

МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА

Задания второго теоретического тура

Все ответы в Вашем решении должны быть обоснованы логически или подтверждены расчетами, формулы для расчета, если они не даны в условии, также должны быть приведены!!! Ответ без обоснования не оценивается!

Во второй теоретический тур включены четыре блока задач: «Неорганическая химия», «Органическая химия», «Химия и жизнь» и «Физическая химия». Каждая задача оценивается в 25 баллов. В Ваш актив будут зачтены четыре (4) решённые Вами задачи с максимальным результатом.

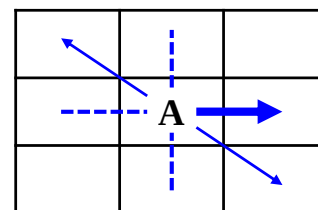
- участники из 9 классов выбирают задачи не менее чем из двух (2) различных блоков;
- участники из 10 классов выбирают задачи не менее чем из трёх (3) различных блоков;
- участники из 11 классов выбирают по одной задаче из каждого блока,

Неорганическая химия

Задача Н-1 (только для 9 класса)

«Выручай, сосед!»

Металл **A** не имеет своих минералов, его получают преимущественно переработкой отходов производства элементов **M1**, **M2** и **M3**, соседствующих с ним



Геохимическая звезда

в длиннопериодной версии Периодической Таблицы. Элементы **M1**, **M2** и **M3** в природе встречаются в виде бинарных веществ **X**, **Y** и **Z**. Особенностью этих достаточно распространенных минералов является то, что на один атом металла в их стехиометрической формуле приходится одна и та же масса неметалла, а массовая доля металла в **Z** больше, чем в **Y**.

При разложении безводного оксалата **B** элемента **A** при температуре около 350 °C потеря массы составляет 50.24 % (*р-ция 1*), при этом образуется смесь газов с относительной плотностью по воздуху 1.425 и твердый оксид **B** черного цвета, отвечающий целой степени окисления **A**. Растворение **B** в соляной кислоте сопровождается образованием соли **Г** и выделением бесцветного газа (*р-ция 2*).

Для отделения металла **A** от хлорида металла **M1** смесь переплавляют с хлоридом натрия (*р-ция 3*), при этом в шлаке концентрируется **A** в виде трёхэлементного соединения. Шлак обрабатывают серной кислотой, при этом **M1** осаждается в виде нерастворимой в кислотах соли (*р-ция 4*), из полученного раствора действием **M2** выделяют металл **A** (*р-ция 5*). Для того, чтобы избавиться от избытка **M2**, слиток **A** переплавляют под слоем щёлочи (*р-ция 6*).

Металл **M2** выделяют и очищают ректификацией. Остатки ректификации **M2** подвергают плавке с едким натром при 470 °C (*р-ция 6 не ошибка!*) для удаления остатков **M2**. Затем проводят вторую плавку с добавлением NaNO_3 для окисления **A** из металлического состояния в нерастворимый в щёлочи остаток (*р-ция 7*).

При плавке концентратов **M3** при высокой температуре происходит испарение **M3** и некоторых примесей, а затем их конденсация в виде пыли, которую растворяют в растворе H_2SO_4 , (*р-ция 8*), далее добавляют 6 М соляную

кислоту и хлорид аммония для извлечения четырехэлементного соединения **МЗ** (*р-ция 9*). Оставшийся раствор подвергают электролизу для получения металла **А**.

Элементы **М4** и **М5** также являются соседями **А** по таблице, но почти никогда не загрязняют его источники: **М4** в условиях пирометаллургии слишком летуч, а **М5** заметно отличается по геохимическому поведению от **А**.

Остальные соседи **М6 – М8** часто загрязняют **А**. Действием водного раствора аммиака на загрязненный сернокислый раствор **А** отделяют **М6**, т.к. он единственный остаётся в растворе (*р-ция 10*). Из выпавшего осадка извлечь **М8** можно путём добавления избытка натриевой щёлочи (*р-ция 11*). Металлический **А** очищают от **М6** нагреванием металла под слоем глицерина с $I_2 + KI$ (*р-ция 12*), а от **М7** – нагревая его с NH_4Cl и отделяя солевой остаток от слитка (*р-ция 13*).

1. Определите вещества **А – Г**. Запишите уравнения реакций **1** и **2**.
2. Определите элементы **М1 – М8**.
3. Запишите уравнения реакций **3 – 13**.

Задача Н-2 (только для 9 класса)

Химия элемента **Х** очень интересна и разнообразна, однако работа с соединениями **Х** требует строгого соблюдения техники безопасности.

В природе **Х** встречается в том числе в самородном виде. Простое вещество **А1**, образованное элементом **Х**, можно перевести в раствор действием азотной кислоты, при этом добавление разбавленной азотной кислоты при охлаждении к избытку **А1** приводит к соли **А2** (*р-ция 1*). Если же использовать горячую концентрированную азотную кислоту и недостаток **А1**, то продуктом реакции будет соль **А3** (*р-ция 2*). При нагревании коммерчески доступный моногидрат соли **А3** ступенчато разлагается: при температуре ниже $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ с образованием красного остатка **А4** (*р-ция 3*), а при более высокой температуре с образованием лишь газообразных продуктов (*р-ция 4*).

Интересной особенностью является низкая растворимость соли **X** с основанием кислоты **Y** (кислотный остаток присутствует в таблице растворимости). Так взаимодействие натриевой соли **Y** с раствором **A2** приводит к выпадению светочувствительного осадка **A5** (*р-ция 5*), который под действием света постепенно диспропорционирует на **A1** и **A6** (*р-ция 6*). Вещество **A6** можно получить добавлением концентрированной **Y** к суспензии **A4** (*р-ция 7*). Отметим, что электролиз раствора **A6** с использованием графитовых электродов (*р-ция 8*), приводит к выделению на одном из электродов газовой смеси с плотностью 1.577 г/л (при $p = 10^5$ Па и $t = 27$ °C), которая при пропускании через баритовую воду уменьшается в объеме в три раза.

Несмотря на сложности в работе, производные **X** имеют широкий спектр применения, от катализаторов в органическом синтезе до инициаторов взрывчатых процессов. Так, взрывчатое вещество **A7** получают путем взаимодействия **A3** с этиловым спиртом C_2H_5OH в среде разбавленной азотной кислоты (*р-ция 9*). Соединения **X** нашли применение и в качественном анализе. Подщелоченный раствор соли **A8** используется для обнаружения катиона ??? (*р-ция 10*), при этом в результате реакции выпадает буро-красный осадок моногидрата **A9**. Отметим, что взаимодействие растворов **A3** и **A8** приводит к выпадению красно-оранжевого осадка **A10** (*р-ция 11*), при этом по *реакции 11* из 1.60 г **A8** можно получить не более 1.85 г **A10**.

Соль **A9** является производным основания **A11**, которое в виде желто-коричневого осадка получают путем добавления к суспензии **A4** концентрированного раствора аммиака (*р-ция 12*). Действие раствора иодоводородной кислоты на полученное **A11** приводит к соли **A9** (*р-ция 13*), при этом из 1.32 г **A11** можно получить не более 1.58 г **A9**.

6. Определите описанные вещества **A1** – **A11** и **Y**.

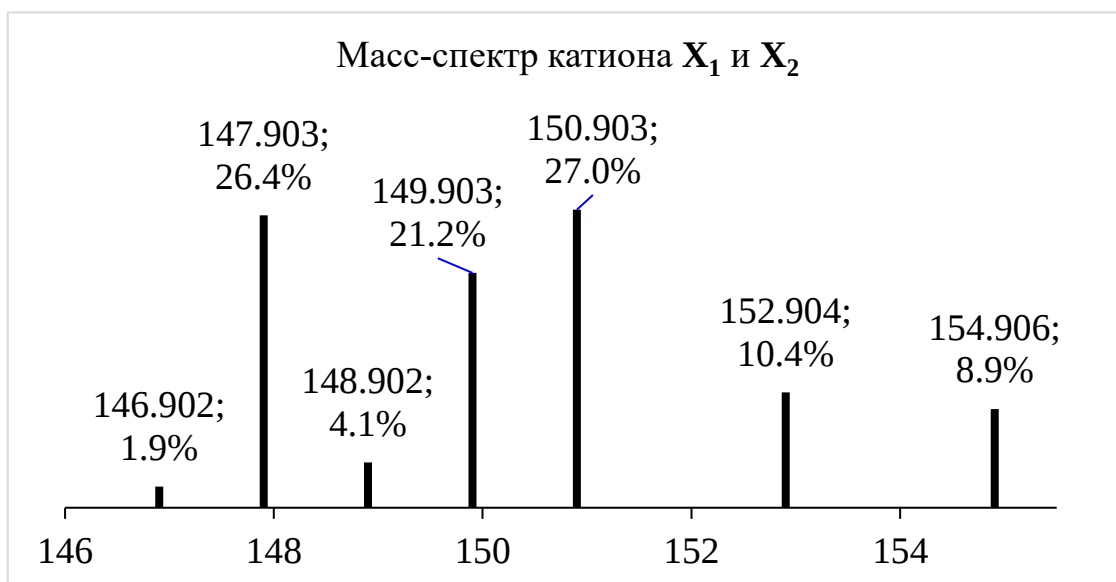
7. Напишите уравнения *реакций 1 – 13*.

Задача Н-3 (только для 9 и 10 классов)

Такой разный и такой один...

*То, что восхищает нас в видимой красоте,
это всегда лишь невидимое.*

Простое вещество, образованное элементом **Z**, позволило совершить ряд фундаментальных открытий. При его взаимодействии с одним из сильнейших окислителей **X** – бинарным веществом темно-красного цвета, образуется ряд похожих соединений, из которых можно выделить два основных – **X₁** и **X₂**. Их строение достаточно долго подвергалось обсуждению и сомнению, но на данный момент достоверно известно, что в их состав входит двухатомный катион (его масс-спектр приведен на рисунке).



При реакции **Z** с **X** можно выделить продукты **X₁** или **X₂**, которые легко разлагаются во влажном воздухе. В ходе гидролиза 171.1 мг **X₁** выделяется 48.9 мг **Z** и такое же количество **Z** можно получить при гидролизе 279.1 мг **X₂**. Молекулы вещества **X** имеет октаэдрическое строение и конфигурацию центрального атома ...*d*⁴.

Следующим ярким открытием в химии **Z** оказался ряд веществ **Z₁ – Z₃**, которые представляют собой твёрдые порошки и образуются при взаимодействии **Z** с газом **Y** (*p-ция 1 – 3*). Все эти соединения достаточно легко гидролизуются, а в ряду **Z₁ – Z₃** молярная масса соединений возрастает. Стоит также отметить, что при гидролизе **Z₁** (*p-ция 4*) и **Z₃** (*p-ция 5*) образуется только по одному

веществу, содержащему элемент Z , а при взаимодействии Z_2 с водой могут протекать две реакции (*р-ции 6 и 7*).

1. Определите соединения X , Y , Z , X_1 , X_2 , $Z_1 - Z_3$.
2. Запишите уравнения реакций 1 – 7.
3. Изобразите пространственное строение молекулы Z_1 .
4. Получение какого соединения в последствии привело к открытию X_1 и X_2 , а также положило начало исследованиям в этой области химии?

Позже была показана необычная способность атомов Z выступать в роли лигандов. При пропускании 655.0 мг Z через раствор 211.2 мг C_1 (получен при взаимодействии 163.8 мг металла C с газом Y) в смеси HF/SbF_5 образуются 297.6 мг красных кристаллов вещества C_2 с выходом 22 % при температуре $-78\text{ }^{\circ}C$ (*р-ция 8*). Особенностью соединения C_2 является то, что металл C в его составе проявляет необычную для него степень окисления. При разложении C_2 в вакууме образуется соединение C_3 (*р-ция 9*), в котором атом металла сохраняет свою степень окисления, а потеря массы составляет 58.92 %.

В реакции 8 помимо комплексообразования происходит окисление Z с образованием трёхэлементного продукта B . Анион соли B имеет структуру четырёх последовательно соединённых между собой октаэдров, в соединение катион и анион входят в соотношении 1 : 1. При гидролизе 103.8 мг B образуется 4.555 мл (при н.у.) газовой смеси, после пропускания её над нагретым медным порошком получили 4.049 мл газа Z (при н.у.).

5. Определите металл C , соединения $C_1 - C_3$ и B .
6. Напишите уравнение реакций 8 – 9.
7. Как в лабораторных условиях добываются температуры $-78\text{ }^{\circ}C$?

Задача Н-4 (только для 9 и 10 классов)

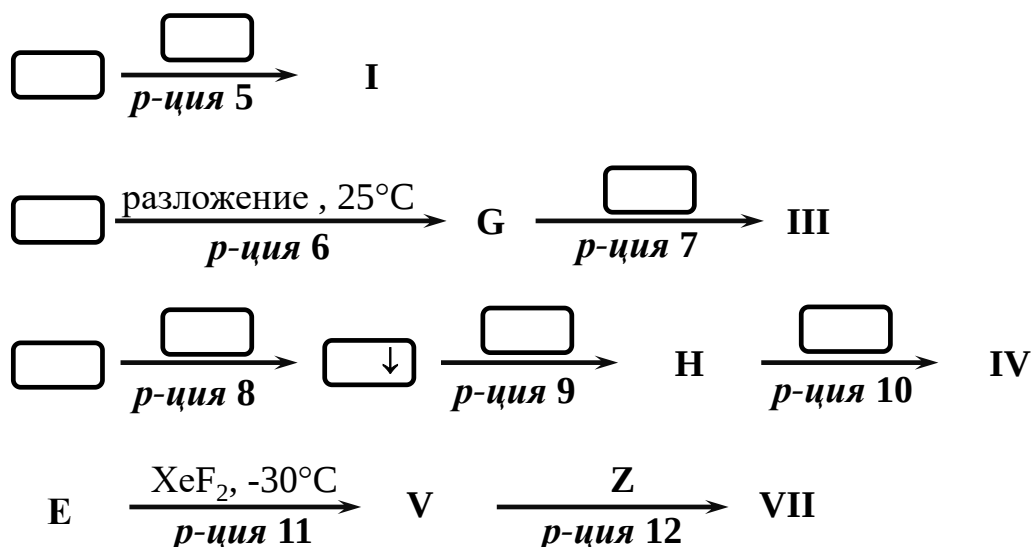
Серебристо-белое простое вещество A , образованное элементом X , растворяется при кипячении в растворе $NaOH$ с образованием двух солей B_1 и B_2 (*р-ция 1*), причём соли B_2 образуется в 1.567 раз больше по массе, чем соли B_1 . A сгорает в кислороде с образованием вещества C (*р-ция 2*), которое при нагревании с углём и хлором даёт D (*р-ция 3*).

Элемент **X** образует довольно необычные соединения **I – V, VII**, а **VI** описано только теоретически. Главным исходным веществом, содержащим **X**, для некоторых из них является жидкое вещество **E**. Его синтезируют по реакции **D** и вещества **Y** (*р-ция 4*), которое содержит Li, не содержит **X** и часто используется в органическом синтезе. Ниже приведены результаты масс-спектрометрического анализа вещества **E**:

m/z	130	131	145	146	160	175
Относительная интенсивность	18.8	15.6	81.3	5.4	100	15.6

В таблице содержатся сведения только для пиков с самыми распространёнными изотопами, пиков с другим количественным и качественным составом в спектре не было обнаружено. Каждый ион имеет заряд +1. На основании анализа изотопного распределения известно, что пик с наибольшим значением m/z содержит 13 атомов в своем составе.

Вещества **I, III – V, VII** были получены по следующей схеме:

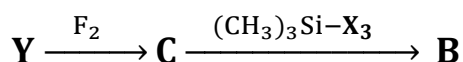


На месте пропусков находятся реагенты: **A, E, F, H, F₂, AgN₃, KI + H₂O**, и дважды **XeF₂**. Вещества **F – H** содержат **X**, вещества над стрелками и **Z** не содержат **X**. Вещества **II – VI** имеют одинаковый качественный состав, массовая доля **X** в ряду **I – VII** возрастает; **I** – единственный продукт реакции **5**. Вещество **Z** похоже на **Y**, но вместо Li содержит Zn. Вещество **II** было получено только в качестве примеси в реакции **10**.

1. Определите вещества **A**, **B₁**, **B₂**, **C – H**, **Y – Z**, **I – VII**.
2. Напишите уравнения реакций **1 – 12** (реакцию получения **II** записывать не нужно).
3. Для каждого пика из таблицы определите соответствующий ему ион.

Задача Н-5 (только для 9 и 10 классов)

Вещества, богатые элементом **X**, могут рассматриваться как высокоэнергетические материалы, поскольку при их разложении выделяется много тепла. Это связано с образованием в процессе разложения простого вещества **X₂**, содержащего в своей молекуле очень прочную ковалентную связь ($E_{\text{св}} = 945 \text{ кДж/моль}$). Такие свойства открывают возможности применения этих соединений для хранения энергии, а также в качестве взрывчатых веществ и компонентов ракетного топлива. Исторически наиболее доступными из таких соединений являются соли необычной кислоты **A**. Соединение **B**, взрывающееся от прикосновения металлическим шпателем, можно синтезировать, исходя из металла **Y**, по следующей схеме:



1. Расшифруйте элемент **X**, металл **Y** и соединения **A – C**. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемой. При взрыве 100 мг бинарного вещества **B** выделяется 62.3 мл **X₂** (при н.у.).

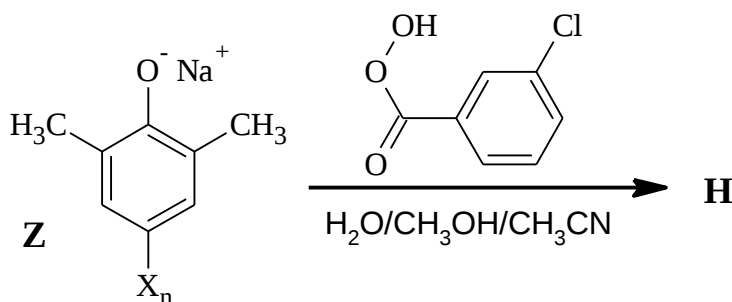
Еще одно соединение **D**, формально содержащее в себе кислотный остаток кислоты **A**, впервые синтезировано в 1894 году, и представляет собой чрезвычайно взрывчатые кристаллы. При его разложении образуются два газа в мольном соотношении 1 : 3, причем молекулы этих газов изоэлектронны друг другу.

2. Предложите состав и структурную формулу соединения **D**, а также схему его синтеза с использованием в качестве исходных соединений этих двух газов и любых других реагентов, не содержащих элемент **X**.

Высокоэнергетическая аллотропная модификация элемента **X** может быть получена из соли **E** и простого вещества **F**, взятых в отношении 2 : 1, в четыреххлористом углероде при 0 °С, второй продукт этой реакции – бинарное соединение **G**.

