
3. Предложите синтез исходного соединения из изатина (1H-индол-2,3-диона):



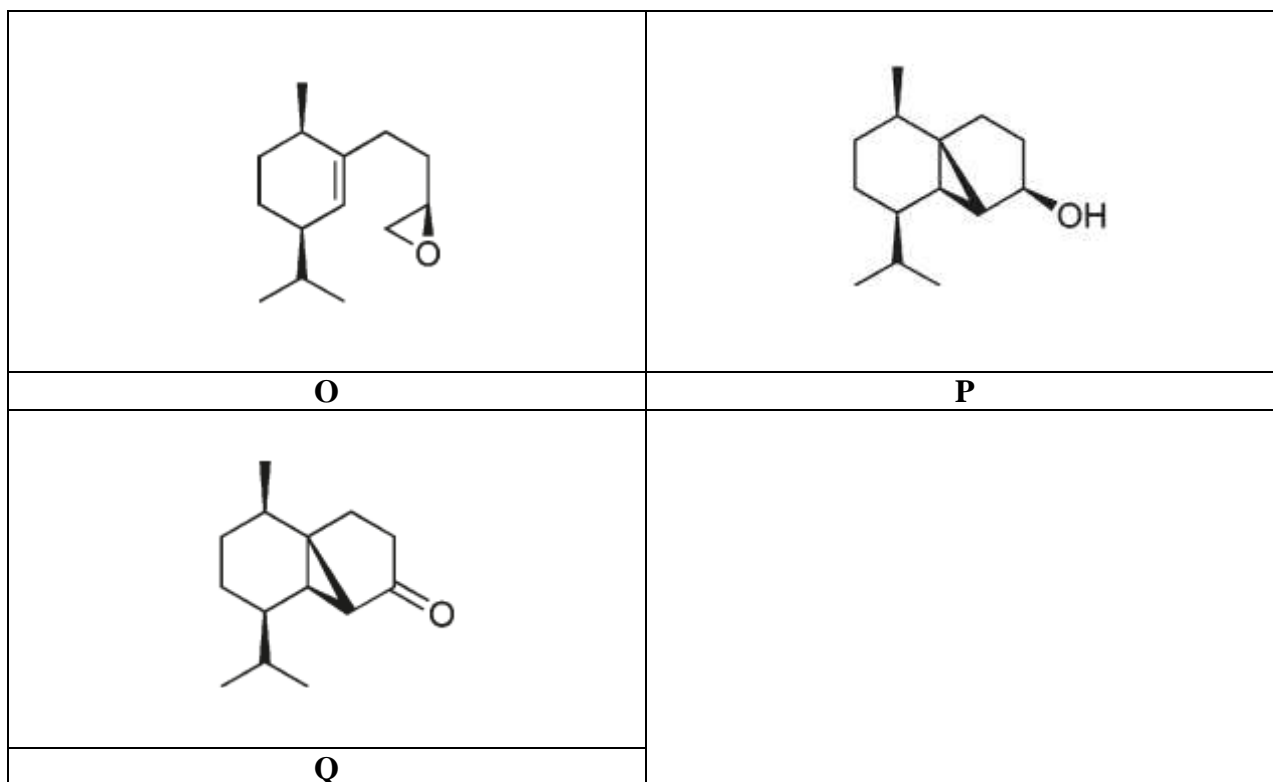
Оригинальный способ генерации карбеноида был предложен в полном синтезе некоторого терпеноида. Фрагмент данного синтеза приведен ниже:



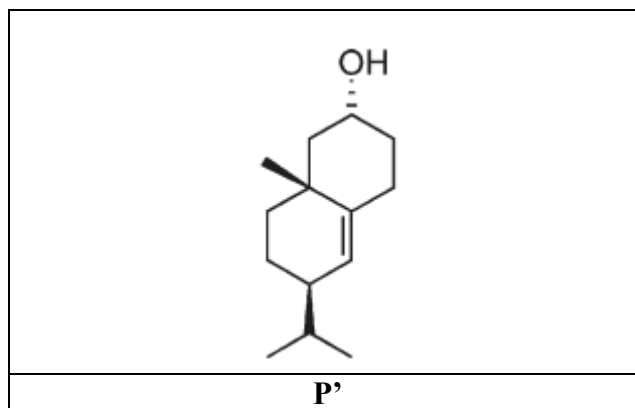
4. Определите вещества **M-Q** и изобразите их структурные формулы с указанием стереохимии:



Фамилия и имя: \_\_\_\_\_



5. При получении вещества **P** из соединения **O** наблюдается образование значительного количества бициклического побочного продукта **P'**. Изобразите структуру **P'** с указанием стереохимии. К какому типу относится реакция образования **P'**?



Тип реакции: внедрение карбена по связи C-H

**Использованные обозначения:**

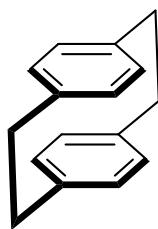
- DMDO – диметилдиоксиран
- NMO – N-метилморфолин-N-оксид
- TPAP – перрутенат тетрапропиламмония
- TIPS – триизопропилсилил
- TMP – 2,2,6,6-тетраметилпиперидин
- TFA – трифторуксусная кислота
- quinoline – хинолин
- TBAF – фторид тетрабутиламмония
- LiHMDS – гексаметилдисилазид лития

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

### Парациклофаны и планарная хиральность (X баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	Всего
Макс. очки	4	6	2	2	6	20
Очки						

[2.2] Парациклофаны представляют собой наиболее простой тип парациклофанов. Введение заместителей в ароматические кольца парациклофанов может привести к возникновению планарной хиральности.



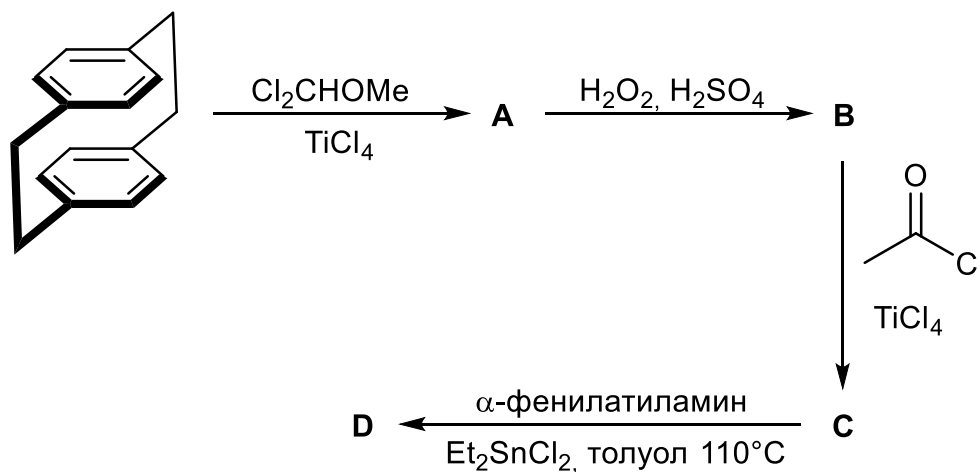
[2.2]парациклофан

1. Сколько существует различных дихлорзамещенных [2.2]парациклофанов, если хлорирование протекало только по бензольным кольцам? Сколько из них являются хиральными?

