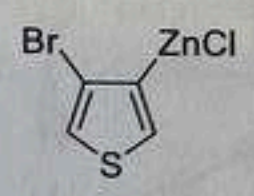
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача II-1 (автор Ромашов Л.В.)

II-1.1. В схеме зашифрован синтез сульфловера, выполненный группой профессора В. Г. Ненайденко. На первой стадии происходит монолитирование дибромтиофена и его последующее превращение в цинкорганическое соединение **A**. Полученное соединение подвергается окислительной димеризации на хлориде меди(II) с образованием соединения **B**, которое далее снова превращается в цинкорганическое производное **C** через промежуточное литирование. Полученное цинкорганическое соединение окислительно димеризуется в тетратиофен **D**. Обработка **D** избытком LDA и элементарной серой с последующим подкислением приводит к введению во все α-положения тиофеновых колец $-(S)_n-H$ групп с образованием политиола **E** (в качестве правильного ответа засчитывается любое количество атомов серы в боковых группах). Вакуумный пиролиз **E** приводит к элиминированию сероводорода и серы и дает целевой сульфловер **Ring I**.

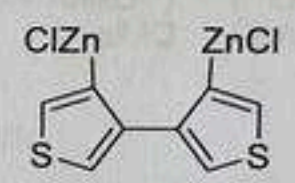
A



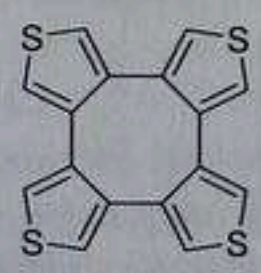
B



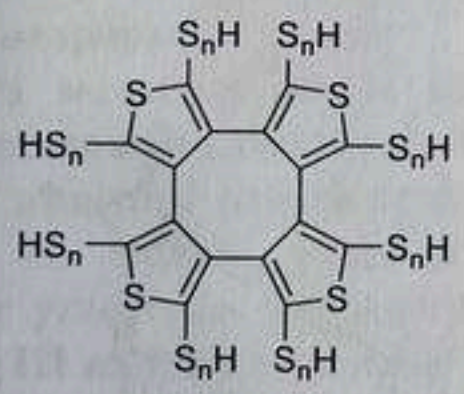
C



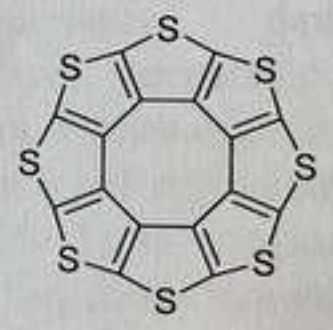
D



E



Ring I

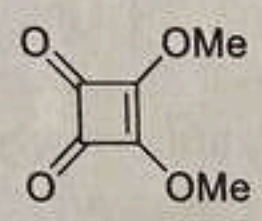


(по 1 баллу за каждую верную структуру; **всего 6 баллов**; если при окислении **C** получен не димер, а тример или тетрамер: штраф −0.5 балла за **D**, а полученные из него **E** и **Ring I** оцениваются полным баллом)

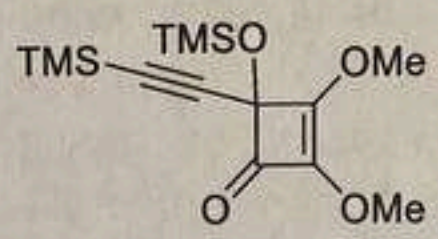
II-1.2. Второй синтез – получение цикло[18]углерода. На первой стадии образуется диметиловый эфир квадратной кислоты **F**. Далее по карбонильной группе **F** присоединяют триметилсилилацетиленид лития, с последующим силилированием образовавшегося алкоголята TMSCl (соединение **G**). Взаимодействие **G** с TMSOMe в присутствии триметилсилилтрифлата приводит к присоединению метоксигруппы и одновременному отщеплению группы TMSO с образованием соединения **H**. Наличие только одного синглета интенсивностью 9 указывает на уход силилоксигруппы, а наличие синглета интенсивностью 6 указывает на геминальное расположение метоксигрупп в **H**. Далее **H** подвергают аналогичной последовательности трансформаций с образованием соединения **I**. Обработка **I** TBAF приводит к снятию силильных групп с ацетиленовых фрагментов с образованием диина **J**. Окислительное сочетание **J** по Глазеру–Хэю приводит к образованию циклической структуры **K**. О размере образующегося цикла можно судить по элиминированию 6 молекул CO при

синтезе **Ring II**. Обработка **K** концентрированной серной кислотой дает гексакетон **L**. Уход метоксигрупп следует из данных ^{13}C ЯМР. Малое количество сигналов указывает на высокую симметрию структуры **L**.