3. Приведите формулы соединений **E** – **G**. Массовая доля металла в соединениях **E** и **G** равна 71.97 % и 75.26 % соответственно.

В 2017 году получен ряд солей металлов, содержащих циклический анион X_n^- , являющийся формально гомологом аниона кислоты **A**. Источником элемента **X** для натриевой соли **H** служило органическое соединение **Z**, содержащее в себе уже готовый фрагмент из атомов **X**. Синтез проведен по следующей схеме:



4. Определите состав соединения **H** и напишите уравнение реакции его получения, используя структурные формулы для органических соединений. Известно, что массовая доля **X** в кристаллогидрате **H** составляет 47.62 %.

5. Объясните стабильность аниона X_n^- . Будет ли иметь циклическое строение частица, имеющая такой же состав, но положительный заряд? Приведите её структурную формулу.

Ещё более высокую ценность в области высокоэнергетических соединений могут представлять соли, содержащие элемент **X** одновременно в катионе и анионе. Давно известно бинарное соединение **I**, содержащее 93.33 % элемента **X**.

6. Приведите две возможные формулы соли **I**.

В 2019 году синтезирован ряд солей, содержащих анион X_n^- и различные неметаллические катионы, в частности, соединение **J**.

7. Найдите состав и изобразите структурную формулу катиона (укажите примерные значения валентных углов $\sim 180^\circ$, $\sim 120^\circ$, $\sim 109.5^\circ$, $\sim 90^\circ$) соли **J**, в которой содержится 87.46 % **X** всего и 77.72 % **X** в катионе. Также известно, что катион содержит всего 3 типа атомов **X** и 3 типа атомов водорода.

Задача Н-6 (только для 9 и 10 классов)

Трёхэлементное соединение **X** стабильно даже при высоких температурах, обладает высокой твёрдостью, а также диэлектрическими свойствами, что делает его перспективным материалом для создания термостойких покрытий.

Для получения **X** используются соединения **Y** и **Z**, представляющие собой нитрат металла **M** и хлорид металла **N** соответственно. Синтез **X** требует очень точного соотношения реагентов. Для установления точного состава **Y** навеску массой 4.0130 г поместили в тигель массой 56.7230 г и прокалили в муфельной печи в течение нескольких часов при температуре 1200 К (*р-ция 1*). Масса тигля с веществом после прокаливания составила 58.2670 г. Полученное вещество пересыпали во взвешенную лодочку (потеря вещества при пересыпании – 4.79 %), которую поместили внутрь трубчатой печи и нагревали при 1200 К в атмосфере водорода (*р-ция 2*). Затем образец охладили в инертной атмосфере и взвесили, его масса составила 1.2603 г. Известно, что металл **M**, содержащийся в **Y**, имеет единственную устойчивую в водных растворах степень окисления.

1. Определите металл **M**, содержащийся в **Y**, и количество молекул воды на одну формульную единицу **Y** с точностью до сотых.
2. Запишите уравнения реакций 1 – 2.

Для определения состава **Z** вскрыли герметичный пакет и растворили 0.5093 г **Z** в растворе КОН (*р-ция 3*), раствор нейтрализовали азотной кислотой, добавили HF для маскировки металла **N** и прибавили избыток нитрата серебра (*р-ция 4*). Полученный белый осадок отфильтровали и высушили. Его масса составила 1.3509 г. Известно, что металл **N**, содержащийся в **Z**, находится в самой стабильной для него степени окисления и не проявляет окислительных свойств.

3. Определите **Z**. Напишите уравнения реакций 3 и 4.
4. Что произойдет, если нарушить герметичность упаковки с **Z**? Приведите уравнение реакции. Как можно сохранить **Z**, если пакет уже вскрыли?

Для синтеза **X** приготовили два раствора: (1) водный раствор 4.1146 г **Y**; (2) 250.00 мл этанольного раствора 25.0000 г **Z**. Затем смешали весь раствор (1), 8.474 мл раствора (2) и добавляли по каплям 3 %-ный раствор аммиака до pH $\approx$ 11. Выпавший осадок отфильтровали и прокалили в муфельной печи до образования **X**.

5. Определите формулу **X**. Почему **X** не получают прокаливанием двух бинарных веществ?

Для подтверждения состава **X** провели рентгенофазовый анализ кристаллического порошка. Метод основан на анализе дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решётке. Отражаясь от упорядоченных слоев атомов, рентгеновские лучи накладываются друг на друга и создают на детекторе совокупность дифракционных максимумов (рефлексов). Полученное изображение (рентгенограмма) позволяет определить положение и интенсивность этих рефлексов. Рентгенограмма строится в координатах «интенсивность» от «удвоенного угла дифракции (2θ)» и служит точным графическим паспортом вещества.

Отражения от плоскостей с индексами Миллера hkl (021), (202), (422) отмечены на рентгенограмме (на отдельном листе).

6. С помощью линейки определите положение максимумов отмеченных пиков и рассчитайте параметры ромбической элементарной ячейки **X** (параметры **a**, **b**, **c** различные, а все углы в элементарной ячейке равны 90°).

Плотность **X** определили гидростатическим методом, для этого образец массой 10.00 г, подвешенный на нити, поместили в стакан с водой. В результате этого масса погруженного образца составила 8.53 г.

7. Рассчитайте плотность **X** и определите количество формульных единиц в элементарной ячейке.

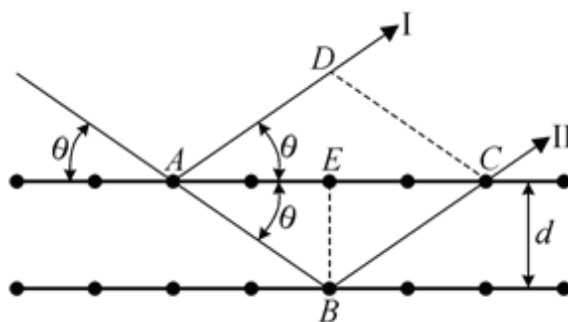
8. Также на рентгенограмме присутствуют рефлексы отмеченные «?», определите для этих линий индексы Миллера hkl .

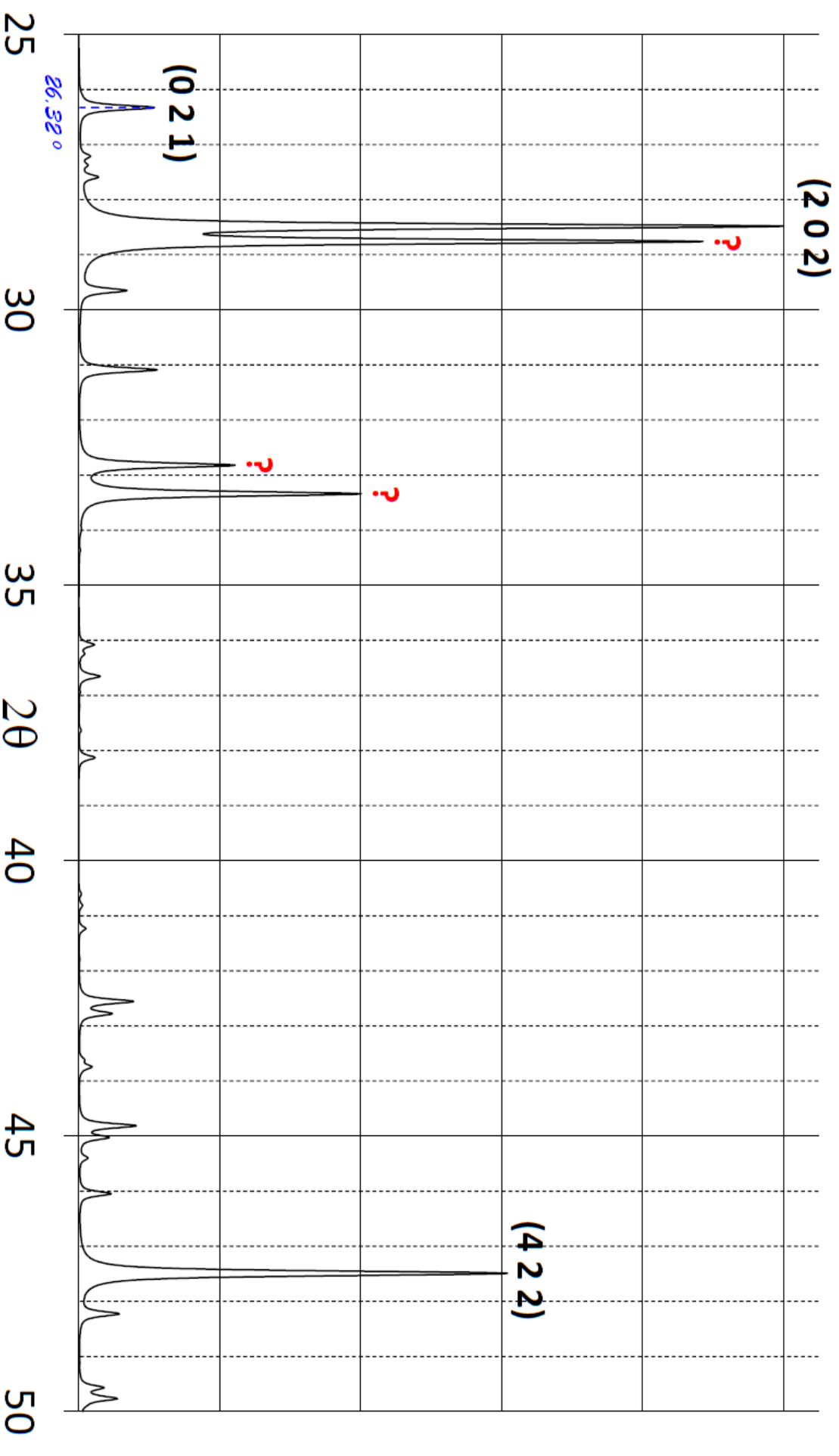
Справочные данные:

Закон Вульфа-Брэгга: $2d \cdot \sin\theta = n\lambda$, где **d** – расстояние между параллельными плоскостями кристаллической решётки, **θ** – угол рассеяния рентгеновских лучей, **λ** – длина волны рентгеновских лучей (в данном эксперименте $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), **n** – порядок дифракции (для расчетов примите $n = 1$).

Для ромбической сингонии **d** связано с индексами Миллера и параметрами ячейки следующим образом:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$





Задача Н-7

Задача памяти Вячеслава Алексеевича Емельянова

*«Более целого года трудился я над этим предметом,
но наконец, открыл...*

*Этот новый металл, который мною был назван ...
в честь нашего Отечества!»*

Карл Карлович Клаус, 1844 г.

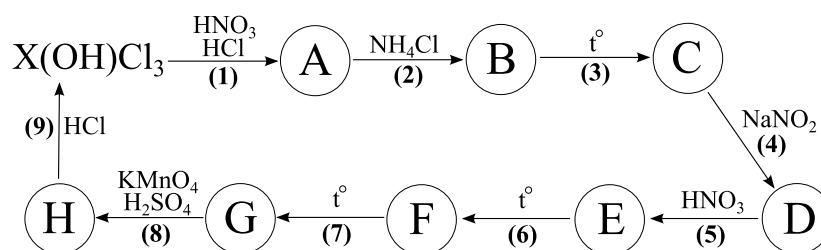
В 2025 году ушел из жизни Вячеслав Алексеевич Емельянов, посвятивший более 25 лет Всероссийской олимпиаде школьников. Он был замечательным преподавателем, воспитавшим многих учеников. Большая часть его научной работы, осуществлявшейся в Институте неорганической химии СО РАН, посвящена нитрозокомплексам самого «русского» металла **X**.

Одним из коммерчески доступных реактивов соединения металла **X** является так называемый растворимый в воде « $X(OH)Cl_3$ ». Для перевода в нитрозокомплексы его на первой стадии выпаривают на песчаной бане с концентрированной азотной кислотой до получения густого сиропа. Затем приливают концентрированную соляную кислоту и выпаривают до половины объема для образования вещества **A**, в котором есть три типа лигандов: один двухатомный, два трёхатомных и три одноатомных (*р-ция 1*). При добавлении к раствору **A** раствора NH_4Cl выпадают кристаллы вещества **B** ($\omega(X) = 29.4 \%$) пурпурного цвета (*р-ция 2*). Если вместо хлорида аммония использовать хлорид калия, то образуется соединение **I**, содержащее такой же двухзарядный анион, структура которого указана на второй схеме.

Продуктами термического разложения **B** при $330^\circ C$ в инертной атмосфере являются молекулярный (незаряженный) комплекс **C** с тремя типами лигандов и хлороводород (*р-ция 3*). Про **C** известно, что те лиганды, которых два, расположены в *транс*-конфигурации. Если **C** обработать при нагревании раствором нитрита натрия, то получится молекулярный комплекс **D** (*р-ция 4*). Стоит отметить, что взаимодействие *транс*- $Na_2[X(NO)(NO_2)_4(OH)]$ с концентрированным раствором аммиака приводит к замещению двух нитрит-ионов и образованию изомерного для **D** соединения – **D'**, что связано с сильным *транс*-влиянием координированных

нитрит-ионов. Если к навеске **D** добавить 6 М азотную кислоту и нагреть, то произойдет замещение всех анионных лигандов на координированные нитрат-ионы и образование комплексного соединения **E** (*p-ция 5*).

Термолиз вещества **E** в инертной атмосфере протекает через две «ступеньки» (выход на постоянную массу). При 245 °С остается 44.2 % по массе с образованием необычной фазы **F** (*p-ция 6*), глядя на формулу которой, хочется назвать **F** оксидом. Но всё-таки состоит **F** из 3-х элементов, поэтому оксидом не является. При увеличении температуры до 400 °С **F** разлагается до **G** (*p-ция 7*), что соответствует остатку 37.9 % относительно исходной массы **E**. В свою очередь, **G** можно окислить KMnO_4 с добавлением H_2SO_4 и отогнать **H** из раствора (*p-ция 8*). Чтобы снова вернуться к « X(OH)Cl_3 », необходимо пропускать газообразный **H** через концентрированную соляную кислоту до получения красно-коричневого раствора, который разбавляют 4-кратным объёмом воды и оставляют на сутки (после этого раствор не должен выделять хлор при пропускании CO_2), после чего раствор выпаривают до сиропообразной консистенции (*p-ция 9*).

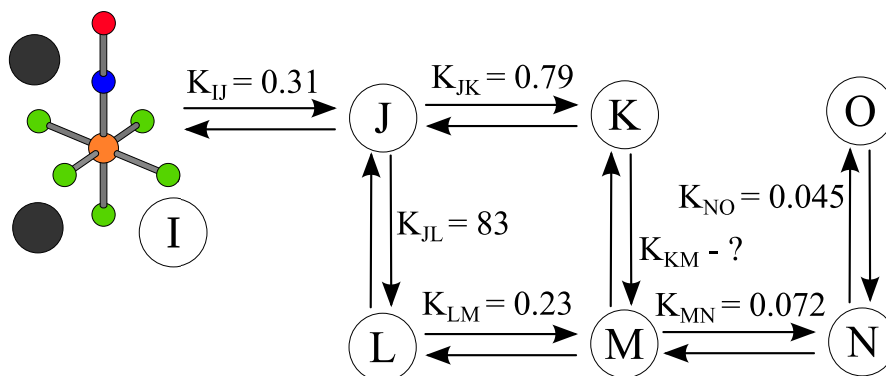


Все соединения **A – O**, кроме некоторых двух, имеют общую группу $(\text{XNO})^{3+}$.

1. Определите металл **X** и соединения **A – H**. Приведите уравнения реакций 1 – 9. Изобразите структурные формулы **D** и **E**.
2. Зачем при получении « X(OH)Cl_3 » из **H** в реакции 9 необходимо условие, что раствор не должен выделять хлор при пропускании CO_2 ?

С помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{99}X и ^{15}N можно изучить процессы замещения хлорид-ионов на молекулы воды при комнатной температуре. Запись « K_{IJ} » обозначает константу равновесия для процесса перехода из **I** в **J**. При этом K_{JL} и K_{KM} являются константами изомеризации, а все остальные – константы процессов замещения одного хлорид-иона на молекулу воды. Напомним, что **I** образуется из **A** путем добавления хлорида калия. Известно, что в соединениях

I, J, K есть общая координата (общая ось) с 4 атомами, чего нельзя сказать про **L – O**, а *транс*-влияние воды в этих комплексах слабее хлорид-иона.



3. Приведите структурные формулы **J – O**.
4. Вычислите значение константы изомеризации K_{KM} . Чему равно значение суммарной константы K_{JO} для перехода из **I** в **O**?
5. Если поддерживать концентрацию хлорид-иона постоянной 1 М, то какой **X**-содержащей формы в растворе будет больше всего?

Задача Н-8

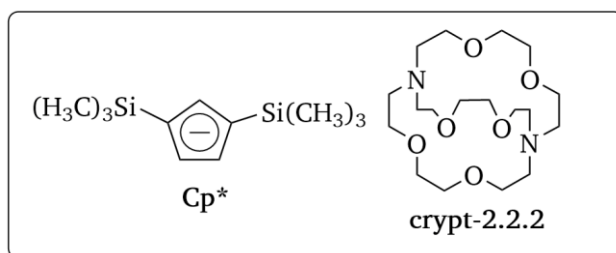
– Да что вы вообще знаете о ...?
– Я открыл ...

Наиболее востребованным соединением металла **X**, происхождение название которого можно описать словосочетанием “*dwarf* ...”, является жёлто-коричневое вещество **A** со структурой флюорита. Высокотемпературное взаимодействие **A** с трийодидом алюминия позволяет получить интересное соединение **B** (*р-ция 1*), с молярной массой менее 666 г/моль. Будучи окрашенным в ярко-зелёный цвет, оно выиграло в лотерее температуру плавления – 777 °С. Продуктом его обработки с помощью раствора натрия в жидком аммиаке (*р-ция 2*) является вещество **C** с нечётным числом протонов в формульной единице, кристаллизующееся в структурном типе галита. Предполагается, что эта реакция протекает в две стадии: восстановление **B** до мелкодисперсного простого вещества **X** и его последующее растворение в жидком аммиаке с образованием **C** и водорода.

Высокотемпературное окисление соединения **C** кислородом приводит к образованию упомянутого ранее соединения **A** (*р-ция 3*), а растворение **C** в 3 М соляной кислоте – к образованию окрашенного в сине-фиолетовый цвет раствора

вещества **D** (*р-ция 4*). При добавлении к нему жёлтой кровавой соли образуются светло-синий осадок труднорастворимого кристаллогидрата **E** (*р-ция 5*), аналогичного берлинской лазури и содержащего 13.64 % азота по массе.

Для элемента **X** получены соединения и в более низких степенях окисления. При обработке ярко-зелёного вещества **B** с помощью раствора KCr^* в диэтиловом эфире образуется голубое вещество **F** (*р-ция 6*), которое при добавлении в реакционную смесь эквимольного количества KC_8 и криптанда crypt-2.2.2 быстро превращается в тёмно-фиолетовые кристаллы вещества **G** (*р-ция 7*).