Общее количество изомеров дихлор[2.2]парациклофана: **9**

Из них хиральными являются **6**

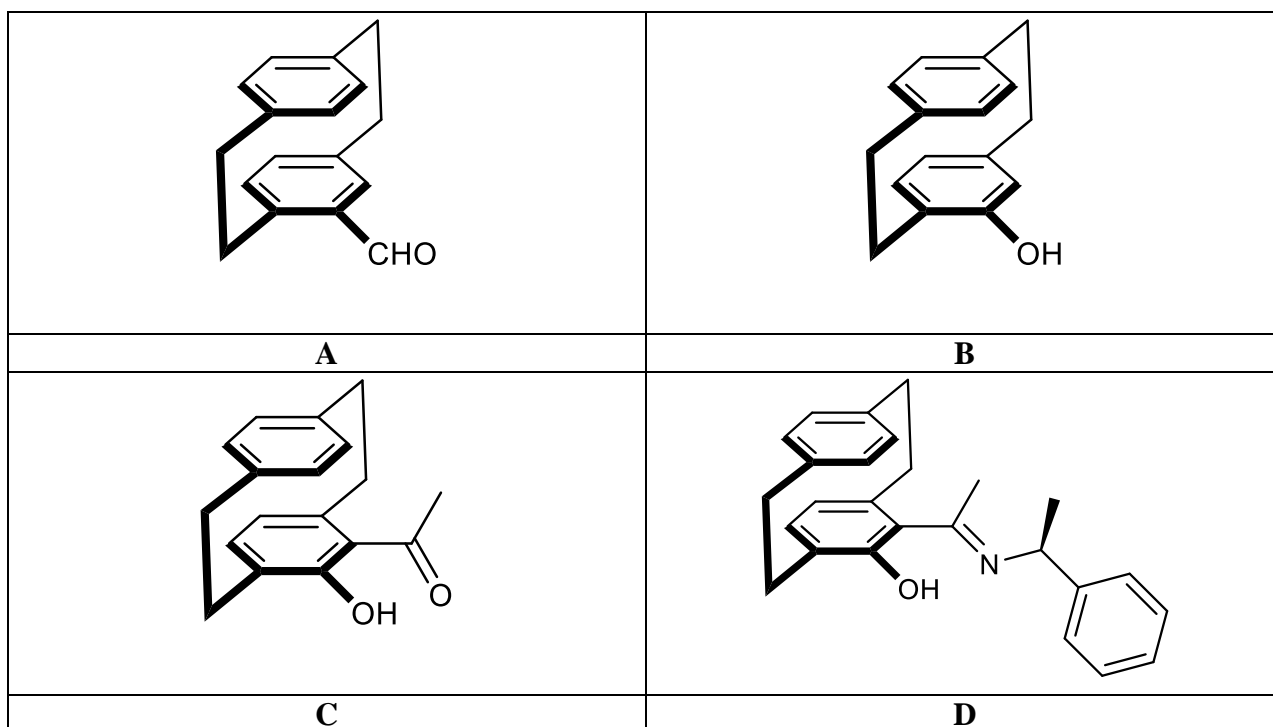
[2.2]Парациклофан ввели в приведенную ниже последовательность реакций:





Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

2. Изобразите пространственное строение соединений **A-D**, если известно, что целевое соединение **D** имеет конфигурацию (pR,S)



*Структуры A-D оцениваются по 0,5 очков каждая. За верное указание стереохимии по 1 очку за каждую. В структуре D – 1 очко, если верно указана стереохимия всех хиральных элементов, 0,5 очков – если верно указана стереохимия только одного хирального элемента.*

3. Какого максимального выхода соединения **D** теоретически можно достичь, если  $\alpha$ -фенилэтиламин используется в виде рацемической смеси? Ответ поясните.

*Теоретически возможный выход составляет 25%, т.к. при формилировании на первой стадии происходит образование рацемической смеси формилпарацикофанов (50% выход целевого (pR)-изомера), а при реакции с рацемическим амином выход снова снижается вдвое (из-за образования (pR,R)-изомера)*

**Ответ без комментариев – 0 очков**

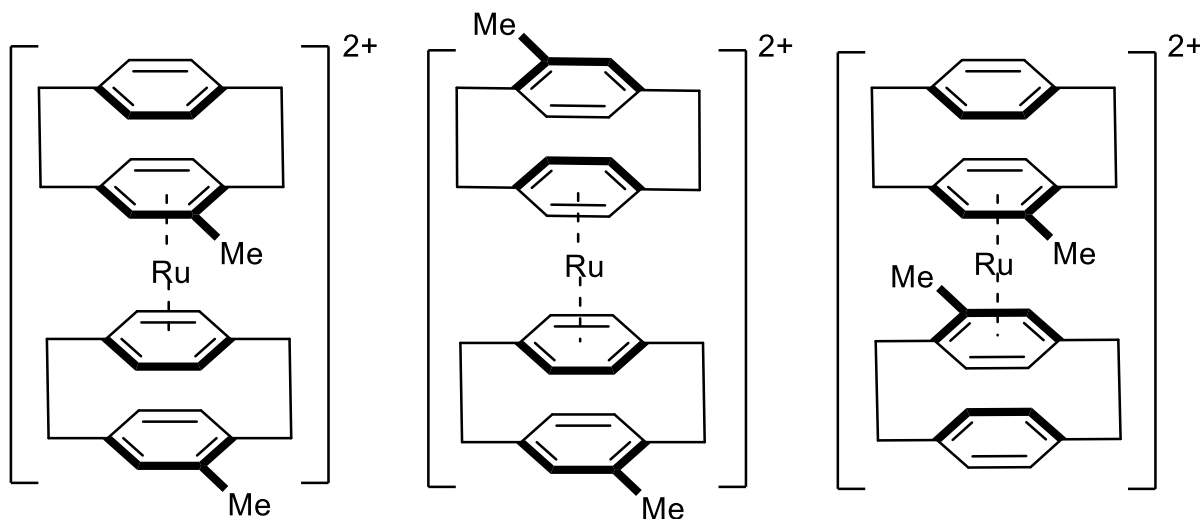
4. В качестве чего может использоваться соединение **D**?

*Соединение D может использоваться в качестве хирального хелатирующего лиганда*

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

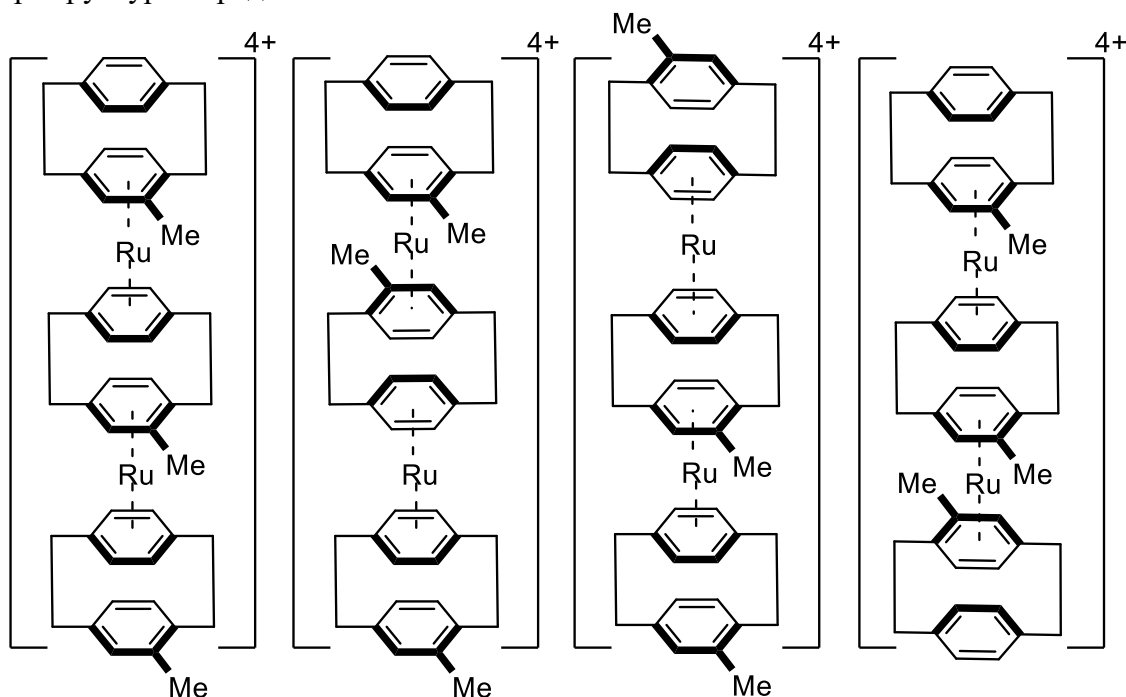
5. При взаимодействии (pS)-метил[2.2]парациклофана с  $[\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)(\text{ацетон})_3](\text{BF}_4)_2$  были получены два набора  $\pi$ -комплексов, не содержащих в своем составе бензол и ацетон, причем заряд внутренней сферы комплексов первого набора составляет  $2+$ , а второго набора  $4+$ . Изобразите все возможные структуры комплексных ионов каждого из наборов, принимая во внимание, что во всех комплексах рутений имеет 18-электронную конфигурацию.