Удобным методом перевода металла **X** в его наиболее устойчивую степень окисления является его растворение в азотной кислоте в присутствии небольшого количества фторид-ионов, приводящее к средней соли **H**. Добавление к полученному раствору иодата натрия позволяет получить малорастворимое вещество **I** (*р-ция 8*), которое при повышенной температуре превращается в **A** (*р-ция 9*). При упаривании раствора, содержащего **H** и нитрат таллия(I), образуются кристаллы вещества **J** (*р-ция 10*). Длительное окисление смеси **A** и оксида лития кислородом приводит к образованию соли **K** (*р-ция 11*), содержащей 9.39 % лития по массе.

Вещества **A** – **K** содержат атомы элемента **X** в четырёх степенях окисления, две из которых обладают существенно большей устойчивостью. Кроме того, в тексте представлены по одному веществу, содержащему **X** в его наименьшей и наибольшей положительной степенях окисления соответственно. Реакции **2** и **9** протекают без изменения степени окисления **X**.

Интересно, что сплав простого вещества **X** с двумя металлами характеризуется плотностью 8.80 г/см^3 и обладает сверхпроводящими свойствами при температурах ниже 18.5 К . В ходе сплавления объём образца уменьшается на 5.505 %. Информация о составе сплава приведена в таблице ниже:

Образец	Металл 1 ($\rho = 8.90 \text{ г/см}^3$)	Металл 2 ($\rho = 5.90 \text{ г/см}^3$)
Массовая доля в сплаве, %	9.11	53.92

Простое вещество **X** кристаллизуется в моноклинной элементарной ячейке с параметрами $a = 0.6183 \text{ нм}$, $b = 0.4822 \text{ нм}$, $c = 1.0964 \text{ нм}$, в которой единственный угол, отличный от прямого, равен $\beta = 101.79^\circ$. Число формульных единиц в ней равно одной из степеней двойки.

1. Установите состав соединений **X**, **A** – **K**. Напишите уравнения *реакций 1 – 11*.
2. Заполните пропуск в словосочетании “*dwarf ...*”, связанном с происхождением названия элемента **X**.

Задача Н-9

*Он чувствовал и различал камень по плотности.
Лесков Н.С. «Александрит»*

Одним из быстрых и точных методов оценки плотности маленьких (менее 0.3 мм) фрагментов минералов является метод флотации с использованием «плотного» раствора. Важной особенностью является то, что коэффициент преломления в растворе прямо пропорционален плотности этого раствора.

Для идентификации были выбраны 4 минерала (**A**, **B**, **C**, **D**), для которых рефрактометрическим методом были получены коэффициенты преломления раствора, при которых этот минерал начинал тонуть. **A** – 1.7207, **B** – 1.6318, **C** – 1.5200, **D** – 1.6133.

1. По приведённым в условии кристаллическим решеткам и данным рефрактометрии определите формулы минералов **A** – **D**. Дополнительно известно, что красные атомы – кислород, белые – водород. В **A** молярные массы самых тяжёлых элементов отличаются менее чем на 20 %. Минерал **B** люминесцирует в УФ-лучах, его часто путают с сапфиром, а при сгорании окрашивает пламя в жёлто-зелёный цвет.

«Плотный» раствор является водным раствором двух веществ **F** и **M** одинакового качественного состава, насыщенный раствор имеет очень высокую плотность (до 5 г/мл), что и обуславливает его использование для исследования минералов. Результаты термогравиметрического анализа веществ **F** и **M** представлены на графиках. В спектре ^1H -ЯМР **F** имеет один пик при 8.5 ppm,

а **М** – при 3.1 ppm. В спектре ^{13}C -ЯМР **F** имеет один пик при 172 ppm, а **М** – два пика со сдвигами 49 ppm и 178 ppm.

2. Определите формулы веществ **F** и **М**.

3. Чем обусловлен рост на графике для **F** при температуре больше 300 °С?

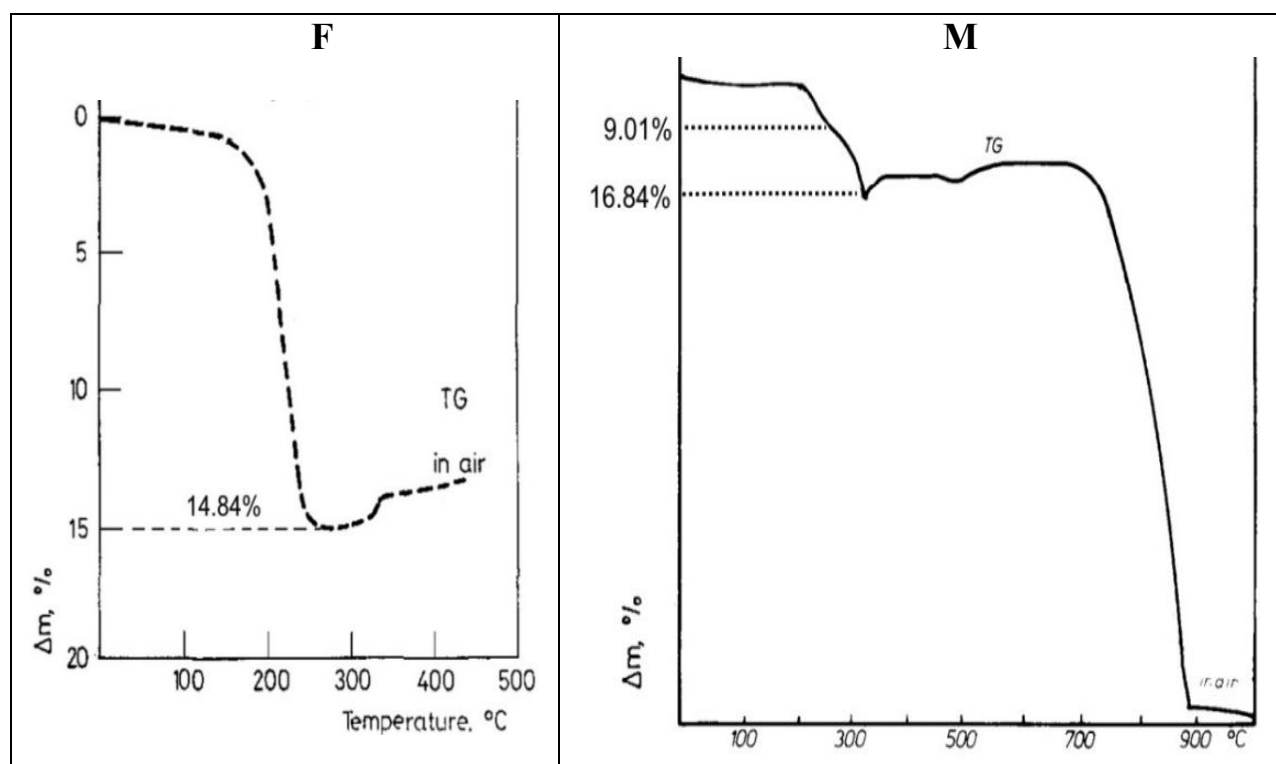
4. Объясните поведение кривой на графике для **М** после 800 °С.

Разложение **М** происходит ступенчато, на первой стадии оно теряет 9.01 % своей массы, превращаясь в вещество **О**. В виде газа улетает **Н**.

5. Определите вещества **О** и **Н**.

Справочные материалы:

Кривые потери массы для веществ **F** и **М**:



Зависимость плотности «плотного» раствора и коэффициента преломления:

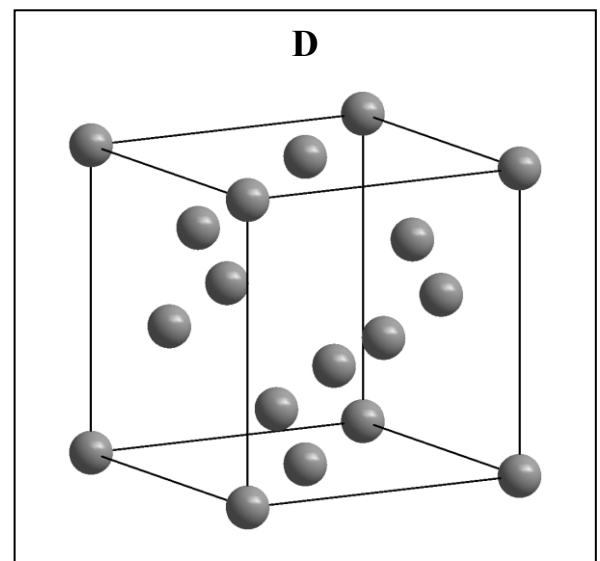
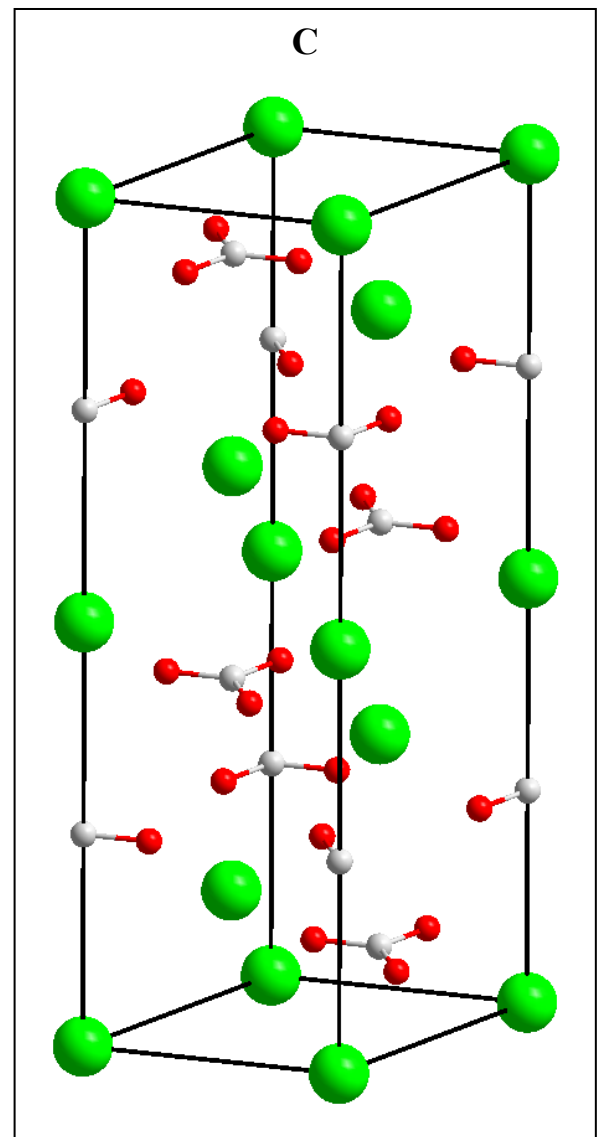
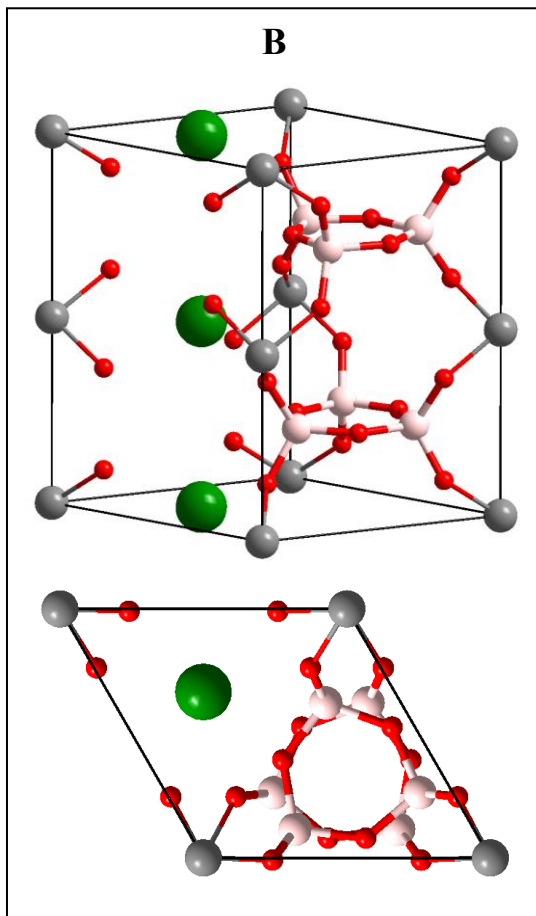
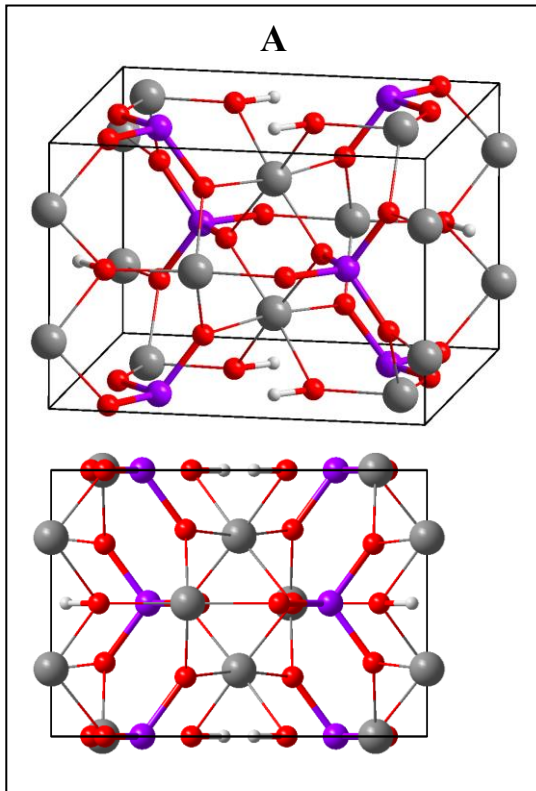
Плотность раствора, г/мл	4.233	4.069	3.889	3.562	3.341	3.157	2.950	2.815	2.378	2.157
Коэффициент преломления	1.6954	1.6769	1.6571	1.6165	1.5917	1.5727	1.5467	1.5317	1.4832	1.4561

Параметры кристаллических решеток веществ **A – D**

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
A	8.306 Å	8.524 Å	6.043 Å	90°	90°	90°
B	6.643 Å	6.643 Å	9.766 Å	90°	90°	120°
C	4.990 Å	4.990 Å	17.06 Å	90°	90°	120°
D	3.567 Å	3.567 Å	3.567 Å	90°	90°	90°

Кристаллические решетки минералов А – D

(указаны только атомы, входящие в границы элементарной ячейки):



Физическая химия

Задача ФХ-1 (только для 9 класса)

Электроотрицательность

Одной из важнейших характеристик атомов, позволяющей прогнозировать устойчивость и особенности образуемых ими соединений, является электроотрицательность (χ). Первые количественные представления об электроотрицательности были заложены Полингом и Малликоном, каждый из которых предложил свою шкалу на основе измеряемых характеристик.

Малликен предложил связать электроотрицательность (χ_M) с величинами энергии ионизации (IE) и сродства к электрону (EA):

$$\chi_M = \frac{IE + EA}{2} \quad (1)$$

Полинг ввёл термохимическую шкалу электроотрицательности (χ_P). Он обратил внимание, что прочность химической связи в гетероатомной молекуле АВ (E_{A-B}) обычно выше среднего арифметического от прочностей связей соответствующих гомоатомных молекул A_2 и B_2 . Эта разница была объяснена вкладом ионной компоненты в энергию связывания, происходящей из разности между электроотрицательностями атомов А и В:

$$E_{A-B} = \frac{E_{A-A} + E_{B-B}}{2} + (\chi_P(A) - \chi_P(B))^2 \quad (2)$$

Приняв электроотрицательность фтора за 4.00 и используя доступные на тот момент экспериментальные энергии связи в гомо- и гетероатомных молекулах, Полинг рассчитал значения электроотрицательности для большинства элементов. Именно эту шкалу чаще всего использовали для объяснения реакционной способности и физико-химических свойств молекул.

Совсем недавно, в 2021 году, российские химики Артём Оганов и Кристиан Тантардини обнаружили в шкале Полинга некоторые противоречия и предложили модифицированную шкалу (χ_o), также основанную на термохимическом соотношении:

$$E_{A-B} = \frac{E_{A-A} + E_{B-B}}{2} [1 + (\chi_o(A) - \chi_o(B))^2] \quad (3)$$

Как и в шкале Полинга, электроотрицательность фтора в шкале Оганова была принята равной 4.00.

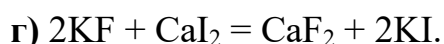
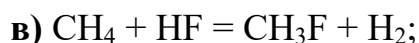
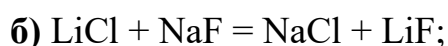
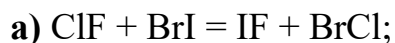
Здесь и далее в качестве размерности величин IE , EA и E будут использоваться электронвольты ($1 \text{ эВ} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$), как это было сделано при разработке шкал.

1. В каких единицах измеряется электроотрицательность в шкалах Малликена, Полинга и Оганова?

2. Несмотря на разные шкалы, характер изменения электроотрицательности элементов в Периодической системе в целом одинаков. Опишите, как меняется электроотрицательность элементов внутри периода и внутри группы длиннопериодной Периодической системы, а также объясните, с чем связан такой характер изменения этого свойства.

3. Рассчитайте электроотрицательность углерода по Малликену, если величины энергии ионизации и сродства к электрону для него составляют 1086.4 и $121.6 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ соответственно.

4. Допуская, что уравнение Полинга (уравнение 2) полностью корректно, определите знак изменения энтальпии ($\Delta_r H^\circ$) следующих газофазных реакций:



5. Энтальпия образования газообразного фтороводорода $\Delta_f H^\circ(\text{HF})$ равна $-273.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Определите электроотрицательность водорода в шкале Полинга.

6. Учитывая, что в шкале Оганова водород имеет электроотрицательность 3.04, рассчитайте энергию связи в молекуле HF.

Одной из характеристик молекулы, которую можно вычислить на основе электроотрицательности и независимо определить по данным эксперимента, является степень ионности связи (СИ). В шкалах Полинга и Оганова она задаётся выражением:

$$\text{СИ}_{\text{A-B}} = (1 - \exp[-k(\chi(\text{A}) - \chi(\text{B}))^2]) \cdot 100\% \quad (4)$$

в котором различается только величина коэффициента k .

Экспериментально определённая степень ионности связи в молекуле HF составляет 41.33 %, что близко к рассчитанным по формуле 4 величинам и 50.71 % (Полинг) и 45.90 % (Оганов).

7. Рассчитайте величину коэффициента k в уравнении 4 для модели Полинга ($k_{\text{П}}$) и модели Оганова ($k_{\text{О}}$).

8. Степени ионности связи в молекулах XY и YZ, рассчитанные в модели Оганова, составляют 13.16 % и 69.25 % соответственно. Чему равна степень ионности связи в молекуле XZ, если известно, что эта молекула менее полярна, чем YZ?

Задача ФХ-2

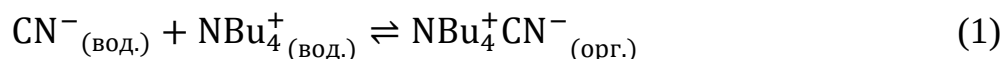
Межфазный катализ

Многие реакции в органическом синтезе требуют взаимодействия между реагентами, растворёнными в несмешивающихся фазах: органические соединения обычно растворяются в органических растворителях, а неорганические реагенты – в воде. Логичным решением является проведение реакции в гетерогенной системе с интенсивным перемешиванием для увеличения площади раздела фаз. Однако зачастую даже это не приводит к желаемому результату – процесс лимитируется диффузией реагентов через границу раздела, поэтому реакция остается медленной или вовсе не протекает. Рассмотрим подобную химическую реакцию, проходящую только на границе раздела CHCl_3 (10 мл) – H_2O (100 мл) в неподвижном химическом стакане диаметром 6 см.

1. Оцените, во сколько раз возрастёт начальная скорость реакции, если проводить её, непрерывно взбалтывая в делительной воронке. Считайте, что хлороформ при взбалтывании образует эмульсию со средним диаметром частиц 50 мкм, а скорость диффузии через границу раздела прямо пропорциональна площади контакта двух фаз.

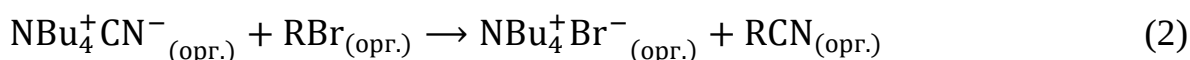
Более изящным решением является метод межфазного катализа, для успешного применения которого принципиально важен выбор катализатора межфазного переноса, роль которого состоит в том, чтобы обратимо связывать один из реагентов, эффективно перенося его в другую фазу. Рассмотрим простую реакцию $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещения между алкилбромидом $\text{R}-\text{Br}$ в органическом

растворителе ($C_0^{\text{RBr}} = 0.010 \text{ M}$) и цианид-ионом в воде ($C_0^{\text{KCN}} = 0.040 \text{ M}$). В данном случае катализатором межфазного переноса может выступать четвертичная аммонийная соль $\text{NBu}_4^+\text{Br}^-$, начальная концентрация которой в воде составляет 0.020 M . Она обратимо связывается с цианид-ионом в водной фазе, перенося его через границу раздела:

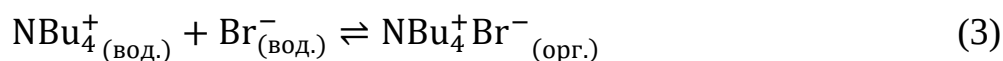


$$K_1 = 612.7, \Delta_r H_1^0 = +2.45 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

В органической фазе протекает $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещение:



$$k_2 = 3.25 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad E_{a,2} = 74.26 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$



$$K_3 = 33.8, \Delta_r H_3^0 = +5.23 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Описанная реакция $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещения может протекать и в обратном направлении с константой $k_{-2} (\text{M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})$, равновесия (1) и (3) устанавливаются быстро. Все константы относятся к комнатной температуре. Побочными реакциями и гидролизом цианид-иона пренебрегите.

2. Рассчитайте начальную скорость ($\text{M}/\text{с}$) реакции $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещения после смешения растворов и установления межфазных равновесий, если:

- а) объёмы приведённых в контакт водной и органической фаз равны;
- б) объём водной фазы составляет 20.0 мл , а органической 60.0 мл .

Считайте, что межфазные равновесия устанавливаются быстрее, чем в заметной степени начинает протекать реакция $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещения.

При смешении водной и органической фазы равных объёмов реакция всё ещё является достаточно медленной, однако уже протекает с приемлемой для химика-синтетика скоростью. Для достижения максимальной равновесной степени превращения алкилбромиды (в данных условиях она составляет 98%) смесь необходимо интенсивно перемешивать в течение 40 минут при комнатной

температуре. При проведении данной реакции при 40 °C выход RCN через 40 минут после начала реакции составляет 90 %.

3. При какой температуре (высокой или низкой) межфазный перенос цианид-иона происходит в большей степени? Каким эффектом можно объяснить понижение равновесного выхода реакции S_N2-замещения при повышении температуры?

4. Рассчитайте степень превращения алкилбромиды (%) через полторы минуты после смешения растворов при комнатной температуре. Подсказка: в ходе реакции концентрация [NBu₄⁺CN⁻_(орг.)] практически не изменяется. Если вы не определили её в пункте 2(а), считайте её равной 0.010 M.

5. Определите k₋₂ (M⁻¹·с⁻¹) при комнатной температуре и E_{a,-2} (кДж/моль).

6. Влияет ли на равновесный выход реакции в данных условиях повышение концентрации катализатора межфазного переноса NBu₄⁺Br⁻? Как повлияет на равновесный выход реакции замена катализатора на NBu₄⁺Cl⁻ равной концентрации? Сопроводите свой ответ зависимостью равновесного выхода от концентрации межфазных катализаторов на одном графике.

Справочная информация:

Комнатная температура: 25 °C

Зависимость константы равновесия от температуры: $\ln \left(\frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

Уравнение Аррениуса: $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$

Связь теплового эффекта химической реакции с энергией активации:

$$\Delta_r H^\circ = E_{a,1} - E_{a,-1}$$

Кинетическое уравнение для реакции 1-го порядка:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

Кинетическое уравнение для реакции 2-го порядка:

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} = kt \quad ([A]_0 \neq [B]_0)$$

Кинетическое уравнение для реакции n-го порядка:

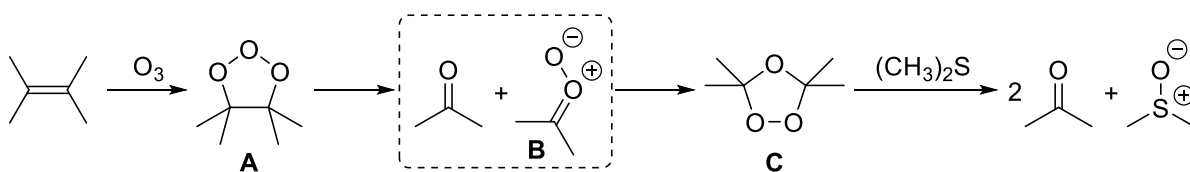
$$\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = (n-1)kt \quad n \neq 1$$

$$S_{\text{сферы}} = 4\pi r^2, V_{\text{шара}} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

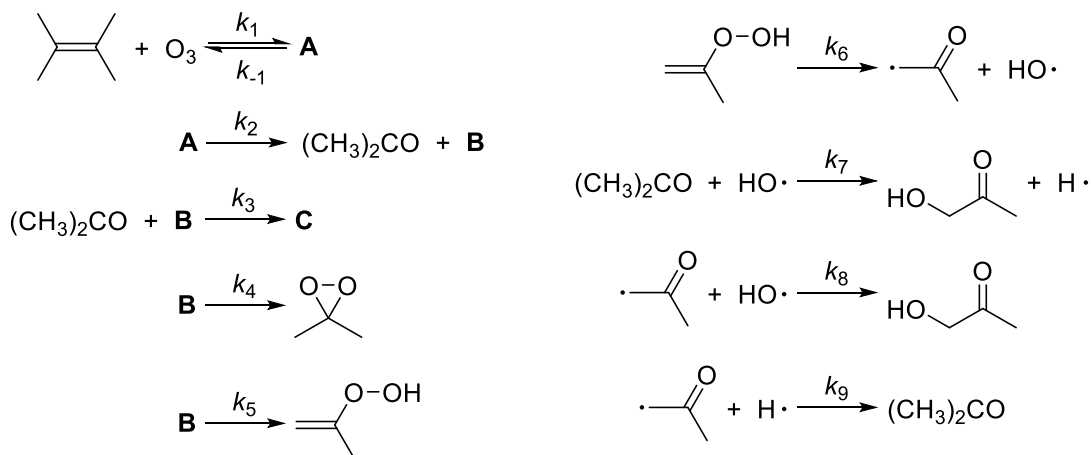
Задача ФХ-3

Озонолиз

Реакция озонолиза давно известны и широко применяются в органическом синтезе. В классическом варианте реакция проводится в хорошо обезвоженном органическом растворителе. Сначала через раствор алкена в органическом растворителе (обычно дихлорметан или гексан) барботируют озон, после чего в реакционную смесь вводят дополнительные реагенты для разложения озонидов. Например, для восстановительного озонолиза 2,3-диметилбут-2-ена схема реакции будет следующей:



На самом деле, при озонолизе протекает много побочных процессов. Простейшая кинетическая схема озонолиза 2,3-диметилбут-2-ена в отсутствие реагента обработки реакционной смеси и растворителя (для 2,3-диметилбут-2-ена $T_{пл} = -75\text{ }^{\circ}\text{C}$, $T_{кип} = 73\text{ }^{\circ}\text{C}$ при $p = 1\text{ атм}$) с указанием только побочных продуктов «первой очереди» выглядит так:



На начальном этапе реакции концентрации продуктов можно считать равными нулю.

1. Применив квазистационарное приближение для интермедиатов озонолиза, выразите суммарную скорость образования всех стабильных продуктов озонирования (ацетон, озонид C, диоксиран и гидроксиацетон) через

концентрации реагентов, стабильных продуктов и константы скоростей отдельных стадий. Концентрации каких продуктов не влияют на скорость процесса?

2. Упростите полученное выражение для начального момента реакции. Определите порядки реакции по реагентам.

Примечание: Вы можете использовать удобные Вам сокращения для веществ, предварительно обозначив соответствия между веществами и Вашими сокращениями.

3. 1 моль 2,3-диметилбут-2-ена подвергли озонированию, в результате чего получили смесь продуктов, состоящую из ацетона, озонида С, диметилдиоксирана и гидроксиацетона. Считая, что в системе протекают только вышеперечисленные элементарные процессы, а конверсия реагентов составляет 100 %, рассчитайте количества вещества всех перечисленных стабильных продуктов, если в смеси продуктов количества вещества озонида С, гидроксиацетона и диметилдиоксирана относятся друг к другу как 50:10:1.

Для описания бимолекулярных реакций присоединения простейшей является модель, комбинирующая влияние электронных и стерических эффектов заместителей при кратной связи. Согласно данной модели, структурный дескриптор x , прямо пропорциональный наблюдаемой (эффективной) константе скорости реакции, дается выражением

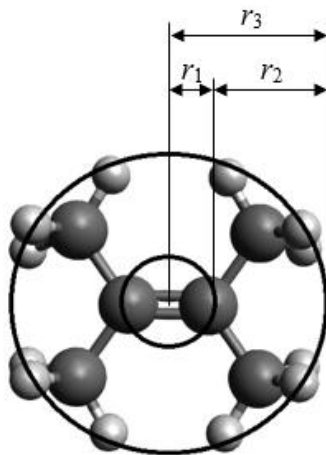
$$x = I - S$$

где I – общий индуктивный эффект, действующий на кратную связь, S – общий стерический эффект заместителей. Общий индуктивный эффект определяется как сумма индуктивных эффектов каждого из заместителей при кратной связи (i). Для одной метильной группы численное значение индуктивного эффекта примите равным $i = 0.049$.

Стерический фактор S определяется как сумма стерических факторов каждого из заместителей при кратной связи (s). Для каждого заместителя величина s рассчитывается по формуле:

$$s = \frac{1}{\Delta V}$$

где ΔV – разность объемов сфер ($\text{\AA}^3$), образованных заместителем (без учета Ван-дер-Ваальсовых радиусов) и связью $\text{C}=\text{C}$. На рисунке ниже представлена проекция данных сфер на плоскость для молекулы 2,3-диметилбут-2-ена ($\Delta V = V_2 = V_3 - V_1$):



4. Оцените значения S и x для 2,3-диметилбут-2-ена, если $l(\text{C}-\text{C}) = 1.54 \text{ \AA}$, $l(\text{C}=\text{C}) = 1.34 \text{ \AA}$, $l(\text{C}-\text{H}) = 1.09 \text{ \AA}$, углы при sp^2 и sp^3 атомах углерода примите равными 120.0° и 109.5° соответственно. При расчете объема сфер большего радиуса можно использовать разумные приближения.

5. На основании полученных величин сделайте выводы о взаимосвязи между замещенностью алкена метильными группами и скоростью озонлиза (рассмотрите ряд «этилен – пропилен – бут-2-ен – 2-метилбут-2-ен – 2,3-диметилбут-2-ен»). Какой фактор играет бóльшую роль при определении скорости реакции – стерический или электронный?

Важной характеристикой бимолекулярных реакций также является объем активации, который по определению равен разности между объемом переходного состояния и объемами молекул реагентов (в единицах мольного объёма). Экспериментально объем активации можно определить, исследуя зависимость константы скорости реакции от давления при постоянной температуре:

$$\Delta V^\ddagger = -RT \left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T \quad (\text{размерности единиц СИ})$$

6. Исходя из представленной формулы для расчета объема активации, укажите, каким образом знак величины объема активации связан с влиянием давления на скорость реакции.

Для озонирования жидкого 2,3-диметилбут-2-ена (плотность 0.714 г/см³) при 25°C была получена следующая зависимость начальной скорости реакции от давления при концентрации озона 9.42 мг/л:

r_0 , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$1.244 \cdot 10^5$	$1.254 \cdot 10^5$	$1.286 \cdot 10^5$	$1.343 \cdot 10^5$	$1.426 \cdot 10^5$
p , Па	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^6$	$9 \cdot 10^6$	$16 \cdot 10^6$

7. Рассчитайте значение объема активации озонирования 2,3-диметилбут-2-ена в жидкой фазе.

8. Как изменится полученная величина объема активации при проведении реакции озонирования 2,3-диметилбут-2-ена в среде растворителей, упомянутых в начале задачи – дихлорметана и гексана?

Справочная информация: $V_{\text{шара}} = \frac{4}{3} \pi r^3$

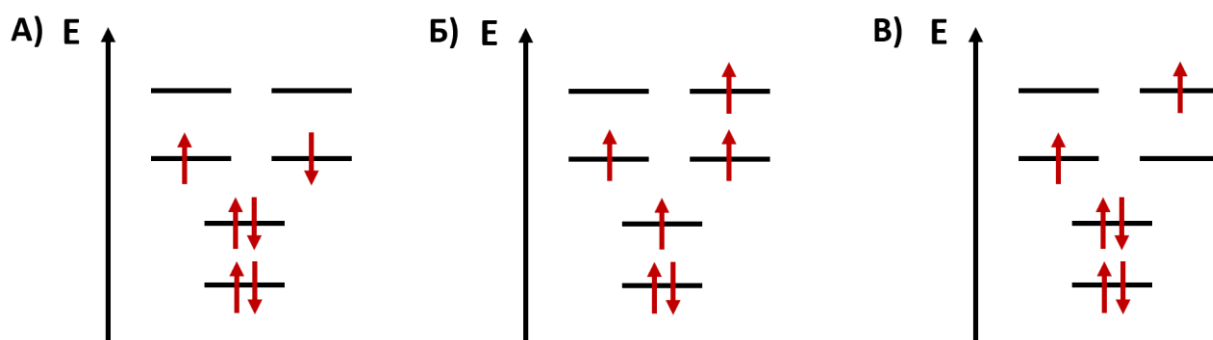
Задача ФХ-4

Спиновая мультивселенная

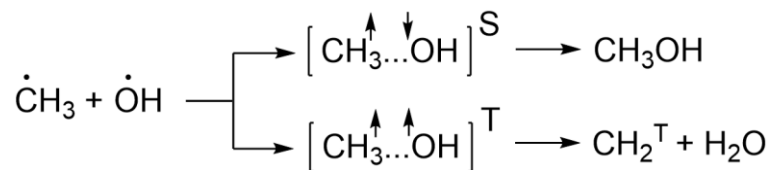
Одним из законов, определяющих поведение молекул на микроскопическом уровне, является правило сохранения спина: протекание химической реакции возможно только при условии сохранения электронного спина системы S – суммы проекций спинов ($+\frac{1}{2}$ и $-\frac{1}{2}$) отдельных электронов, взятой по модулю. Правило хорошо работает для быстрых процессов, к примеру, связанных с рекомбинацией радикалов или поглощением фотона. Со спином также связано понятие мультиплетности состояния $M = 2S + 1$. Значению $S = 0$ соответствует синглетное состояние S ($M = 1$), значению $S = \frac{1}{2}$ – дублетное D ($M = 2$), значению $S = 1$ – триплетное T ($M = 3$) и т. д. Одна и та же молекула может существовать в различных спиновых состояниях.

1. Используя фрагменты диаграмм молекулярных орбиталей кислорода (Е – энергия), приведенные ниже, определите мультиплетность каждого из состояний А – В. Изобразите распределение электронов для основного состояния

молекулы кислорода (минимум энергии). Все неуказанные на диаграмме электроны спарены.

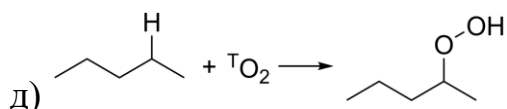
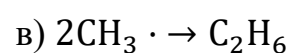
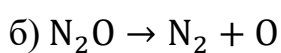
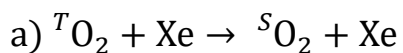


Применение правила сохранения спина для реакций можно проиллюстрировать на примере взаимодействия радикалов $\text{CH}_3\cdot$ и $\text{OH}\cdot$. При их встрече образуется контактная радикальная пара $[\text{CH}_3\cdot \dots \text{OH}\cdot]$, которая имеет два неспаренных электрона. В зависимости от направления спина этих электронов радикальная пара находится либо в синглетном ($\uparrow\downarrow$), либо в триплетном ($\uparrow\uparrow$) состоянии. Синглетная радикальная пара может превратиться только в синглетный продукт (метанол), а триплетная превращается в триплетный карбен.



Реакции, протекающие в соответствии с правилом сохранения спина, называют «разрешенными» по спину.

2. Для каждой приведенной ниже реакции (5 шт) предскажите, может ли она быть разрешенной по спину. Если для частицы не указана мультиплетность – считайте, что она находится в основном состоянии. Кратко поясните.