Набор структур с зарядом  $2+$



*Всего 3 структуры. Данный пункт оценивается в 3 очка.*

Набор структур с зарядом  $4+$



*Всего 4 структуры. Данный пункт оценивается в 3 очка. Если количество структур определено неверно, но показана биядерность комплекса – 1 очко.*

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

### Название задачи (X баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Макс. очки	2	2	5	6	1	4	20
Очки							

Некоторые адсорбенты могут иметь несколько сайтов связывания. Кинетика адсорбции на одном из таких адсорбентов может быть описана следующей схемой:



где  $S_1$  и  $S_2$  – свободные адсорбционные центры первого и второго типа,  $A_1$  и  $A_2$  – молекулы А, связанные с адсорбционными центрами первого и второго типа,  $A_g$  – газообразный А. При этом известно, что  $k_1, k_{-1} \gg k_2, k_{-2}$ .

1. Предположите, в каких случаях катализатор может иметь два вида адсорбционных центров, при этом адсорбция на одном из них может происходить только в результате перемещения молекул с других центров, а не из газовой фазы.

Адсорбционные центры первого типа лежат на поверхности, поэтому к ним открыт доступ непосредственно из газовой фазы. Адсорбционные центры второго типа лежат в глубине адсорбента, поэтому туда молекула может попасть после адсорбции на поверхность и перемещения вглубь.

(2 балла)

2. Составьте систему дифференциальных уравнений и уравнений материального баланса, описывающих процессы, происходящих на адсорбенте.

$$\frac{d\theta(A_1)}{dt} = k_1 p(A) \theta(S_1) - k_{-1} \theta(A_1) - k_2 \theta(A_1) \theta(S_2) + k_{-2} \theta(A_2) \theta(S_1)$$
$$\theta(A_1) + \theta(S_1) = 1$$

$$\frac{d\theta(A_2)}{dt} = k_2 \theta(A_1) \theta(S_2) - k_{-2} \theta(A_2) \theta(S_1)$$
$$\theta(A_2) + \theta(S_2) = 1$$

(по 0.5 балла за каждое уравнение, всего 2 балла)

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

3. Получите выражение для степеней заполнения адсорбционных центров первого и второго типа. Упростите выражение с помощью констант равновесия  $K_1 = k_1/k_{-1}$  и  $K_2 = k_2/k_{-2}$ .

$$\theta(A_1) = K_1 p(A) / (1 + K_1 p(A));$$

$$\theta(A_2) = K_2 \theta(A_1) / (\theta(S_1) + K_2 \theta(A_1)) = K_1 K_2 p(A) / (1 + K_1 K_2 p(A));$$

(2 балла за уравнение для  $\theta(A_1)$  и 3 балла для  $\theta(A_2)$ , всего 5 баллов)

Для изучения свойств одного из таких адсорбентов была проведена серия экспериментов, в которых измеряли количество молей адсорбированного вещества. При этом измерения проводили дважды: практически сразу после начала эксперимента и после длительного выдерживания адсорбента в атмосфере газа А. Результаты эксперимента приведены в таблице,  $v_i$  – результат первого измерения,  $v_f$  – результат второго измерения.

p, бар	0.200	0.400	0.600	0.800	1.000
$v_i$ , ммоль	0.427	0.627	0.772	0.845	0.919
$v_f$ , ммоль	0.911	1.212	1.378	1.486	1.562

4. Определите количество адсорбционных центров первого и второго типа в образце, а также константы равновесия  $K_1 = k_1/k_{-1}$  и  $K_2 = k_2/k_{-2}$ .

Поскольку  $k_1, k_{-1} \gg k_2, k_{-2}$  можно предположить, что первое измерение соответствует адсорбции только на центрах первого типа, а второе – суммарной адсорбции.

Таким образом, построив график  $1/v_i$  от  $1/p$  можно определить  $K_1$  и  $v_{1max}$  – свободный член будет равен  $1/v_{1max}$ , а тангенс угла наклона  $1/(K_1 v_{1max})$ .

Для расчёта количества молекул, адсорбированных на центрах второго вида, нужно вычесть молекулы, адсорбированные на центрах первого типа – то есть нужно построить график  $1/(v_f - v_i)$  от  $1/p$ . В этом случае свободный член будет равен  $1/v_{2max}$ , а тангенс угла наклона  $1/(K_1 K_2 v_{2max})$ .

$$K_1 = 2.503 \quad (1 \text{ балл})$$

$$K_2 = 4.321 \quad (2 \text{ балла})$$

$$v_{1max} = 1.276 \text{ ммоль} \quad (1 \text{ балл})$$

$$v_{2max} = 0.708 \text{ ммоль} \quad (2 \text{ балла})$$

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

5. Каковы будут степени заполнения при давлении А, равном 0.5 бар в случае малого времени эксперимента? В случае длительного выдерживания?

Малое время эксперимента

При малом времени эксперимента заполняются только центры первого типа.

$$\theta_1 = 0.556$$

$$\theta_2 = 0$$

Длительное время эксперимента

При длительном времени эксперимента заполняются только центры обоих видов.

$$\theta_1 = 0.556$$

$$\theta_2 = 0.844$$

(по 0.25 балла за каждое значение, всего 1 балл)

6. Оцените число статистическую энтропию, соответствующую двум случаям из предыдущего пункта. При оценке считайте, что количество микросостояний складывается из перестановок между занятыми и свободными центрами каждого вида, а также из перестановок между молекулами, адсорбированными центрами одного и другого типа.

Малое время эксперимента

В этом случае число микросостояний складывается из перестановок свободных и свободных центров первого вида.

$$S = k \ln W = k \ln \left( \frac{(v_{1max} N_a)!}{(\theta_1 v_{1max} N_a)! ((1-\theta_1) v_{1max} N_a)!} \right) = R v_{1max} (\theta_1 \ln \theta_1 + (1-\theta_1) \ln (1-\theta_1)) = 0.007286 \text{ Дж/К}$$

Длительное время эксперимента

Во втором случае нужно учесть перестановки, как внутри первых адсорбционных центров, так и между вторыми. Кроме того, нужно учесть перестановки атомов.

$$S_1 = k \ln \left( \frac{(v_{1max} N_a)!}{(\theta_1 v_{1max} N_a)! ((1-\theta_1) v_{1max} N_a)!} \right) = 0.007286 \text{ Дж/К}$$

$$S_2 = k \ln \left( \frac{(v_{2max} N_a)!}{(\theta_2 v_{2max} N_a)! ((1-\theta_2) v_{2max} N_a)!} \right) = 0.002549 \text{ Дж/К}$$

$$S_3 = k \ln \left( \frac{(\theta_1 v_{1max} N_a + \theta_2 v_{2max} N_a)!}{(\theta_2 v_{2max} N_a)! (\theta_1 v_{1max} N_a)!} \right) = 0.007489 \text{ Дж/К}$$

$$S = S_1 + S_2 + S_3 = 0.017234 \text{ Дж/К}$$

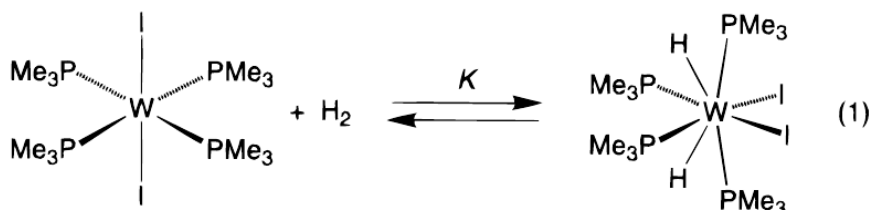
(4 балла)

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

### Необычные изотопные эффекты в комплексах вольфрама

Вопрос	1	2	3	4а	4б	5	6а	6б	Всего
Макс. очки	2	3	3	2	1	6	1	2	20
Очки									

Окислительное присоединение молекулы водорода к шестикоординированным комплексам вольфрама  $W(PMe_3)_4I_2$