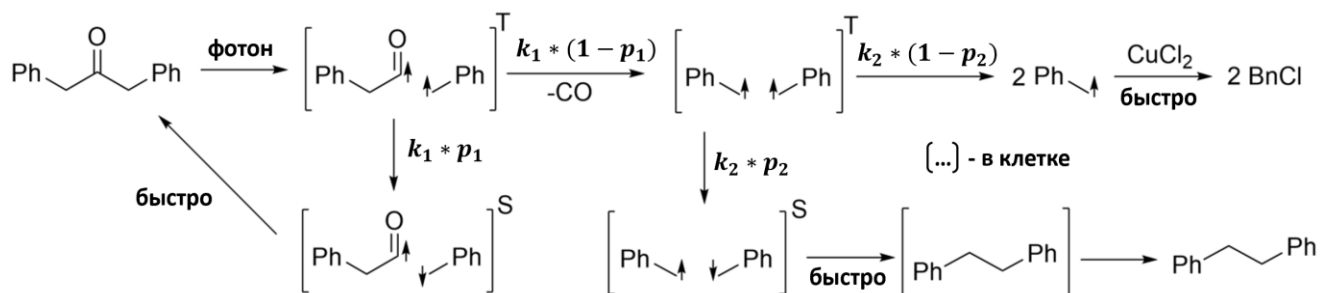
3. Энергия триплетного состояния молекулы кислорода на 0.96 эВ ниже, чем энергия синглетного. Учитывая только эти два состояния, рассчитайте равновесную долю молекул кислорода, находящихся при комнатной температуре в синглетном состоянии.

Указание: при установлении теплового равновесия количество молекул, соответствующих i -му состоянию, определяется распределением Больцмана:

$$N_i(\text{молекул}) = \text{const} \cdot M_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right),$$

где M_i – мультиплетность i -го состояния, E_i – его энергия (Дж), k_B – постоянная Больцмана, T – температура (К).

Один из интересных эффектов, проиллюстрированный на схеме ниже для дибензилкетона (ДБК), связан с превращением радикальных пар в конденсированной среде. При облучении ДБК происходит разрыв С–С связи с образованием триплетной радикальной пары. Образовавшаяся пара некоторое время находится на близком расстоянии, поскольку окружающие молекулы растворителя, связанные силами межмолекулярного взаимодействия, не дают радикалам выйти в объем. Этого времени может быть достаточно для рекомбинации радикалов или иных быстрых процессов. Данное явление получило название **эффект клетки**. Превращение триплетной пары в синглетную теоретически запрещено по спину, поэтому является достаточно медленным процессом, в отличие от мгновенной рекомбинации радикалов в синглетном состоянии. Для описания степени превращения радикальной пары по триплетному или синглетному механизму используются вероятности p_1 и p_2 , лежащие в диапазоне от 0 до 1. p_1 задает вероятность превращения триплетной радикальной пары, образовавшейся непосредственно после поглощения фотона (далее – первичная радикальная пара), в синглетную (см. схему); p_2 задает вероятность триплет-синглетного превращения радикальной пары, образовавшейся после отщепления СО (вторичная радикальная пара). k_1 и k_2 – эффективные константы скорости превращения первичной и вторичной радикальной пары соответственно. Бензильные радикалы, вышедшие из клетки, ловятся избытком хлорида меди(II), подавляющего все иные пути гибели радикалов в объеме.

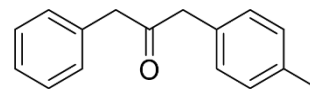


4. Схематически изобразите на графике, как клеточный эффект (доля радикалов, прореагировавших в рамках клетки) будет зависеть от температуры.

5. Для эксперимента использовали 5 мМ водный раствор ДБК объемом 10 мл, фотолиз проводили с помощью лазера с длиной волны 300 нм. Используя приведенные в таблице данные, определите вероятности p_1 и p_2 . Квантовый выход образования первичной радикальной пары равен 53 % по отношению к числу поглощенных фотонов.

Поглощенная энергия, Дж	0	1.89	3.77	5.66	15.09
$C(\text{BnCl})$, мМ	0	0.045	0.090	0.135	0.360
$C(\text{BnBn})$, мМ	0	0.068	0.135	0.203	0.540

6. Какие продукты и в каком соотношении можно ожидать при длительном облучении несимметричного кетона метилДБК при **низкой** и **высокой** температуре в отсутствие хлорида меди(II)? Считайте, что наличие метильной группы не влияет на значение констант скорости реакций.



Наличие магнитных ядер (например, ^{13}C) может значительно ускорять превращение триплетной радикальной пары в синглетную, что можно использовать для изотопного фракционирования. Так для ДБК, замещенного при карбонильном атоме на изотоп ^{13}C , значение p_1 составляет примерно 0.70.

7. Оцените долю ^{13}C при карбонильном атоме углерода в ДБК после превращения ДБК в продукты на 90 %. Считайте, что значение k_1 не зависит от изотопа, а исходная смесь на 1 % состоит из $\text{Bn}^{13}\text{C}(\text{O})\text{Bn}$ и на 99 % из $\text{Bn}^{12}\text{C}(\text{O})\text{Bn}$, присутствие изотопов ^{13}C при других атомах углерода не учитывайте.

Справочная информация:

Энергия кванта света: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Кинетика реакции первого порядка: $c(t) = c_0 \exp(-kt)$

Постоянная Планка $h = 6.626 \cdot 10^{-34}$ Дж · с

Скорость света $c = 3.00 \cdot 10^8$ м/с

Постоянная Авогадро $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$

Константа Больцмана $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К

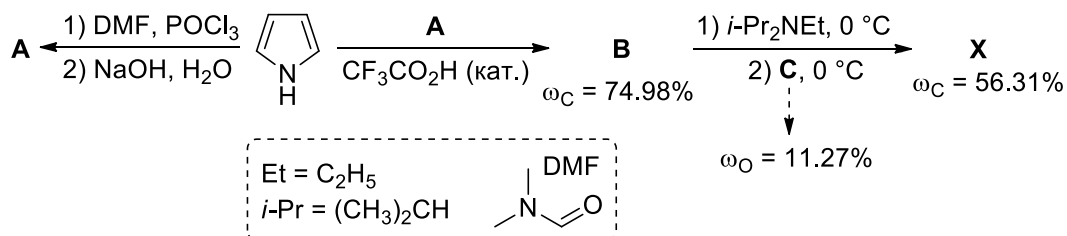
1 эВ = $1.60 \cdot 10^{-19}$ Дж

Органическая химия

Задача ОХ-1 (только для 9 и 10 классов)

Полный переБОР

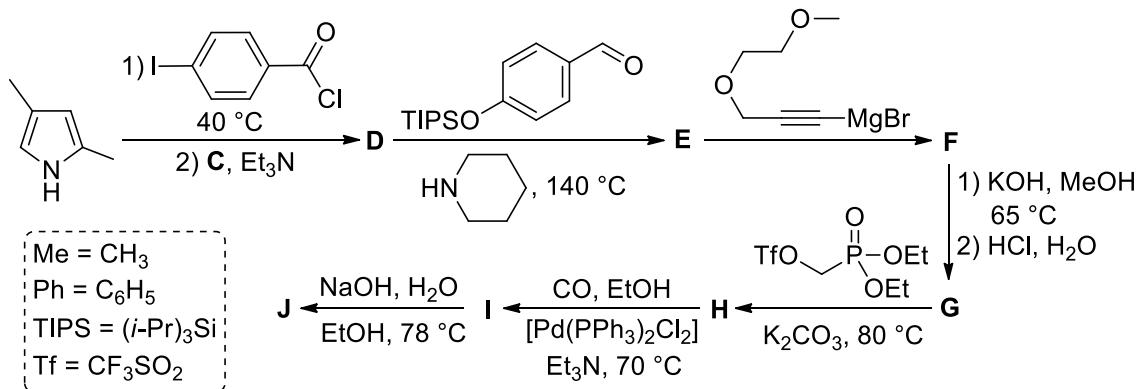
Получение флуоресцентных красителей – одно из важных направлений органической промышленности. Одно из семейств таких красителей привлекает внимание химиков-синтетиков последние два десятилетия благодаря своим выдающимся фотофизическим свойствам (высоким молярному коэффициенту поглощения и квантовому выходу флуоресценции), а также высокой химической стабильности. Несмотря на то, что представители этого семейства известны ещё с 1968 года, его формальный родоначальник **X**, имеющий хелатное строение, был получен лишь в 2009 году по следующей схеме:



Известно, что **C** – бесцветная жидкость, горящая зелёным пламенем. Вещество **C** обратимо распадается на два соединения **C₁** и **C₂**, благодаря чему оно часто используется в органическом синтезе как удобный источник **C₁** – сильной кислоты Льюиса. В свою очередь, **C₁** – бинарное газообразное (при н.у.) вещество, молекулы которого имеют правильное треугольное строение. **C₂** же является популярным апротонным растворителем.

1. Изобразите структуры соединений **A–C** и **X**. Структуры **C₁** и **C₂** приводить не требуется.

Один из недостатков органических флуоресцентных красителей – их низкая растворимость в воде. В качестве хорошо растворимого красителя была предложена натриевая соль **J**, полученная следующим образом:



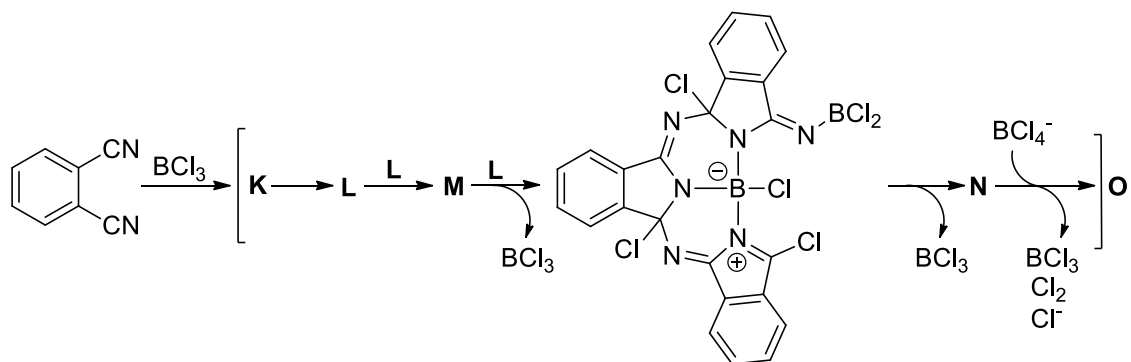
2. Изобразите структуры соединений **D–J**. Известны следующие дополнительные данные:

- В алифатической части спектра ЯМР ^1H **D** присутствует 2 синглета равной интенсивности;

- Для соединения **E** известны данные ЯМР ^1H (ацетон- d_6): δ (м.д.) 8.01 (д, 2H, $J = 8.3$ Гц), 7.63–7.57 (м, 6H), 7.47 (д, 2H, $J = 16.2$ Гц), 7.31 (д, 2H, $J = 8.3$ Гц), 7.02 (д, 4H, $J = 8.7$ Гц), 6.86 (с, 2H), 1.52 (с, 6H), 1.40–1.26 (м, 6H), 1.14 (д, 36H, $J = 7.1$ Гц);

- Молярная масса **J** равна 1074.73 г/моль. В его спектре ЯМР ^1H (CD_3OD) в области химических сдвигов менее 3 м.д. присутствуют только два сигнала: δ (м.д.) 1.48 (с, 6H), 1.28 (т, 6H).

Перспективным подходом является соединение двух флуоресцентных молекулярных фрагментов с разными оптическими свойствами в одну молекулу через ковалентный линкер. Полученные донорно-акцепторные диады могут быть использованы для создания оптоэлектронных устройств, сенсоров и устройств для хранения информации. Интересным вариантом реализации такого подхода является использование линкеров на основе карборанов, которые обладают жёсткой геометрией и высокой химической стабильностью. Так, в 2012 году было получено соединение **Y**, которое содержит 1,12-дикарбодекаборан (*пара*-карборан), связанный с двумя флуоресцентными группами разного типа – производным субфталоцианина бора и производным **X**. Субфталоцианининовая система конструируется в одну стадию в результате реакции фталонитрила с BCl_3 с образованием продукта **O** по приведённому ниже механизму.

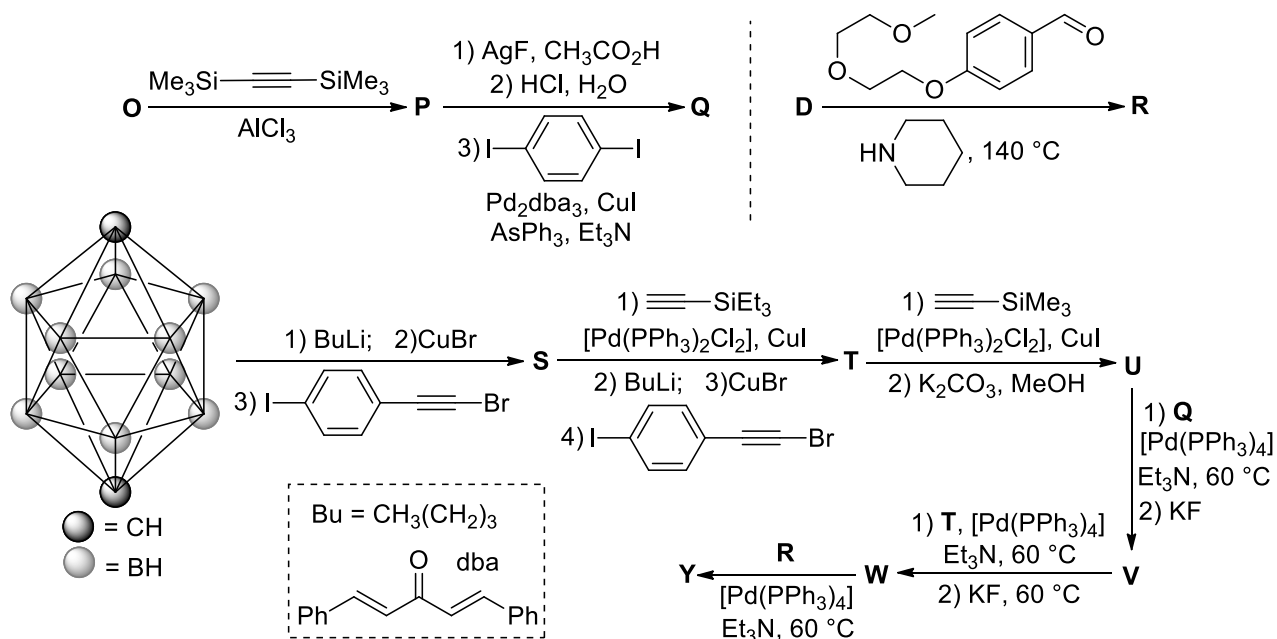


3. Изобразите структуры интермедиатов **K–N** и продукта **O**, если известно, что:

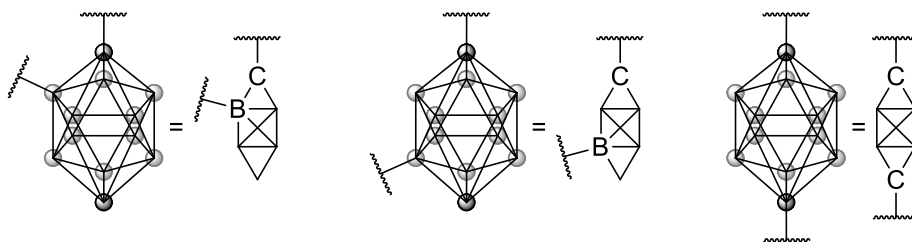
- Из представленных на схеме зашифрованных структур только в **К** и **Л** нет четырёхкоординированных атомов бора, а также пары разделённых зарядов;

- О** имеет ось симметрии третьего порядка и лишь по два типа атомов азота и водорода.

Использование *пара*-карборана позволило соединить флуоресцентные группы в молекуле **Y** жёстким линейным линкером. Синтез **Y** представлен на схеме ниже.



4. Изобразите структуры соединений **P–W** и **Y**, если известно, что **P** даёт только три сигнала в спектре ЯМР ^1H . Карборановый фрагмент можно схематично изображать, как показано ниже (обязательно указывая, с какими атомами – углерода или бора – связаны заместители в карборане).



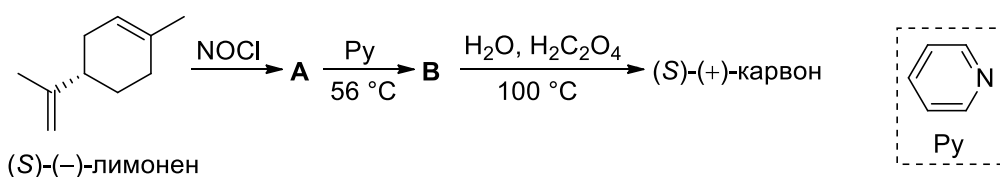
Задача ОХ-2 (только для 9 и 10 классов)

Карвон (систематическое название по номенклатуре IUPAC – 2-метил-5-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-2-енон) – распространённый в природе терпеноид, содержащийся во многих эфирных маслах, причём в различных растениях он присутствует в разных стереоизомерных формах. Так, например, запах семян

тмина и укропа в первую очередь обусловлен наличием в них (*S*)-(+)-карвона, в то время как аромат колосистой мяты – следствие присутствия (*R*)-(–)-изомера этого терпеноида. Благодаря своим свойствам эфирные масла карвона находят широкое применение в парфюмерной и пищевой промышленности.

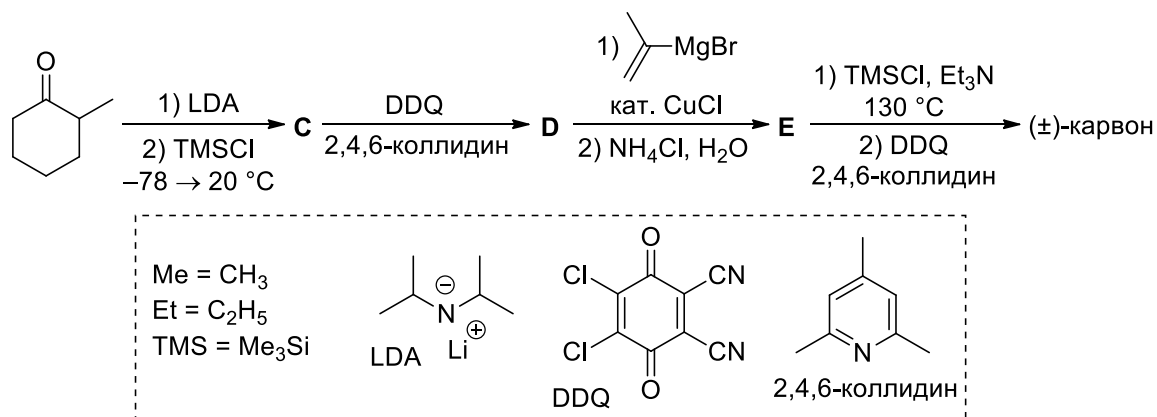
1. Изобразите структуры (*S*)- и (*R*)-энантиомеров карвона.

Несмотря на то, что стереоизомеры карвона можно выделить из соответствующих эфирных масел, в промышленности их обычно получают исходя из (+)- или (–)-лимонена по следующей трёхстадийной схеме (приведённой на примере (*S*)-(–)-лимонена).



2. Напишите структурные формулы соединений **A** и **B** (указывать конфигурацию хиральных центров не требуется). Дополнительно известно, что в ИК-спектре **B** присутствует широкая полоса при 3300 см^{-1} , в то время как в ИК-спектре **A** в этой области нет полос поглощения.

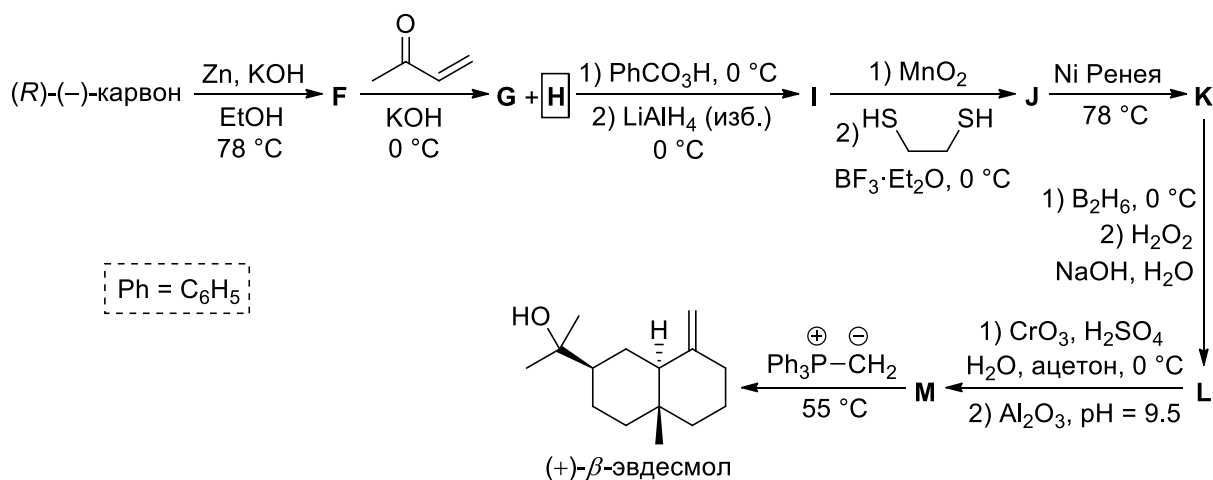
Изящный синтез рацемического ($\pm$)-карвона исходя из 2-метилциклогексанона был предложен известным британским химиком Яном Флемингом, специалистом в химии кремнийорганических соединений, а также автором классических учебников «Метод молекулярных орбиталей и реакции в органической химии» и «Спектроскопические методы в органической химии», выдержавших множество переизданий. Схема этого синтеза приведена ниже.



3. Напишите структурные формулы соединений **C–E**.

4. Объясните, зачем при проведении превращения **D** в **E** добавляют каталитические количества соли Cu(I).

По причине своей легкодоступности и из-за наличия хирального центра обе стереоизомерные формы карвона часто используются в качестве исходных веществ для полного синтеза природных соединений. Например, в 1967 году из (*R*)-(-)-карвона был синтезирован сесквитерпеноид (+)- β -эвдесмол, проявляющий противовоспалительное действие. Схема этого синтеза представлена ниже.



5. Напишите структурные формулы соединений **F–M** с указанием конфигурации хиральных центров там, где для этого достаточно данных. Известны следующие дополнительные сведения:

- Вещества **F**, **I** и **L** образуются в виде смеси диастереомеров, которые вводятся в последующие превращения без разделения. Остальные зашифрованные соединения получаются в энантиомерно чистом виде;

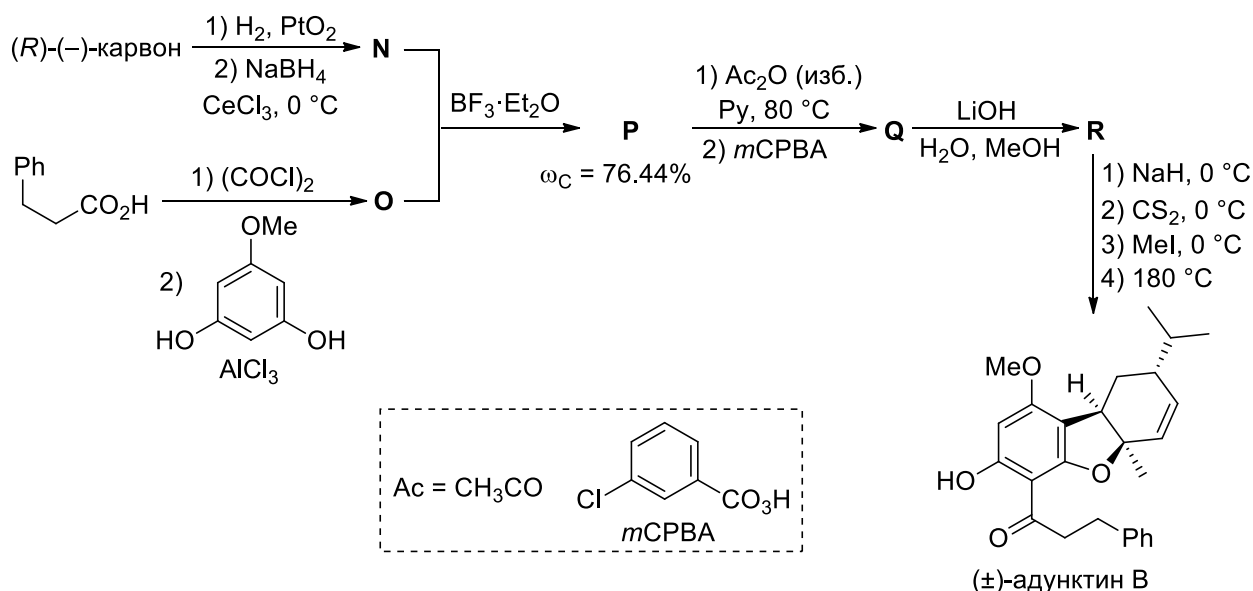
- Вещество **G** (в ИК-спектре которого, в числе прочих, присутствует полоса при 3700 см⁻¹) можно превратить в соединение **H'** (диастереомерное **H**) при кипячении со спиртовым раствором KOH;

- Хиральный центр, возникший последним в ходе образования **G** из **F**, имеет *R*-конфигурацию;

- Для соединения **H'** известны данные ЯМР ¹H (CDCl₃): δ (м.д.) 5.82 (с, 1H), 4.87 (с, 1H), 4.77 (с, 1H), 2.60–2.30 (м, 5H), 2.00–1.30 (м, 6H), 1.73 (с, 3H), 1.30 (с, 3H).

6. Объясните, какую функцию выполняет стадия хроматографирования через слой основной окиси алюминия при получении **M** из **L**.

В 2018 году индийские учёные использовали (*R*)-(-)-карвон в качестве одного из исходных соединений в синтезе (±)-адунктина В, выделенного из листьев перца узколистного (*Piper aduncum*). Ниже приведена схема этого синтеза.



7. Напишите структурные формулы соединений **N–R** с указанием конфигурации хиральных центров (абсолютной – для **N**, относительной – для **P–R**, подробнее см. ниже). Известны следующие дополнительные сведения:

- В соединении **N** оба хиральных центра имеют *R*-конфигурацию;
- Для соединения **O** данные ЯМР ¹H (DMSO-d₆): δ (м.д.) 12.29 (с, 2H), 7.35–7.07 (м, 5H), 5.92 (с, 2H), 3.70 (с, 3H), 3.28 (т, 2H), 2.85 (т, 2H);
- Для соединения **P** данные ЯМР ¹H (CDCl₃): δ (м.д.) 13.79 (с, 1H), 7.98 (с, 1H), 7.36–7.13 (м, 5H), 6.07 (с, 1H), 5.93 (уш. с, 1H) (приведены только сигналы в области химических сдвигов выше 4 м.д.);
- В представленной на схеме структуре (±)-адунктина В отражена не абсолютная, а *относительная* конфигурация хиральных центров.

8. Несмотря на то, что в качестве исходного вещества в синтезе используется энантимерно чистый (*R*)-(-)-карвон, вещество **P** образуется в виде рацемата (наряду со своим диастереомером **P'**, который тоже образуется в виде рацемата). Объясните данный результат на основании механизма этой реакции.

Карвон находит применение в полном синтезе и совсем в другом контексте. Так, из него можно получить хиральные диены, используемые в качестве лигандов для металлов платиновой группы (в первую очередь, родия). Образованные таким образом комплексы способны катализировать множество реакций – например, энантиоселективный вариант формального сопряжённого присоединения арилбороновых кислот по Михаэлю.

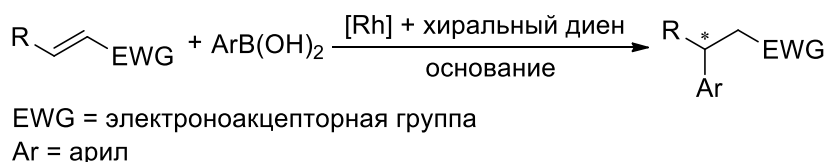
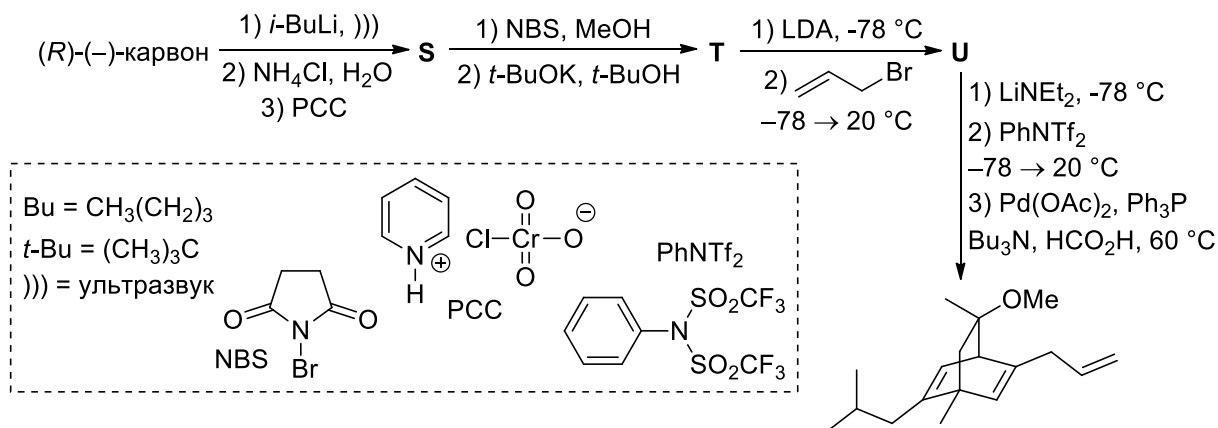


Схема синтеза одного из первых примеров лигандов такого рода (группа проф. Эрика Каррейры, 2004 г.) приведена ниже.



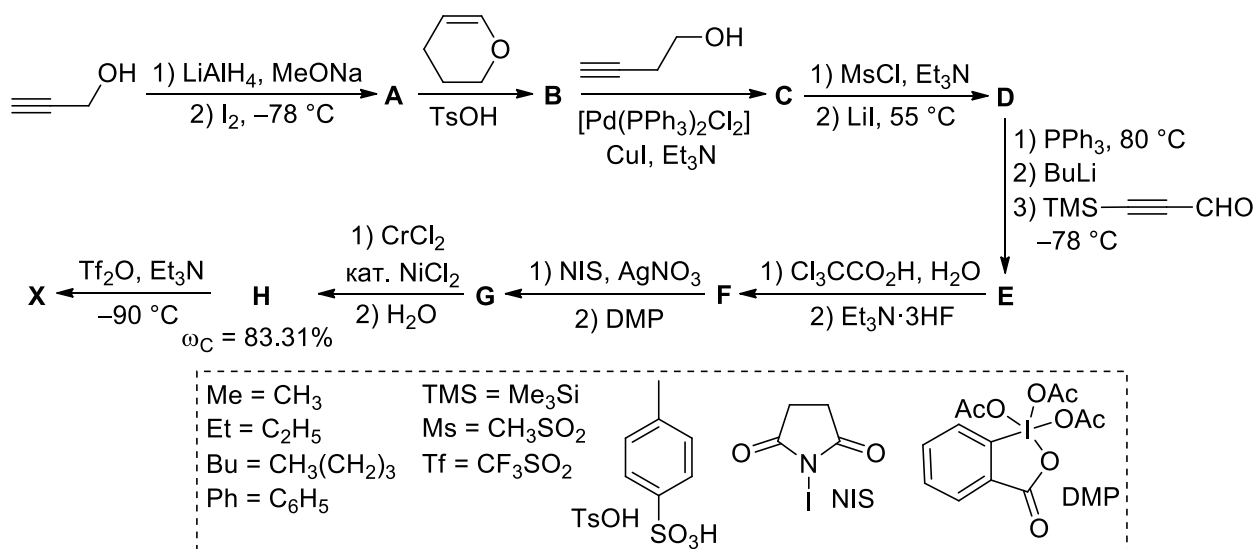
9. Напишите структурные формулы соединений **S–U** (указывать стереохимию не требуется). Дополнительно известно, что в спектре ЯМР ¹H (CDCl₃) вещества **S** в области химических сдвигов выше 3 м.д. присутствует только один сигнал: δ (м.д.) 4.76–4.72 (м, 2H).

*Примечание: при оценивании стереохимии в п. 5 и 7 применяется следующая система: однократный штраф 0.25 балла за каждое вещество с ошибкой в конфигурации возникших на стадии его образования хиральных центров, либо за неправильный перенос конфигурации хиральных центров из предшественника. Указание определённой конфигурации для всех стереоцентров в соединениях **F**, **I** и **L** нарушает условие о том, что они представляют собой смесь диастереомеров, и также считается ошибкой.*

Задача ОХ-3

Неочевидная ароматичность

Каждый, кто изучал органическую химию, сталкивался с понятием ароматичности. Ароматичность характерна для циклических сопряжённых π -систем и заключается в повышенной термодинамической стабильности этих структурных фрагментов по сравнению с их ациклическими аналогами. Для того чтобы определить, является ли π -система ароматической, чаще всего используют критерии Хюккеля, согласно которым ароматическими будут циклические плоские π -системы, в которых в сопряжении находятся $4n+2$ электронов. Для аннуленов (моноклинические углеводороды, где чередуются двойные и одинарные связи) выяснилось, что [6]аннулен (или бензол) – ароматическое соединение, как и соответствует критериям Хюккеля. В то же время [10]аннулен оказывается неароматическим, несмотря на то что критерии Хюккеля предсказывают ему ароматические свойства. Причина неароматичности [10]аннулена заключается в том, что те его стереоизомеры, которые потенциально могли бы быть плоскими, таковыми не являются из-за углового напряжения (для изомера с *цис*-конфигурацией всех C=C связей) или отталкивания атомов водорода, оказавшихся внутри цикла (для изомера с *транс*-конфигурацией двух связей C=C из пяти). В этом контексте представляет интерес соединение **X**, которое содержит π -систему, подобную [10]аннулену, однако не имеет таких существенных ограничений для того, чтобы принимать плоскую геометрию. Первая удачная попытка синтеза **X** была осуществлена в 1992 году Майерсом и Финни по приведённой ниже схеме.



1. Напишите структурные формулы веществ **A–H** и **X**. Дополнительно известны следующие спектроскопические данные:

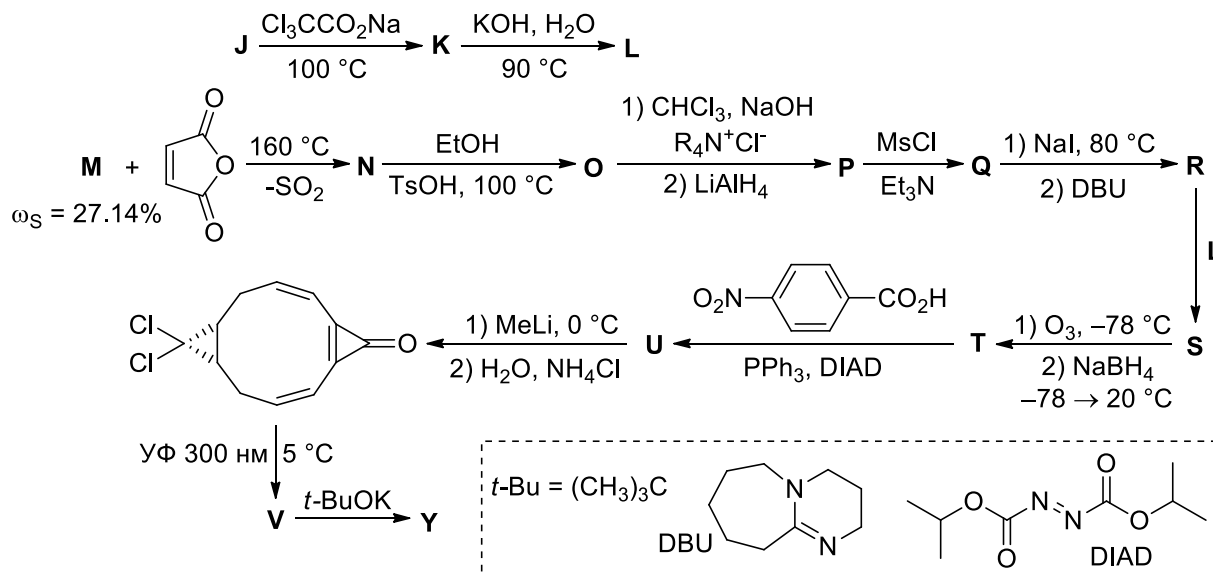
- Для соединения **A**: ЯМР ^1H (CDCl_3): δ (м.д.) 6.49 (1H, дт, $J = 7.6, 5.7$ Гц), 6.36 (1H, дт, $J = 7.6, 1.5$ Гц), 4.24 (2H, дд, $J = 5.7, 1.5$ Гц), 1.91 (1H, уш. с);

- Для соединения **F**: ЯМР ^1H (C_6D_6): δ (м.д.) 5.84 (1H, дт, $J = 10.9, 6.1$ Гц), 5.70 (1H, дт, $J = 10.5, 7.1$ Гц), 5.43 (1H, д, $J = 10.9$ Гц), 5.29 (1H, д, $J = 10.5$ Гц), 4.29 (2H, д, $J = 6.1$ Гц), 3.26 (2H, д, $J = 7.1$ Гц), 2.81 (1H, с), 1.78 (1H, уш. с).

Ароматичность **X** подтверждается данными спектроскопии ЯМР. Так, **X** даёт два сигнала в спектре ЯМР ^1H ($\text{THF-d}_8/\text{CD}_2\text{Cl}_2$): δ (м.д.) 8.45 (т) и 7.81 (д), соотношение интенсивностей 1 : 2, и три сигнала в спектре ЯМР ^{13}C . Тем не менее, соединение **X** оказалось стабильным только при температурах -90°C и ниже. При более высоких температурах в растворе в THF-d_8 или CD_2Cl_2 **X** превращается в продукт **I** через интермедиат **X'** радикальной природы. В масс-спектре **I** пик молекулярного иона наблюдается при $m/z = 130.08$ а.е.м., а в спектре ЯМР ^1H присутствуют два сигнала с соотношением интенсивностей 1 : 2 (дублет и мультиплет).