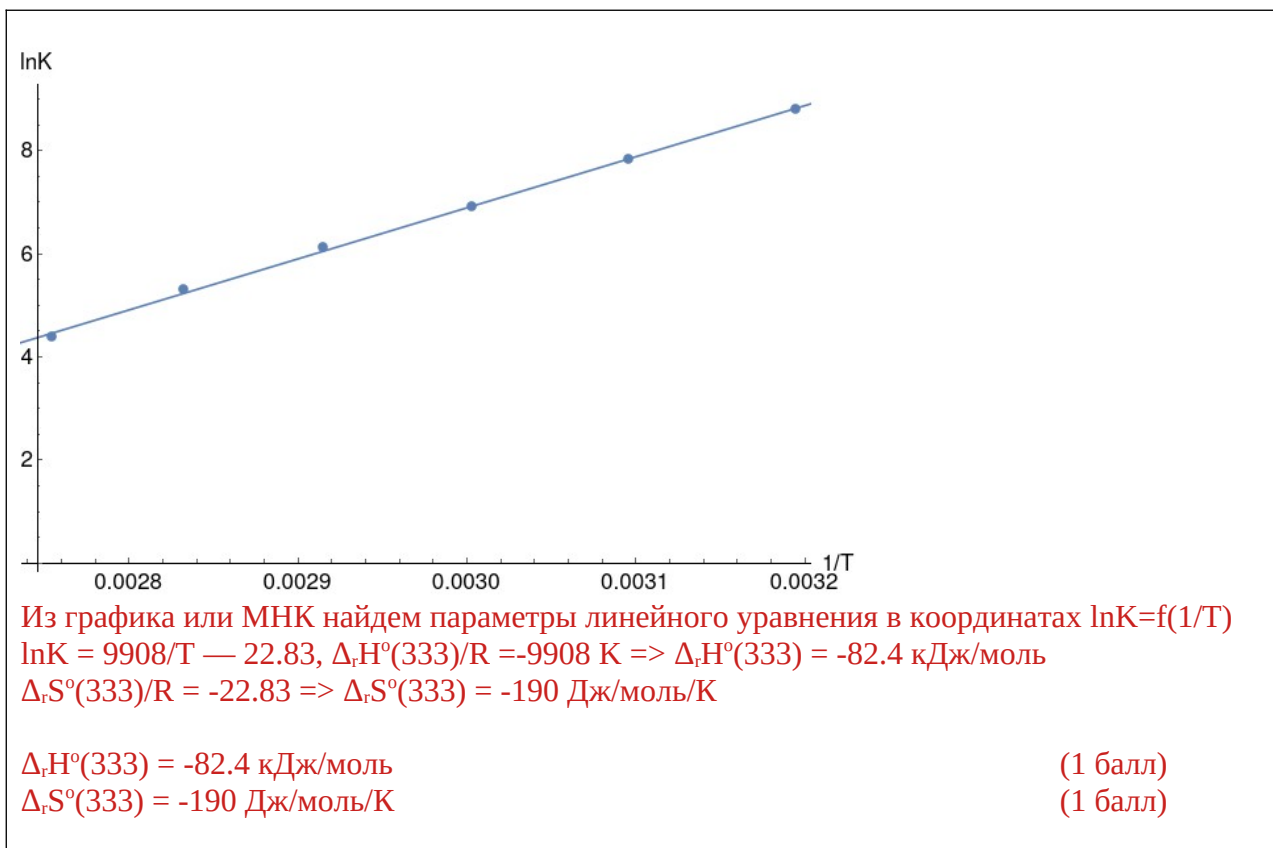


является одним из редких примеров проявления отрицательного равновесного изотопного эффекта. Попробуем вслед за авторами оригинальной работы (JACS, 1999, 121, 11402) разобраться причинах такого необычного поведения.

Константа равновесия реакции (1) была определена для  $WH_2(PMe_3)_4I_2$  при разных температурах:

T, °C	40	50	60	70	80	90
K, M <sup>-1</sup>	$6.7 \cdot 10^3$	$2.5 \cdot 10^3$	$1.0 \cdot 10^3$	$4.5 \cdot 10^2$	$2.0 \cdot 10^2$	$0.8 \cdot 10^2$

1. Определите  $\Delta_r H^\circ(333)$  и  $\Delta_r S^\circ(333)$  для реакции (1). Зависимостью энтальпии и энтропии от температуры можно пренебречь.



Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

2. Оцените энергию связи W-H, если параметры потенциала Морзе для молекулы H<sub>2</sub> равны:  $\omega_e = 4401 \text{ см}^{-1}$ ,  $\omega_e x_e = 125.5 \text{ см}^{-1}$ .

Для решения необходимо найти энергию диссоциации H<sub>2</sub>  $D_0 = D_e - E_0$   
 $D_e$  находим из известного значения  $\omega_e x_e$ :  
 $D_e = \hbar\omega_e^2 / (4\omega_e x_e) = 4401^2 / (4 \cdot 125.5) = 38580 \text{ см}^{-1}$   
 $E_0 = \hbar\omega_e / 2 - \hbar\omega_e x_e / 4 = 4401 / 2 - 125.5 / 4 = 2169 \text{ см}^{-1}$   
 $D_0 = (38580 - 2169) \cdot 11.97 = 436 \text{ кДж/моль}$  (2 балла)

Дальнейшее тривиально:  
 $\Delta_r H^\circ(333) = E(\text{H-H}) - 2E(\text{W-H}) \Rightarrow E(\text{W-H}) = 259 \text{ кДж/моль}$  (1 балл)

$E(\text{W-H}) = 259 \text{ кДж/моль}$

3. Считая, что при изотопном замещении в комплексе изменяются только частоты дважды вырожденных валентных колебаний связей W-H(D), оцените отношение констант  $K_H/K_D$ .  
 Здесь и далее примите температуру равной 333 К для всех расчетов.  
 Частота колебаний W-H в комплексе равна  $1961 \text{ см}^{-1}$ .

Считаем, что основной вклад в изотопный эффект вносит энтальпийный вклад.  
 Тогда ( $\Delta H_0$  — все те вклады в энтальпию, которые не меняются при изотопном замещении,  $E_0$  — нулевые колебательные уровни)

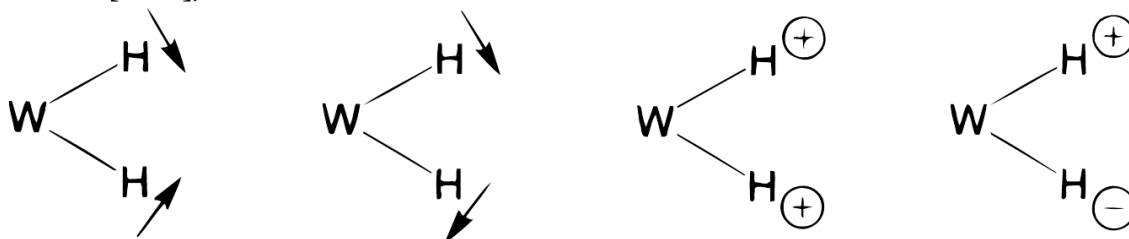
$\Delta_r H^\circ(\text{H}) = \Delta H_0 + 2E_0(\text{W-H}) - E_0(\text{H-H})$   
 $\Delta_r H^\circ(\text{D}) = \Delta H_0 + 2E_0(\text{W-D}) - E_0(\text{D-D})$  (1 балла)

$K_H/K_D = \exp\{(\Delta_r H^\circ(\text{D}) - \Delta_r H^\circ(\text{H}))/RT\} = \exp\{(2E_0(\text{W-D}) - E_0(\text{D-D}) - 2E_0(\text{W-H}) + E_0(\text{H-H}))/RT\}$   
 $K_H/K_D = \exp\{((2E_0(\text{W-H})((\mu(\text{W-H})/\mu(\text{W-D}))^{1/2} - 1) - E_0(\text{H-H})((\mu(\text{H-H})/\mu(\text{D-D}))^{1/2} - 1))/RT\}$

$\mu(\text{W-H}) \approx M(\text{H}) = 1 \text{ г/моль}$ ,  $\mu(\text{W-D}) \approx M(\text{D}) = 2 \text{ г/моль}$   
 $\mu(\text{H-H}) \approx 0.5 \text{ г/моль}$ ,  $\mu(\text{D-D}) = 1 \text{ г/моль}$   
 $((\mu(\text{W-H})/\mu(\text{W-D}))^{1/2} - 1) = ((\mu(\text{H-H})/\mu(\text{D-D}))^{1/2} - 1) = 2^{1/2}/2 - 1 = -0.293$  (1 балл)

$K_H/K_D = \exp(-0.293 \cdot (2E_0(\text{W-H}) - E_0(\text{H-H}))/RT) =$   
 $K_H/K_D = \exp(-0.293 \cdot (2 \cdot 1961 - 4338) \cdot 11.97 / 2RT) = 1.30$  (1 балл)

Если в п.3 вы сделали все правильно, то ваш результат не сошелся с экспериментальными данными. Объяснить наблюдаемое расхождение можно тем, что в продукте изменяются не только частоты валентных колебаний, но и частоты четырех деформационных колебаний [WH<sub>2</sub>], показанных ниже:



Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

4. а. Оцените отношение констант  $K_H/K_D$  с учетом дополнительных колебаний. Примите их одинаковыми для всех четырех колебаний и равными  $600 \text{ см}^{-1}$  для  $[\text{WH}_2]$  и  $425 \text{ см}^{-1}$  для  $[\text{WD}_2]$ .