2. Напишите структурные формулы соединений **X'** и **I**.

Кинетическая нестабильность **X** побудила учёных продолжить поиски ароматических соединений с π -системой [10]аннулена, которые были бы устойчивы при комнатной температуре. Основываясь на результатах квантовохимических расчётов, в 2022 году учёным из университета Саскачевана (Канада) удалось получить такое соединение **Y** по представленной ниже схеме.



3. Напишите структурные формулы веществ **J–V** и **Y** (стереохимию указывать не требуется), если известны следующие дополнительные данные:

- В масс-спектре **J** молекулярному иону соответствуют следующие пики (значения m/z округлены до целых, в скобках указаны относительные интенсивности в %, приведены только пики с интенсивностью выше 2%): 130 (100.0), 131 (2.4), 132 (96.3), 133 (2.1), 134 (30.2), 136 (3.2);

- Бинарное соединение **L** содержит 20.26 масс. % углерода;

- В спектре ЯМР ^1H (CDCl_3) соединения **U** присутствуют следующие сигналы равной интенсивности: δ (м.д.) 5.90 (дт, $J = 12.0, 4.8$ Гц), 5.77 (дт, $J = 12.0, 2.1$ Гц), 2.89 (м), 2.64 (м), 2.04 (м);

- В спектре ЯМР ^1H (CDCl_3) соединения **Y** присутствуют следующие сигналы равной интенсивности: δ (м.д.) 8.19 (д), 8.09 (т), 7.62 (д), 2.59 (с). В спектре ЯМР ^{13}C (CDCl_3) этого вещества присутствуют следующие сигналы: δ (м.д.) 135.8, 118.6, 116.3, 115.6, 108.2, 13.0.

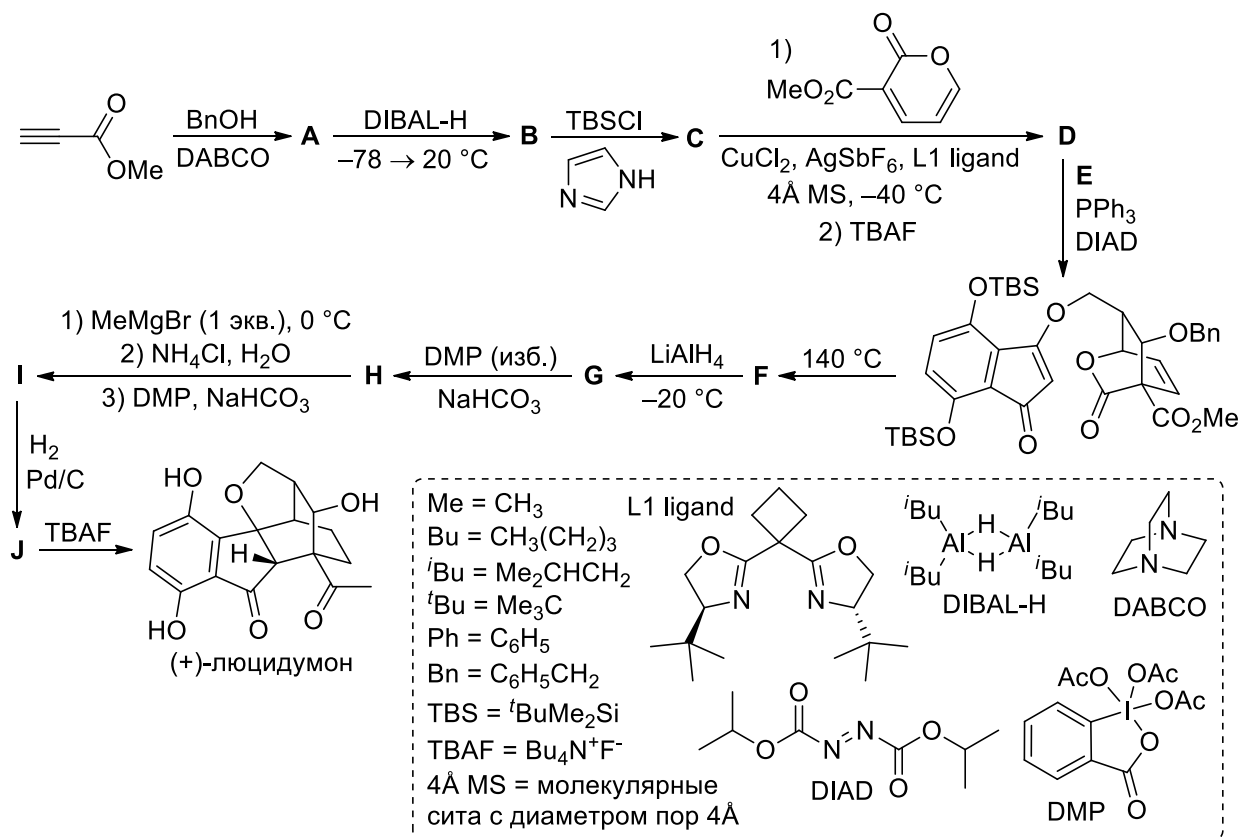
Задача ОХ-4

Лечебный гриб

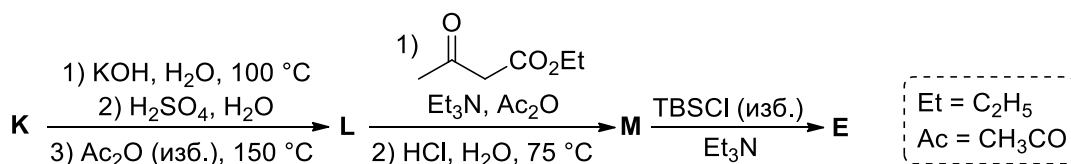
Трутовик лакированный (*Ganoderma lucidum*) – лекарственный гриб, более известный под названием «Линчжи», что в дословном переводе означает «гриб бессмертия». С древних времён он известен своими целебными свойствами и активно применяется в традиционной китайской медицине: считается, что он обладает антистрессовым, противовирусным и противоопухолевыми эффектами, а его отвар используется для борьбы с сердечно-сосудистыми заболеваниями. В 2019 году китайскими исследователями из данного гриба был выделен биологически активный меротерпеноид – люцидумон, существующий в виде двух энантиомерных форм ((+)-люцидумон и (–)-люцидумон), которые были успешно разделены методом хирально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.



В 2022 году французскими учёными был выполнен первый успешный энантиоселективный синтез (+)-люцидумона. Схема этого синтеза представлена ниже.

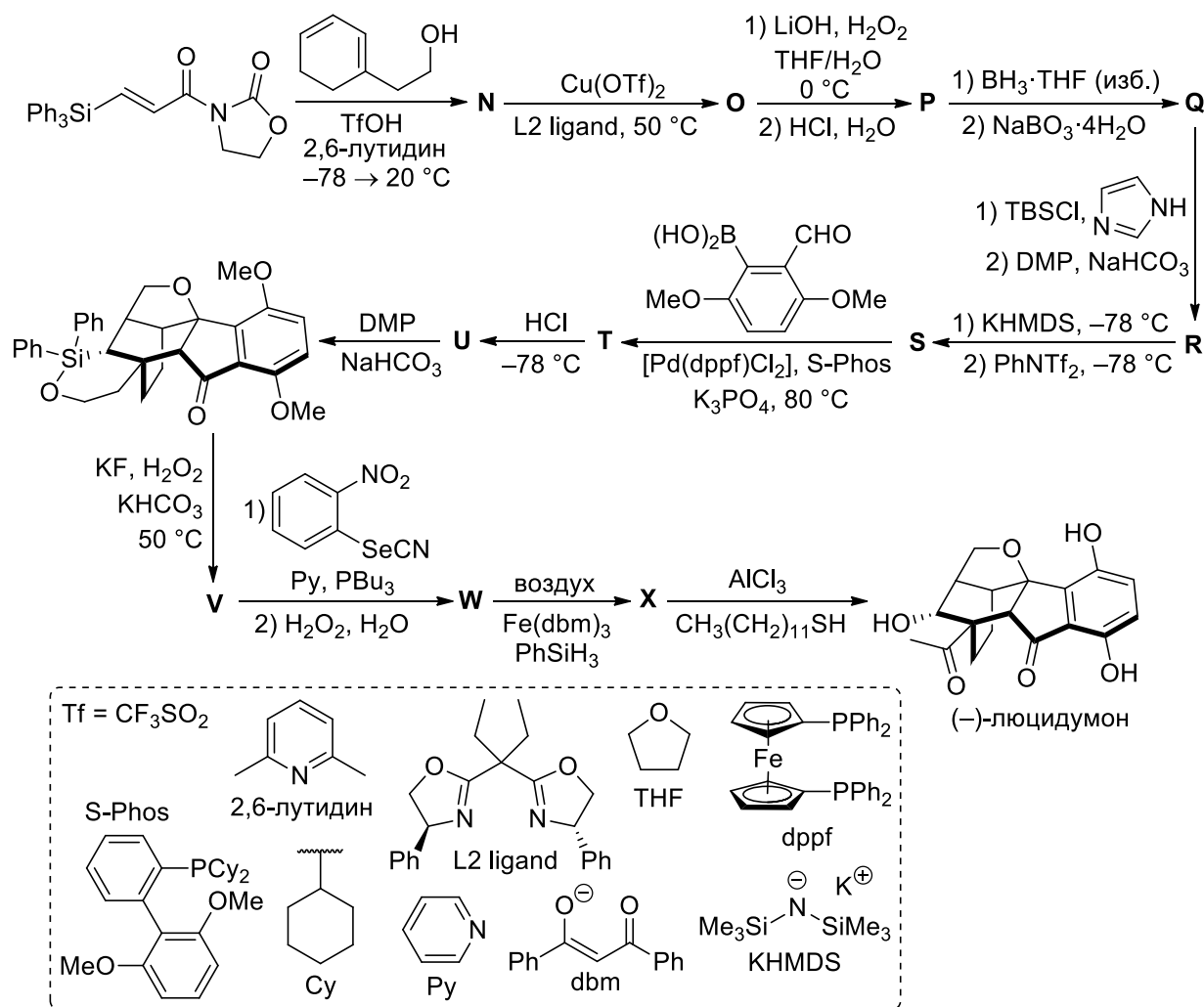


Реагент **Е** получается из соединения **К**, содержащего две нитрильные группы, в три стадии:



1. Напишите структурные формулы соединений **А** – **М** с учётом стереохимии там, где для этого достаточно данных. Известно, что в спектре ЯМР ¹H (CDCl₃) вещества **Л** содержатся следующие сигналы: δ (м.д.) 7.55 (с, 2H), 2.42 (с, 6H).

Как было установлено в ранее упомянутом исследовании 2019 года, оба энантиомера люцидумона проявляют выраженную активность в качестве ингибитора фермента циклооксигеназы-2. Однако (–)-энантиомер показал более сильное ингибирующее действие, что делает его перспективным соединением в качестве основы для разработки противовоспалительных препаратов нового поколения. В 2024 году группа китайских учёных предложила подход к полному энантиоселективному синтезу (–)-люцидумона по представленной ниже схеме.



2. Напишите структурные формулы соединений **N–X** с учётом стереохимии там, где для этого достаточно данных. Известно, что в спектре ЯМР ^1H (CDCl_3) вещества **N** содержатся следующие сигналы: δ (м.д.) 7.82 (д, $J = 18.6$ Гц, 1H), 7.67–7.58 (м, 5H), 7.46–7.36 (м, 6H), 5.90–5.81 (м, 1H), 5.66 (м, 2H), 4.42 (т, $J = 8.0$ Гц, 2H), 4.08 (т, $J = 8.0$ Гц, 2H), 3.88 (т, $J = 7.0$ Гц, 2H), 2.38 (т, $J = 7.0$ Гц, 2H), 2.16–2.08 (м, 2H), 2.08–1.99 (м, 2H).

Для превращения **T** в **U** китайскими учёными были испытаны различные кислоты Брёнстеда ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, HCl , TsOH , (–)-CSA) и Льюиса ($\text{BF}_3\cdot\text{Et}_2\text{O}$, AlCl_3 , $\text{Sc}(\text{OTf})_3$ и др.). Хорошего выхода целевого продукта удалось достичь лишь при действии 10-кратного избытка HCl при -78°C в дихлорметане. В большинстве же случаев основным продуктом оказалось соединение **T'**, изомерное **T**.

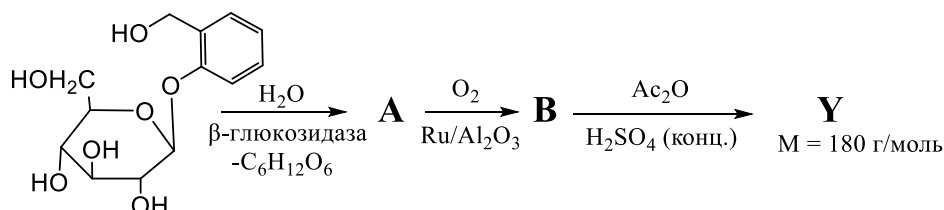
3. Напишите структурную формулу соединения **T'**, если известно, что в его ИК-спектре присутствует полоса при 3480 см^{-1} .

Химия и Жизнь

Задача ХиЖ-1

«Виновники язвы»

Одним из факторов развития язвы желудка является повышенная кислотность желудочного содержимого. В 1940-х годах врачи заметили значительное увеличение язвенных поражений желудка при применении препарата **У**. Синтез **У** был разработан в 1897 г. Ф. Хоффманом из предшественника **В**, полученного из растительного сырья.



1. Изобразите структурные формулы веществ **A**, **B**, **У**.

В желудке **У** может гидролизоваться до **B** ($\text{pK}_a = 2,98$) и **C** ($\text{pK}_a = 4,75$). В связи с этим изначально была выдвинута теория о прямом негативном влиянии **B** на слизистую оболочку желудка. Однако расчетное изменение pH не соответствовало наблюдаемому.

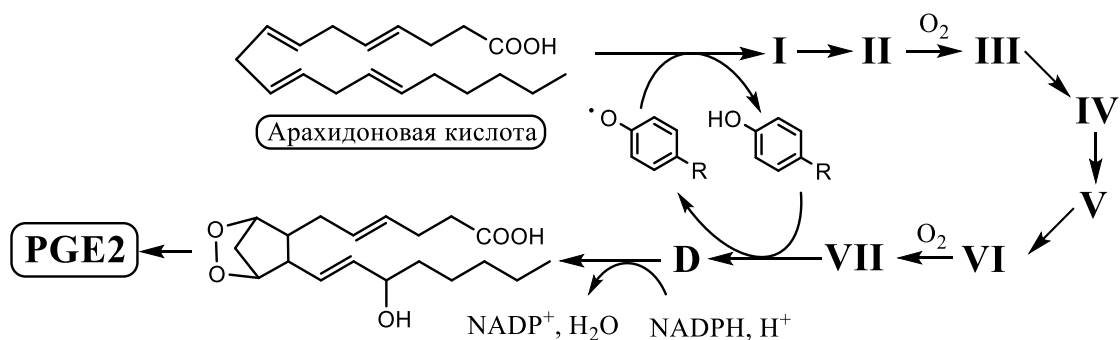
2. Расположите в порядке увеличения кислотности соединения: бензойная кислота, **B**, *пара*-гидроксibenзойная кислота, *мета*-гидроксibenзойная кислота, *пара*-нитробензойная кислота. Объясните, почему **B** занимает такое положение в этом ряду кислот.

3. Определите вещество **C** и рассчитайте с точностью до третьего знака после запятой изменение pH 300 мл желудочного сока, считая его раствором 1 мМ соляной кислоты, после добавления одной таблетки, содержащей 100 мг **У**, если:

- а) пренебречь диссоциацией **C**;
- б) не пренебрегать диссоциацией **C**.

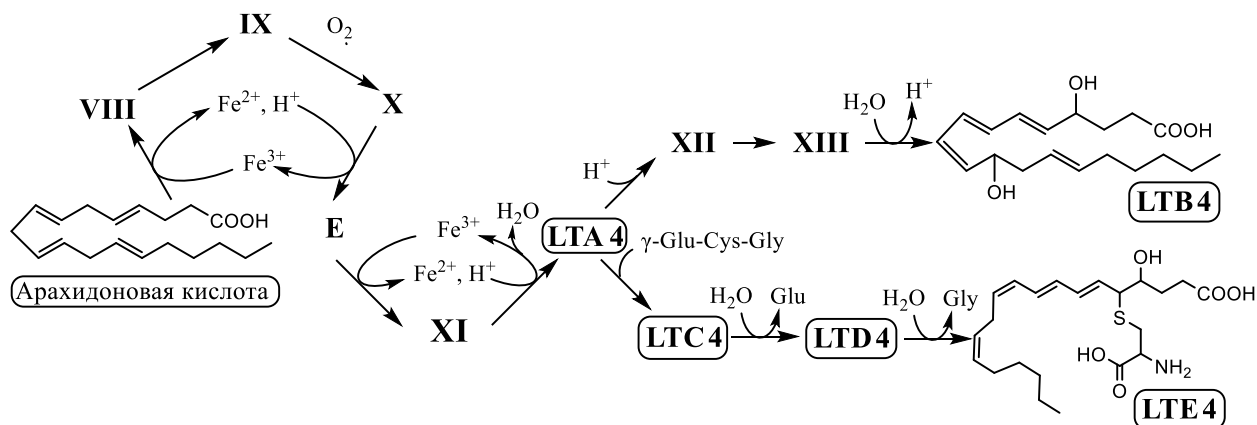
Гидролиз **У** считайте полным.

Истинной причиной образования язв оказалось ингибирование циклооксигеназы – фермента, синтезирующего из арахидоновой кислоты простагландин **E2** (**PGE2**, 8-оксокислота). На схеме ниже представлены предполагаемые радикалы-интермедиаты **I – VII**, образующиеся внутри активного центра циклооксигеназы при окислении арахидоновой кислоты.



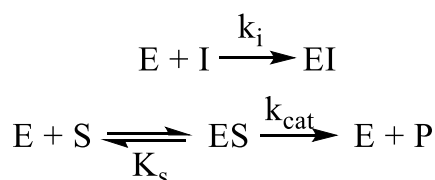
4. Изобразите структурные формулы радикалов I – VII и веществ D и PGE2, если на первой стадии процесса задействован ω -8 атом* углерода. Цис-транс изомерией можно пренебречь.

У некоторых пациентов Y может вызвать развитие приступа бронхиальной астмы из-за избыточного образования других производных арахидоновой кислоты – лейкотриенов (LTA4–LTE4).



5. Определите структурные формулы радикалов VIII – XI, катионов XII и XIII, веществ E, LTA4, LTC4, LTD4, учитывая, что LTA4 – 4,5-эпоксид, а γ -Glu-Cys-Gly – это глутатион, γ -глутамилцистеинилглицин.

Вещество Y действует как необратимый ингибитор циклооксигеназы. Кинетика ингибирования таких процессов может носить время-зависимый характер и описывается следующей кинетической схемой:



* ω -8 означает, что 8 – это номер атома с «хвоста» молекулы (от метильного конца), а не от карбоксильной группы.

где E – свободная форма фермента, I – свободная форма ингибитора, EI – фермент-ингибиторный комплекс, S – свободная форма субстрата, ES – фермент-субстратный комплекс, P – продукт, K_s – константа диссоциации фермент-субстратного комплекса.

Скорость ингибирования (дифференциальная форма уравнения) и скорость изменения концентрации фермента (интегральная форма уравнения) для такой схемы:

$$r = \frac{d[EI]}{dt} = k_{eff}(E_0 - [EI]) \quad = \int = > \quad [EI] = E_0(1 - e^{-t \cdot k_{eff}})$$

6. а) Выведите выражение k_{eff} для скорости ингибирования.

б) Выведите выражение для времени полуингибирования (снижение эффективности катализа в 2 раза).

в) Схематично изобразите график зависимости доли связанного с ингибитором фермента от времени $\alpha = f(t)$ при концентрациях ингибитора I_1, I_2, I_3 , если $I_1 < I_2 < I_3$, указав для каждой кривой время (t) для $\alpha = 1/2$.

г) Запишите выражение скорости образования продукта P.

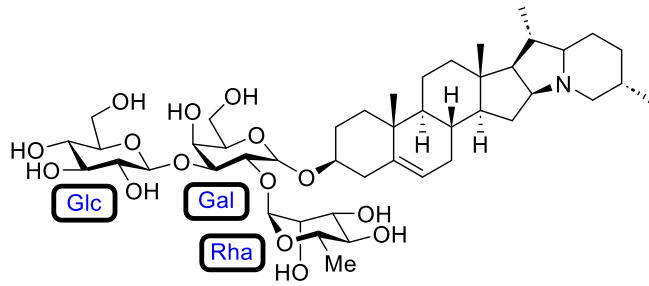
Задача ХиЖ-2

In solano veritas

«У того картошка не родится, кто пахать ленится»

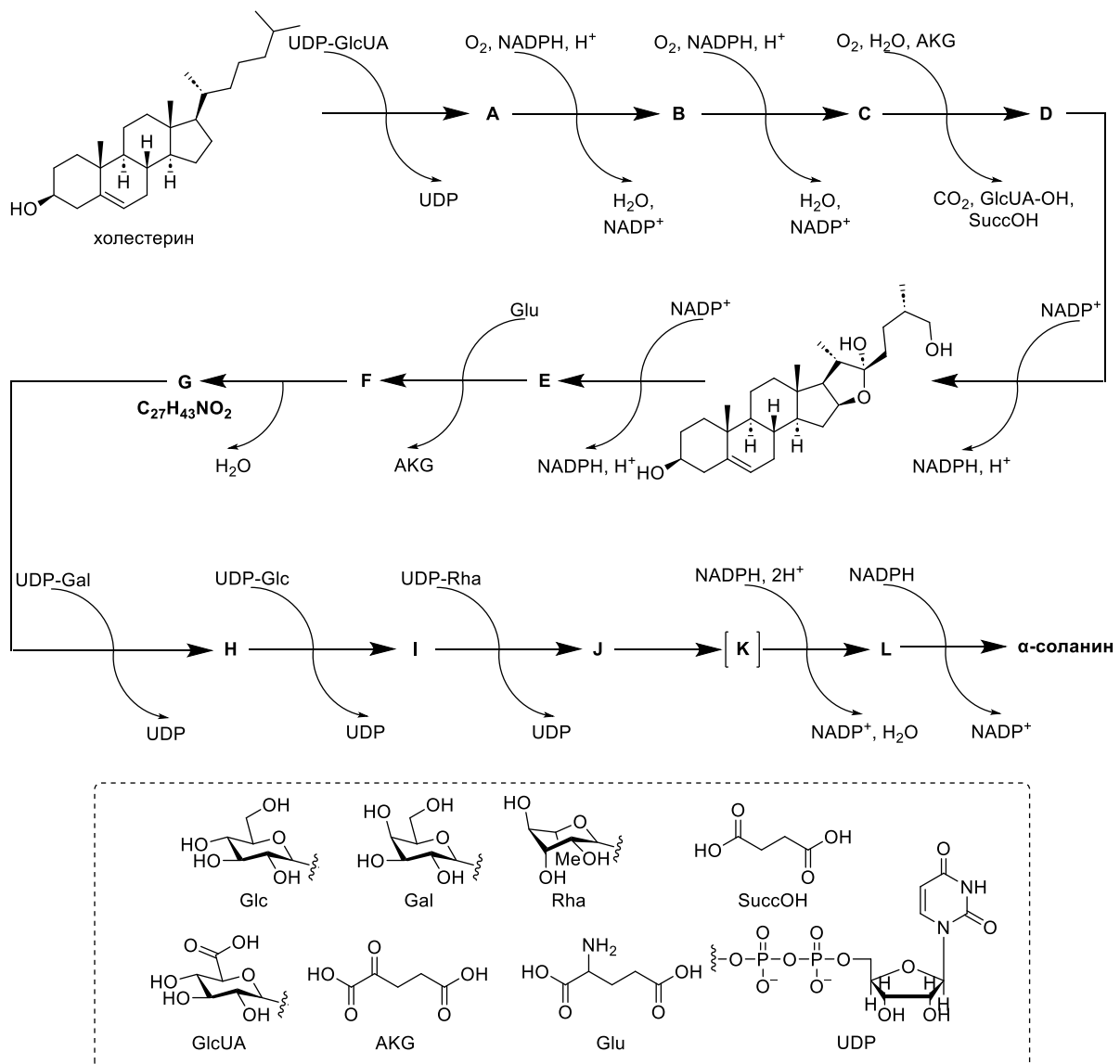
Народная пословица

Картофель является одной из важнейших сельскохозяйственных культур в мире. История распространения картофеля в России связана с именем Петра I, который способствовал его внедрению в сельское хозяйство. Однако адаптация этой культуры проходила сложно: первоначально крестьяне относились к ней с недоверием, а массовые отравления нередко приводили к летальным исходам. Одной из причин таких случаев было употребление в пищу не клубней, а ягод картофеля, содержащих токсичный гликоалкалоид соланин.



α-соланин

Группой японских учёных был предложен биосинтез этого вещества, который состоит из двух основных частей: усложнения полициклической структуры холестерина гетероциклическим фрагментом и присоединения гликозидной последовательности к гидроксильной группе стероидного ядра.



1. Приведите структурные формулы веществ А – L (стереохимию указывать необязательно), если известно, что:

- все реакции, представленные на схеме – ферментативные;

- соединение **A** является ацеталем;
- на стадиях **A**→**B** и **C**→**D** введение функциональных групп осуществляется по вторичным атомам углерода, при этом ключевое отличие заключается в том, что на этапе **A**→**B** гидроксирование происходит в алифатической цепи, не затрагивая полициклический каркас молекулы;
- в результате серии превращений **E**→**F**→**G** замыкается шестой цикл в соединении **G** (с брутто-формулой $C_{27}H_{43}NO_2$), при этом другие циклы не затрагиваются;
- преобразование соединения **J** в **K** сопровождается перестройкой циклической системы с формированием цвиттер-ионной формы, где катионный фрагмент представлен иминиевой группой;
- при образовании положительно заряженного соединения **L** происходит миграция двойной связи.

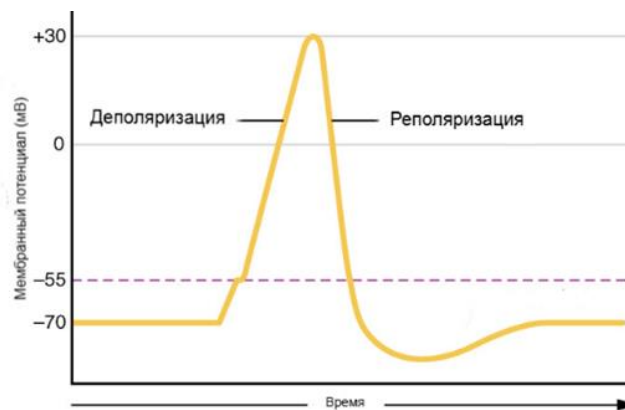
Соланин проявляет выраженное нейротоксическое действие, замедляя проведение нервного импульса. На поверхности живых клеток в нормальном состоянии формируется электрохимический потенциал, обусловленный ионными токами через мембрану. Для его нахождения можно воспользоваться уравнением Гольдмана-Ходжкина-Катца:

$$E = \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{\sum P_i [C_{out}]}{\sum P_i [C_{in}]} \right),$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура (в кельвинах), F – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль), P_i – проницаемость для иона i , C_{in} и C_{out} – концентрация i -го иона внутри и снаружи клетки соответственно.

2. Выведите выражение для расчета потенциала покоя клетки и вычислите его значение, если $[K^+]_{in} = 139$ мМ, $[K^+]_{out} = 4$ мМ, $[Na^+]_{in} = 12$ мМ, $[Na^+]_{out} = 145$ мМ, $P_K:P_{Na} = 25:1$ (см. справочную информацию).

Во время проведения нервного импульса возникает потенциал действия, характеризующийся перезарядкой мембраны. График зависимости мембранного потенциала от времени представлен ниже.



Ключевую роль в этом процессе играют потенциал-зависимые натриевые каналы, обеспечивающие быстрый транспорт ионов натрия через клеточную мембрану. Согласно исследованиям, проведённым научной группой из University of Washington School of Medicine, натриевый ионный ток имеет следующую зависимость от времени:

$$I_{Na}(t) = A \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right)^3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_h}},$$

где A – амплитудная константа; τ_m , τ_h – параметры, зависящие от мембранного потенциала.

3. Выведите выражение для расчета времени, при котором наблюдается минимум тока натрия, через параметры τ_m , τ_h . Для этого возьмите производную функции $I_{Na}(t)$ и приравняйте её к нулю. Рассчитайте это время. Вычислите минимальное значение функции тока ($I_{Na}(t)$), если $A = -30.57 \text{ мА/см}^2$; $\tau_m = 2 \text{ мс}$, $\tau_h = 1.11 \text{ мс}$ (см. справочную информацию). На основании полученной информации объясните, какую роль в возникновении потенциала действия играют натриевые каналы.

Справочная информация:

- в клеточных условиях температура T составляет 37°C ;
- NADPH и NADP^+ – восстановленная и окисленная формы никотинамидадениндинуклеотидфосфата соответственно;
- положительная величина тока ионов – это движение ионов из клетки, а отрицательная – внутрь;
- производная произведения функций:

$$\frac{d}{dx}[f(x) \cdot g(x)] = \left(\frac{d}{dx}f(x)\right) \cdot g(x) + f(x) \cdot \left(\frac{d}{dx}g(x)\right);$$
- производная степенной функции: $\frac{d}{dx}x^a = a \cdot x^{a-1};$
- производная экспоненты: $\frac{d}{dx}(e^{g(x)}) = e^{g(x)} \cdot \frac{d}{dx}(g(x));$
- производная сложной функции $\frac{d}{dx}(f(g(x))) = \left(\frac{d}{dx}f(g(x))\right) \cdot \left(\frac{d}{dx}g(x)\right).$

Задача ХиЖ-3

Катастрофа, изменившая мир.

Беда не приходит одна.

Русская поговорка.

Через месяц, 26 апреля 2026 года, будет ровно 40 лет со дня, разделившего историю мирного атома на «до» и «после». Авария на Чернобыльской АЭС стала крупнейшей техногенной катастрофой XX века, последствия которой ощущаются до сих пор – в науке, экологии, медицине, общественном сознании. Она стала не только трагедией, но и мощным стимулом для развития радиохимии, биохимии, ядерной физики и технологий радиационной защиты. В этой задаче мы предлагаем вам взглянуть на чернобыльскую катастрофу глазами химика: через ядерные реакции, процессы радиолиза и биохимические последствия и, наконец, через химию, помогавшую ликвидаторам бороться с последствиями аварии.

1. Производство энергии ядерным реактором основано на контролируемой цепной реакции урана-235 с нейтронами, в результате которой образуются ядра ^{139}Ba и ^{94}Kr . Напишите уравнение этой реакции.

На самом деле, распад урана-235 после поглощения нейтрона идет по нескольким параллельным путям, и среди продуктов распада есть ядра ^{131}I ($T_{1/2} = 8$ суток), ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30$ лет), ^{133}Xe ($T_{1/2} = 5,25$ суток). При взрыве и последующем горении большое количество этих изотопов было выброшено в атмосферу.

2. Рассчитайте, какая доля исходного ^{131}I останется через месяц после выброса.

3. Почему наибольший вред для человека представляют именно иод и цезий?

В первые дни после аварии на разрушенный реактор сбрасывали карбид бора (бор – поглотитель нейтронов), свинец (поглотитель ионизирующего излучения), песок и доломит.

4. Какова роль доломита в этой смеси?

Попробуем разобраться, как именно радиация действует на организм. Высокоэнергетические бета- и гамма-частицы взаимодействуют с соединением X, содержание которого в организме очень высоко, десятки процентов. При этом молекула ионизируется (аналогично электронному удару в масс-спектрометрии)

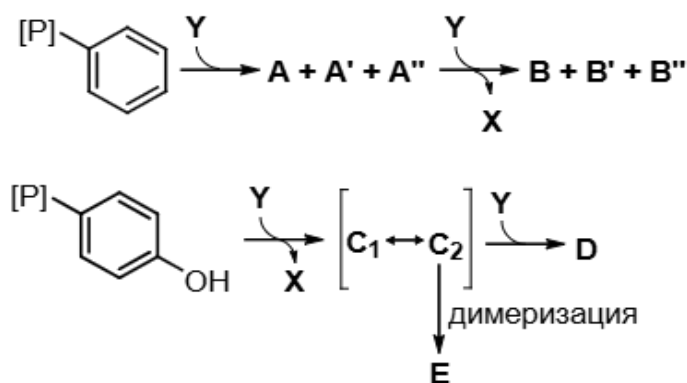
(*p*-ция 1), после чего взаимодействует с неионизированной формой **X** (*p*-ция 2) с образованием частицы **Y**, проявляющей окислительные свойства.

5. Напишите реакции 1 и 2. Формулы **X** и **Y** отдельно не оцениваются.

6. Предложите механизм образования нейтральной частицы **Z**, которая также является агрессивным окислителем и имеет молекулярную массу, в 1.83 раза превышающую таковую для **X**. Как называется сопряжённое к **Z** основание? Формула **Z** отдельно не оценивается.

Для понимания пагубности воздействия ионизирующего излучения на организм рассмотрим взаимодействие частицы **Y** с различными биологическими молекулами.

Y способен окислять многие аминокислотные остатки, ниже приведены схемы окисления ароматических остатков фенилаланина и тирозина:

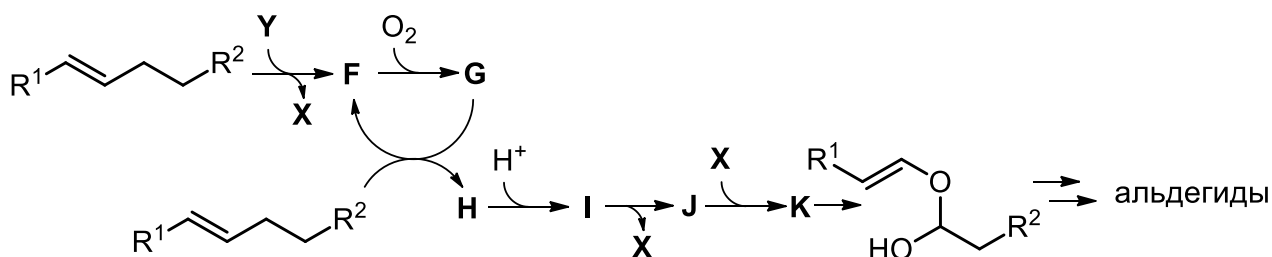


7. Приведите структуры **A – E**, используя, как на приведенной схеме, обозначение [P] для не принимающей участия в превращениях части белка. **A**, **A'** и **A''** – изомеры, так же, как и **B**, **B'** и **B''**. **C₁** и **C₂** – мезомерные формы. При димеризации **C₂** перекисей не образуется.

Теперь рассмотрим кинетику этого процесса в клетках, и для этого возьмем эритроциты – клетки, в которых больше всего белка. Известно, что при воздействии 100 эВ ионизирующего излучения образуется 5 частиц **Y**. Допустим, человек подвергся воздействию Грея (1 Гр = 1 Дж/кг) излучения. 1 Эв = $1.602 \cdot 10^{-19}$ Дж.

8. Рассчитайте скорость окисления тирозина в гемоглобине (мол. масса 64550 г/моль), если известно, что концентрация гемоглобина в эритроците 350 мг/мл, он содержит 12 остатков тирозина, и константа скорости превращения тирозина $k = 1.3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Объем 1 эритроцита равен 100 фл (1 фл = 10^{-15} л), а плотность равна 1 кг/л.

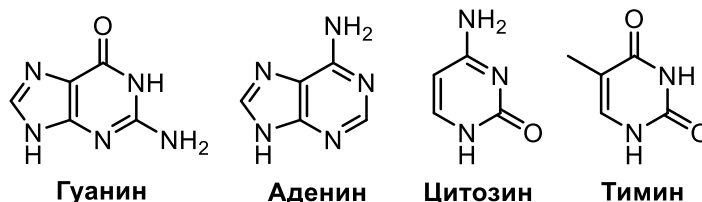
Ещё один процесс, вызывающий гибель клеток, – окисление липидов. В первую очередь воздействию частицы **Y** подвержены остатки ненасыщенных жирных кислот. Это приводит к разрушению клеточных мембран, а кроме того, образованию нежелательных продуктов – альдегидов. Ниже представлена схема описанных процессов:



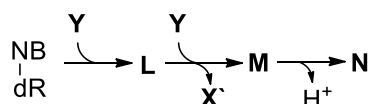
9. Приведите структуры соединений **F–K**, а также предложите механизм, приводящий к альдегидам (их структуры должны содержать заместители R^1 и R^2).

Наиболее критичным для клетки является разрушение ДНК, которое связано со способностью азотистых оснований подвергаться окислению.

10. Ниже приведены структуры азотистых оснований. Стандартные Red/Ox потенциалы их одноэлектронного окисления равны -1.29 , -1.6 , -1.42 и -1.7 В. Определите, какой потенциал к какой структуре относится. Кратко обоснуйте.



Рассмотрим схему окисления частицей **Y** самого уязвимого из азотистых оснований:



dR – Дезоксирибоза, NB – азотистое основание, X' – основание, сопряжённое к **X**.

11. Расшифруйте схему, приведите структурные формулы **L–N**.