Вывод выражений аналогичен п.3, кроме того что в показателе экспоненты появляются слагаемые, соответствующие новым модам (вынесем их в отдельную экспоненту для удобства)

$$K_H/K_D = \exp(-0.293 \cdot (2 \cdot 1961 - 4338) \cdot 11.97/2RT) \exp(4(E(W-D) - E(W-H))/2RT)$$

$$K_H/K_D = 1.30 \cdot \exp(4(E(W-D) - E(W-H))) = 1.30 \cdot \exp(-4 \cdot 175 \cdot 11.97/2RT) = 0.29$$

$$K_H/K_D = 0.29$$

(2 балла)

Качественно результат получается верным, количественно - нет, именно поэтому нужен более точный расчет в п. б.

б. Более точные расчеты предсказывают, что нулевой колебательный уровень  $\text{WD}_2(\text{PMe}_3)_4\text{I}_2$  на  $720 \text{ см}^{-1}$  ниже, чем нулевой колебательный уровень  $\text{WH}_2(\text{PMe}_3)_4\text{I}_2$ . Рассчитайте отношение констант  $K_H/K_D$  на основе этих данных.

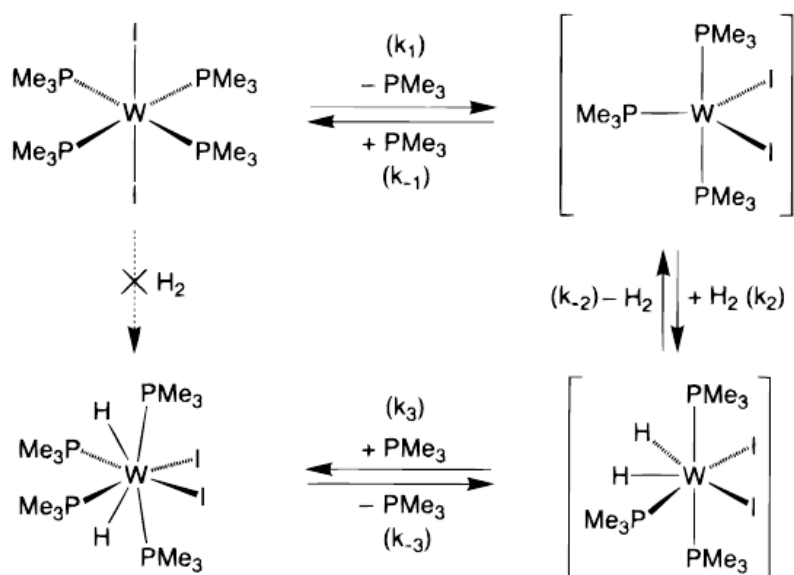
Теперь вклад колебаний Н-Н можно учесть из частот, а разницу нулевых колебательных уровней  $\text{WH}_2(\text{PMe}_3)_4\text{I}_2$  - из расчетов:

$$K_H/K_D = \exp(0.293 \cdot 4338 \cdot 11.97/2RT) \exp(-720 \cdot 11.97/8.314/333) = 0.69$$

$$K_H/K_D = 0.69$$

(1 балл)

Достаточно любопытен и механизм реакции (1):





Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

5. Начальную скорость реакции диссоциации  $\text{WH}_2(\text{PMe}_3)_4\text{I}_2$  можно представить в виде  $d[\text{WH}_2(\text{PMe}_3)_4\text{I}_2]/dt = k_{\text{eff}}[\text{WH}_2(\text{PMe}_3)_4\text{I}_2]$ .

Получите выражение для  $k_{\text{eff}}$ , используя квазистационарное приближение по обоим интермедиатам. Примите, что  $[\text{W}(\text{PMe}_3)_4\text{I}_2] \approx 0$ ,  $[\text{H}_2] \neq 0$ .

Применим квазистационарное приближение, и учтем, что концентрация  $\text{W}(\text{PMe}_3)_4\text{I}_2$  очень мала (для краткости  $\text{W}(\text{PMe}_3)_3\text{I}_2$  обозначен как I1,  $\text{WH}_2(\text{PMe}_3)_3\text{I}_2$  как I2):

$$d\text{I1}/dt = -k_{-1}[\text{I1}][\text{PMe}_3] - k_2[\text{I1}][\text{H}_2] + k_{-2}[\text{I2}] = 0 \quad (1 \text{ балл})$$

$$d\text{I2}/dt = k_{-3}[\text{WH}_2(\text{PMe}_3)_4\text{I}_2] - k_3[\text{I2}][\text{PMe}_3] + k_2[\text{I1}][\text{H}_2] - k_{-2}[\text{I2}] = 0 \quad (1 \text{ балл})$$

Решение системы относительно [I1] и [I2] дает следующее выражение для [I2] (как будет видно далее [I1] нас не интересует):

$$[\text{I2}] = k_{-3}(k_2[\text{H}_2] + k_{-1}[\text{PMe}_3])[\text{WH}_2(\text{PMe}_3)_4\text{I}_2] / ([\text{PMe}_3](k_2k_3[\text{H}_2] + k_{-1}k_{-2} + k_{-1}k_3[\text{PMe}_3])) \quad (2 \text{ балла})$$

Скорость реакции

$$d[\text{WH}_2(\text{PMe}_3)_4\text{I}_2]/dt = -k_{-3}[\text{WH}_2(\text{PMe}_3)_4\text{I}_2] + k_3[\text{I2}][\text{PMe}_3] \quad (1 \text{ балл})$$

или, после приведения к общему знаменателю,

$$d[\text{WH}_2(\text{PMe}_3)_4\text{I}_2]/dt = -k_{-1}k_{-2}k_{-3}[\text{WH}_2(\text{PMe}_3)_4\text{I}_2] / (k_2k_3[\text{H}_2] + k_{-1}k_{-2} + k_{-1}k_3[\text{PMe}_3])$$

$$k_{\text{eff}} = k_{-1}k_{-2}k_{-3} / (k_2k_3[\text{H}_2] + k_{-1}k_{-2} + k_{-1}k_3[\text{PMe}_3]) \quad (1 \text{ балл})$$

6. а. В каких координатах можно линеаризовать зависимость  $k_{\text{eff}}$  от  $[\text{PMe}_3]$ ?

В обратных координатах

$$\text{Ответ: } 1/k_{\text{eff}} = (k_2k_3[\text{H}_2] + k_{-1}k_{-2}) / (k_{-1}k_{-2}k_{-3}) + k_3[\text{PMe}_3] / (k_{-1}k_{-2}) \quad (1 \text{ балл})$$

б. Качественно изобразите эту зависимость в выбранных координатах для  $\text{WH}_2(\text{PMe}_3)_4\text{I}_2$  и  $\text{WD}_2(\text{PMe}_3)_4\text{I}_2$  для системы, в которой не только  $[\text{W}(\text{PMe}_3)_4\text{I}_2] \approx 0$ , но  $[\text{H}_2] \approx 0$ . Известно, что  $k_{2\text{H}}/k_{2\text{D}} = 1.2$ .

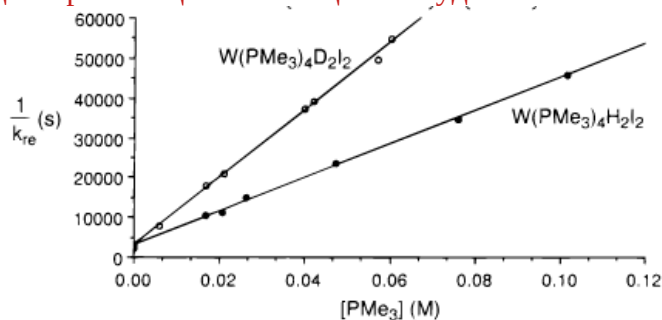
Если  $[\text{H}_2] = 0$ , выражение можно упростить

$$1/k_{\text{eff}} = 1/k_{-3} + k_3[\text{PMe}_3] / (k_{-1}k_{-2})$$

Из оставшихся в уравнении констант  $k_{-1}$  очевидно не зависит от изотопного замещения, а  $k_3$  и  $k_{-3}$  можно считать практически не зависящими от него (как мы помним, вторичный изотопный эффект мал).

Осталось понять, как от изотопного замещения зависит  $k_{-2}$ . Термодинамическую константу равновесия можно представить как  $k_1k_2k_3 / (k_{-1}k_{-2}k_{-3})$ , а

$K_{\text{H}}/K_{\text{D}} \approx k_{2\text{H}}/k_{2\text{D}} \cdot k_{-2\text{D}}/k_{-2\text{H}} \Rightarrow k_{-2\text{D}}/k_{-2\text{H}} < 1 \Rightarrow$  тангенс угла наклона прямой для дейтерозамещенного вещества будет выше



Оцениваются 2 особенности графика: равенство констант при  $[\text{PMe}_3] = 0$  (1 балл) и больший наклон прямой для  $\text{WD}_2(\text{PMe}_3)_4\text{I}_2$  (1 балл)

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

## Удаление ржавчины (X баллов)

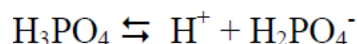
Вопрос	1	2	3	4	5	Всего
Макс. очки	20	20	10	20	10	80
Очки						

Одним из веществ, позволяющих удалять следы коррозии или ее последствия (например, позволяющих открывать ржавые навесные замки), является фосфорная кислота. Её эффективность обусловлена двумя факторами: 1) низким значением pH её водных растворов (что способствует растворению оксидов/гидроксидов железа), 2) возможностью образовать комплексы между ионами железа (III) и различными формами фосфат-анионов. В реальности продукты коррозии имеют сложный химический состав, но для простоты можно предположить, что они состоят только из гидроксида железа (III),  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

1. Рассчитайте pH водного раствора 0.1 М фосфорной кислоты. Определите степень диссоциации этой кислоты и рассчитаем концентрации всех форм фосфата в этом растворе:  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  и  $\text{PO}_4^{3-}$ .

Константы кислотности для  $\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $K_{a1} = 6 \cdot 10^{-3}$ ;  $K_{a2} = 6 \cdot 10^{-8}$ ;  $K_{a3} = 5 \cdot 10^{-13}$ .

Исходя из значений констант диссоциации фосфорной кислоты можно предположить, что pH раствора определяется первой ступенью диссоциации с константой  $K_{a1}$ :



Обозначим общую концентрацию кислоты как  $c$ , тогда  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = c - [\text{H}^+]$ ,  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}^+]$ . Таким образом,  $K_{a1} = [\text{H}^+]^2 / (c - [\text{H}^+])$ . При  $c = 0.1$  М, после решения квадратного уравнения получаем:  $[\text{H}^+] = 0.022$  М, т.е.  $\text{pH} = 1.66$ . Следовательно,  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}^+] = 0.022$  М,  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = (0.10 - 0.022)$  М = 0.078 М. Степень диссоциации  $h = [\text{H}^+] / c = 0.022 / 0.10 = 0.22$  (22 %).

Далее, используя константу  $K_{a2} = [\text{H}^+][\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  и, полагая  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = [\text{H}^+]$ , получаем  $[\text{HPO}_4^{2-}] = K_{a2} = 6 \cdot 10^{-8}$  М. Это означает, что ионами  $\text{H}^+$ , образующимися по второй ступени диссоциации ( $6 \cdot 10^{-8}$  М), можно пренебречь по сравнению с ионами, образующимися по первой ступени (0.022 М).

Используя константу  $K_{a3} = [\text{H}^+][\text{PO}_4^{3-}] / [\text{HPO}_4^{2-}]$ , после преобразований получаем:  $[\text{PO}_4^{3-}] = K_{a3} [\text{HPO}_4^{2-}] / [\text{H}^+]$ , откуда следует, что  $[\text{PO}_4^{3-}] = 1 \cdot 10^{-18}$  М.

**Ответ:**  $\text{pH} = 1.66$ ,  $h = 22\%$ ,  $[\text{H}_3\text{PO}_4] = 0.078$  М,  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-] = 0.022$  М,  $[\text{HPO}_4^{2-}] = 6 \cdot 10^{-8}$  М,  $[\text{PO}_4^{3-}] = 1 \cdot 10^{-18}$  М.

2. В 0.1 М раствор фосфорной кислоты (п.1) был добавлен нитрат железа (III) до общей концентрации ионов железа (III) равной  $10^{-4}$  М. Рассчитайте мольные доли (%) (по отношению к общему количеству ионов железа (III) в растворе) комплексных частиц  $\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+$ ,  $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}$  и аквагидратированных ионов  $\text{Fe}^{3+}$ .

Константы устойчивости для комплексов  $\text{Fe}^{3+}$ : с одной группой  $\text{HPO}_4^{2-}$   $\beta_1 = 2 \cdot 10^8$ , с одной группой  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$   $\beta_1^* = 3 \cdot 10^3$ .

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

Согласно уравнению материального баланса общая концентрация железа (III):  
 $c_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}] + [\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+] + [\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}](1 + \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] + \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-])$ .

Мольные доли различных форм (по отношению к  $c_{\text{Fe}}$ ) равны:

$$\alpha(\text{Fe}^{3+}) = [\text{Fe}^{3+}] / c_{\text{Fe}} = 1 / (1 + \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] + \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-]) = 0.0127$$

$$\alpha(\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+) = \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] / (1 + \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] + \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-]) = 0.1519$$

$$\alpha(\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}) = \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-] / (1 + \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] + \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-]) = 0.8354$$

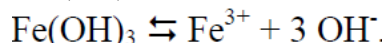
Полученные значения мольных долей рассчитаны с использованием концентраций  $[\text{H}_2\text{PO}_4^-]$  и  $[\text{HPO}_4^{2-}]$  из п.1.

**Ответ:**  $\alpha(\text{Fe}^{3+}) = 1.27\%$ ,  $\alpha(\text{Fe}(\text{HPO}_4)^+) = 15.19\%$ ,  $\alpha(\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2+}) = 83.54\%$ .

**3.** Рассчитайте молярную растворимость растворимость (в моль/л) гидроксида железа (III) в чистой воде и величину pH насыщенного  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  раствора. При необходимости делайте разумные допущения.

Произведение растворимости  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :  $K_s = 2 \cdot 10^{-39}$ .

Равновесие при растворении  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



описывается произведением растворимости  $K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ .

Из-за очень низкой растворимости  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  мы можем предположить, что концентрация ионов гидроксония точно такая же, как в чистой воде, т.е.  $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$  М.

Полагая, что в таком случае молярная растворимость  $S = [\text{Fe}^{3+}]$ , получаем:

$$S = K_s / [\text{OH}^-]^3 = 2 \cdot 10^{-39} / (10^{-7})^3 = 2 \cdot 10^{-18} \text{ М.}$$

Это означает, что концентрация ионов гидроксония  $[\text{OH}^-]$ , образующихся при диссоциации гидроксида железа (III), равна  $6 \cdot 10^{-18}$  М, что намного ниже, чем концентрация  $[\text{OH}^-]$  из автопротолиза воды. Таким образом, для насыщенного раствора  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  pH = 7.00.

Если не делать допущения относительно концентрации  $[\text{OH}^-] = 10^{-7}$  М, а решить честно, то получим:

$$S = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{2 \cdot 10^{-39}}{27}} = 9.28 \cdot 10^{-11} \text{ М.}$$

Это значительно выше, чем полученное ранее значение S, тем не менее, на pH полученный результат особо не влияет, т.к.  $[\text{OH}^-] = 2.78 \cdot 10^{-10}$  М по прежнему много меньше концентрации  $[\text{OH}^-]$  из автопротолиза воды.

По молярной растворимости засчитывается любой ответ.

**Ответ:**  $S = 2 \cdot 10^{-18}$  М (с допущением),  $S = 9.28 \cdot 10^{-11}$  М (без допущения), pH = 7.00.

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

4. Выведите уравнение, позволяющее рассчитать молярную растворимость  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в растворе 0.1 М  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (предполагая, для простоты, что ни pH, ни концентрация любых форм фосфата не меняется в результате растворения  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ).

Используем произведение растворимости  $K_s = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3$ .

Предположим, что в растворе фосфорной кислоты молярная растворимость  $S$  описывается следующим выражением:

$S = c_{\text{Fe}} = [\text{Fe}^{3+}](1 + \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] + \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-])$ , т.е.

$[\text{Fe}^{3+}] = S / (1 + \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] + \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-])$ ; при этом, в 0.1 М растворе фосфорной кислоты  $[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 0.022 = 4.5 \cdot 10^{-13}$  М.

$K_s = \{S / (1 + \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] + \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-])\} \cdot [\text{OH}^-]^3$ .

После преобразования получаем:

$S = K_s \cdot \{S / (1 + \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] + \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-])\} / [\text{OH}^-]^3$ .

**Ответ:** \_\_\_  $S = K_s \cdot \{S / (1 + \beta_1[\text{HPO}_4^{2-}] + \beta_1^*[\text{H}_2\text{PO}_4^-])\} / [\text{OH}^-]^3$ .

5. Проверьте расчетным путем, можно ли полностью растворить 0,10 г образца  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в 1 л. 0.1 М раствора  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Рассчитаем общую концентрацию железа (III), которая получится при полном растворении 0.10 г  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  в 1 л раствора:  $c_{\text{Fe}} = 9.4 \cdot 10^{-4}$  М.

Учитывая мольную долю  $\text{Fe}^{3+}$  из п.2 ( $\alpha(\text{Fe}^{3+}) = 1.27\%$ ), получаем:

$[\text{Fe}^{3+}] = 9.4 \cdot 10^{-4} \cdot 0.0127 = 1.19 \cdot 10^{-5}$  М

Принимая во внимание  $[\text{OH}^-] = 4.5 \cdot 10^{-13}$  М (из п.4.), получаем:

$[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1.08 \cdot 10^{-42} < K_s = 2 \cdot 10^{-39}$ , значит образец полностью растворится.

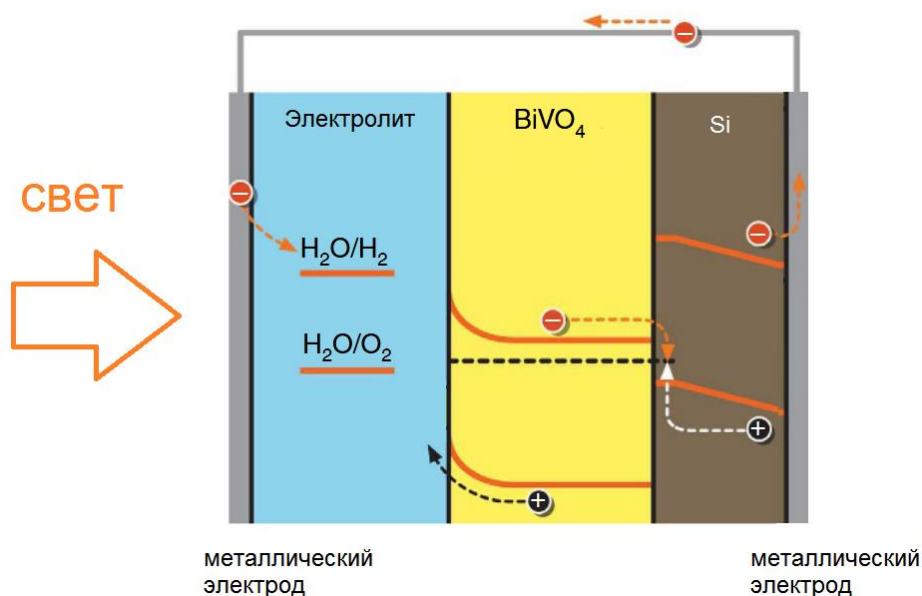
**Ответ:** \_\_\_  $[\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = 1.08 \cdot 10^{-42} < K_s = 2 \cdot 10^{-39}$  – растворится.

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

### Фотоэлектрохимическая ячейка (10 баллов)

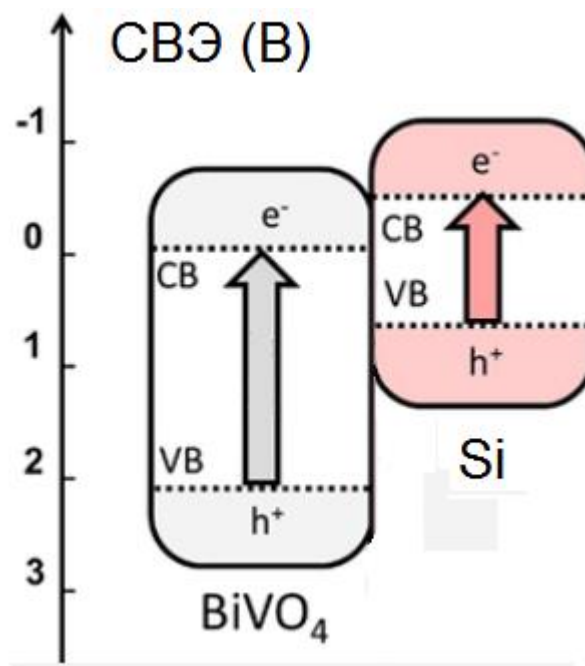
Вопрос	1	2	3	4	Всего
Макс. очки	4	6	3	2	15
Очки					

Интересным примером фотоэлектрохимической ячейки, предназначенной для разложения воды на простые вещества, является комбинированная ячейка  $\text{BiVO}_4/\text{Si}$ , схема которой показана на рисунке.



Ее особенностью является наличие двух полупроводников (кремния и ванадата висмута) и, соответственно, двух запрещенных зон, каждую из которых электрон может преодолеть только поглотив фотон. Преимуществом такой ячейки является более полное использование энергии света благодаря небольшой ширине запрещенной зоны кремния.

При ответе на все вопросы считайте, что солнечное излучение равномерно распределено по длинам волн в диапазоне от 350 до 1150 нм (иначе говоря, плотность излучения в фотонах/нм одинакова в этом диапазоне). Считайте также, что молярный коэффициент экстинкции полупроводников не зависит от длины волны, если энергия фотона достаточна для переноса электрона из валентной зоны в зону проводимости. Границы запрещенной зоны вы можете определить по диаграмме, изображенной справа. Стандартный потенциал пары  $\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}$  равен 1.23 В.



Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

1. Определите по диаграмме границы запрещенных зон кремния и ванадата висмута относительно СВЭ, запишите ответ в ячейки:

$\text{BiVO}_4$ - ВЗ	$\text{BiVO}_4$ - ЗП	Si - ВЗ	Si - ЗП
2.1	-0.1	0.6	-0.5

Ответ принимается при отклонении не более 0.3В

2. Какой минимальный поток падающего солнечного излучения (в Вт) необходим, чтобы такая ячейка производила 1 кг водорода в час?

Ванадат поглощает в диапазоне от 350 до  $1240/2.2 = 563$  нм

Кремний поглощает в диапазоне от 350 до  $1240/1.1 = 1127$  нм

Если ванадат висмута полностью поглощает весь падающий свет в своей области, то он поглощает  $(563-350)/(1127-350) = 27.4\%$  всего поглощаемого излучения или  $(563-350)/(1150-350) = 26.6\%$  всего падающего излучения. Таким образом, он лимитирует скорость реакции.

На прохождение 1 электрона по цепи необходимо, чтобы фотоны были поглощены ванадатом и кремнием.

На один электрон в цепи необходимо  $1/0.266 = 3.76$  падающих фотонов

**(3 балла за расчет, явный или неявный)**

На 1 молекулу водорода необходимо  $3.76*2 = 7.52$  фотона

Поток фотонов =  $500*7.52=3760$  моль в час или  $3650/3600 = 1.04$  моль в секунду (2 балл)

Средняя обратная длина волны фотона в солнечном излучении равна  $\langle 1/\lambda \rangle = (1150-350)^{-1} * \text{Int}[\lambda^{-1} d\lambda] = (1150-350)^{-1} * \ln(1150/350) = 0.00149 \text{ нм}^{-1}$

Средняя энергия фотона =  $1240*0.00149 = 1.84$  эВ

Мощность излучения =  $1.04*1.84*96485 = 184$  кВт (1 балл)

**(3 балла за расчет)**

На 1 молекулу водорода необходимо  $3.76*2 = 7.52$  фотона

Поток фотонов =  $500*7.52=3760$  моль в час или  $3650/3600 = 1.04$  моль в секунду (2 балл)

Средняя длина волны фотона в солнечном излучении равна  $(1150-350)/2 = 750$  нм

Средняя энергия фотона =  $1240/750 = 1.65$  эВ

Мощность излучения =  $1.04*1.65*96485 = 166$  кВт (1 балл)

**(1.5 балла за упрощенный расчет)**

Указание: Если вы не смогли ответить на предыдущий вопрос, используйте далее 100 кВт как значение мощности излучения.

Фамилия и имя: \_\_\_\_\_

3. Рассчитайте минимальную требуемую законами термодинамики мощность (в Вт) для производства 1 кг водорода в час.

На 1 моль водорода:

$$\Delta G = (1.23 - 0.00) \cdot 2 \cdot 96485 = 237 \text{ кДж/моль}$$

$$1 \text{ кг водорода в час} = 0.139 \text{ моль в секунду}$$

$$\text{мощность} = 0.139 \cdot 237 = 33.0 \text{ кВт}$$

**(3 балла за расчет)**

4. Используя ответы на вопросы 2-3, рассчитайте КПД данной фотоэлектрохимической ячейки.

$$\eta = 33/184 = 17.9\%$$

**(2 балла за расчет)**

Справочная информация:

$$2\pi\hbar = h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$$

$$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

$$\int_a^b \frac{1}{x} dx = \ln \frac{b}{a}$$



Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Макс. очки	1	1	2	2	1	2	1	10
Очки								

Принято считать, что в биомолекулах азот преимущественно встречается в аминокислотах и азотистых основаниях. На самом деле, он также присутствует в некоторых липидах, производных углеводов, витаминах и т.п. Ниже мы рассмотрим ряд азотсодержащих биологически важных соединений.

Каноническая  $\alpha$ -аминокислота **A** (54.94 мас.% C, 10.68 мас.% N, 24.39 мас.% O) и соединение **B**, являющееся азот-содержащим производным распространенной альдогексозы **C**, различаются количеством атомов только одного элемента (разница равна 3). Количество атомов азота в **A** и **B** одинаково, а массовая доля азота в **A** на 2.86% больше, чем в **B**.

1. Изобразите **A**, если известно, что в боковом заместителе этой аминокислоты нет асимметрических атомов углерода. Ответ подтвердите расчетом.

Расчет:	Структура <b>A</b>

2. Изобразите **B** в линейной и циклической форме, если известно, что **C** входит в состав самого распространенного биополимера на Земле, а атом азота в **B** находится в 2' положении. Ответ подтвердите расчетом.

Расчет:	Линейная форма <b>B</b>	Циклическая форма <b>B</b>

3. В состав каких полимеров входит остаток **C**? Изобразите 2 полимера.

Первый полимер:	Второй полимер

Соединение **B** и каноническая  $\alpha$ -аминокислота **D** имеют сходные брутто-формулы: различия в массовой доле каждого элемента составляют менее 2% (по абсолютной величине), разница в количестве атом углерода в **B** и **D** составляет 1, разница в количестве атом кислорода в **B** и **D** также составляет 1, а атомов азота в **B** и **D** поровну.

4. Изобразите **D**. Ответ подтвердите расчетом. Выберите диапазон значений pH, в котором лежит pI **D**.

Расчет:	Структура <b>D</b>	Диапазон значений pH (поставьте галочку)
		<input type="checkbox"/> от 2 до 6 <input type="checkbox"/> от 6 до 8 <input type="checkbox"/> от 8 до 12

Модификация бокового заместителя **D** приводит к соединению **E** с существенно более высокой (на 6.73 мас.%) долей кислорода, а количество атомов углерода в **E** на 1 больше, чем в **D**. **E** существенно более эффективно связывает ионы  $Ca^{2+}$ , чем **D**. В боковом заместителе **E** нет асимметрических атомов углерода.

5. Изобразите **E**. Ответ подтвердите расчетом.

Расчет:	Структура <b>E</b>

Каноническая  $\alpha$ -аминокислота **F** (34.29 мас.% С, 13.33 мас.% N, 45.67 мас.% O), содержащая 1 атом азота, является предшественником двух распространенных компонентов липидов **G** (39.33 мас.% С, 22.93 мас.% N, 26.19 мас.% O) и **H**. Превращение **F** в **G** протекает в одну ферментативную стадию и формально является обращением реакции, приводящий от **D** к **E**. **H** получается из **G** в результате троекратного повторения одной и той же реакции, в результате чего существенно возрастает (на 10. 23 мас.%) доля углерода. **H** положительно заряжено во всем диапазоне значений pH.

6. Изобразите **G** и **H**. Ответ подтвердите расчетом.

Расчет:	Структура <b>G</b>	Структура <b>H</b>

7. Рассчитайте суммарный заряд молекул фосфолипидов, содержащих в качестве полярной «головы» остатки **G** и **H**:

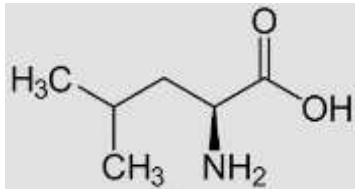
А) при pH 4

Б) при pH 7

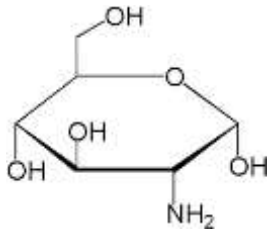
Суммарный заряд фосфолипида
Остаток <b>G</b> , pH 4 _____
Остаток <b>H</b> , pH 4 _____
Остаток <b>G</b> , pH 7 _____
Остаток <b>H</b> , pH 7 _____

Ответы

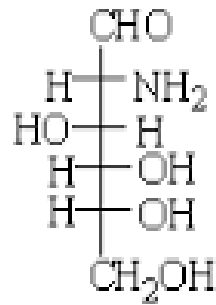
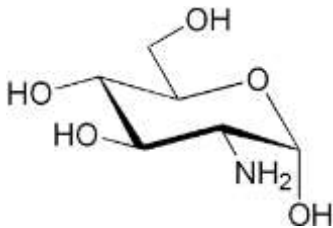
1. А – лейцин



2. В – глюкозамин

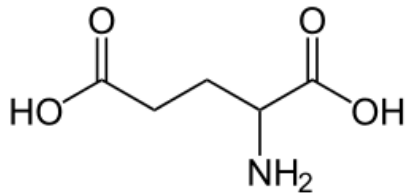


или



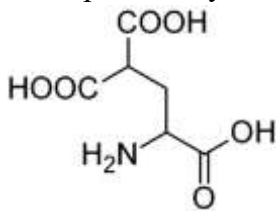
D-глюкозамин

3. Любые правильные полимеры, например, крахмал (амилозу или амилопектин) и целлюлоза.  
4. D - глутаминовая кислота

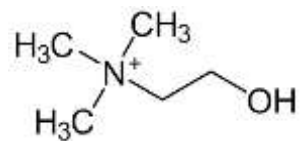
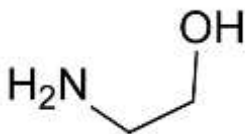


диапазон 2-6

5. Е - карбоксиглутаминовая кислота



6. G - этаноламин, Н – холин



7. 0, 0, 0, 0.