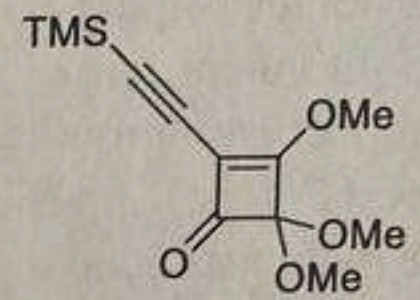
F



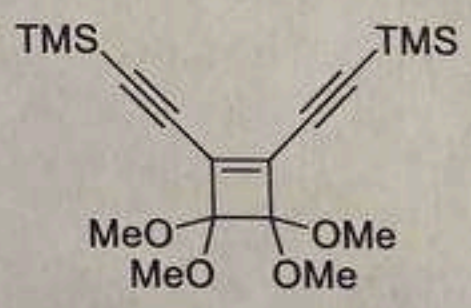
G



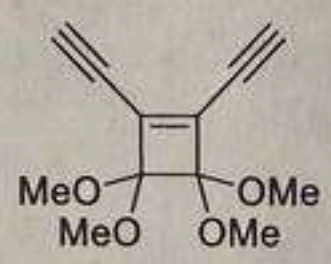
H



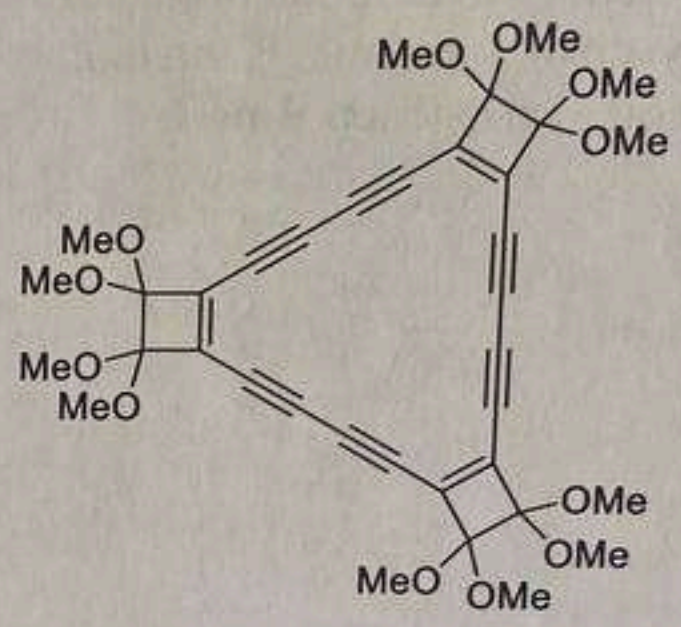
I



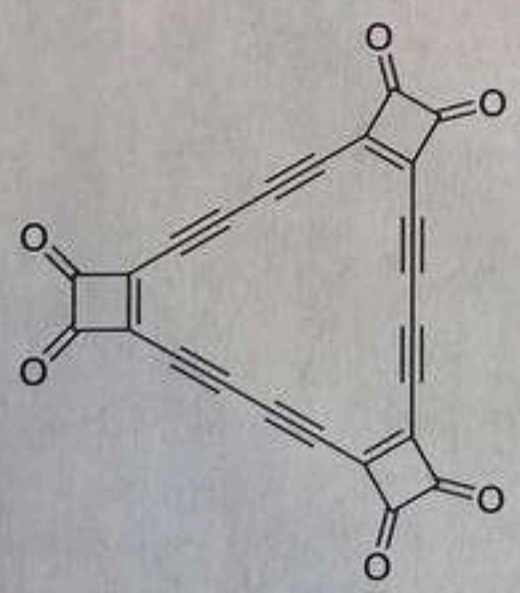
J



K



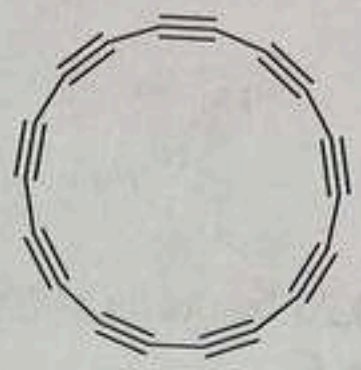
L



(по 1 баллу за каждую верную структуру; **всего 7 баллов**; за цикл неправильного размера в реакции Глазера–Хэя: штраф −0.5 балла, полученное из **K** вещество **L** при правильном превращении полиацеталя в поликетон оценивается полным баллом)

II-1.3. Воздействие электрического импульса на **L**, сублимированный на поверхность NaCl/Cu(111), приводит к его декарбонилированию и образованию целевого цикло[18]углерода **Ring II**. Отщепление именно 6 молекул CO позволяет сделать вывод о количестве участвовавших в окислительной циклизации мономерных фрагментов **J** и о размере цикла целевого соединения. Для полученного цикло[18]углерода можно предложить две структуры – полииновую и поликумуленовую; указание на разные длины связей в кольце является свидетельством в пользу полииновой структуры.

Ring II



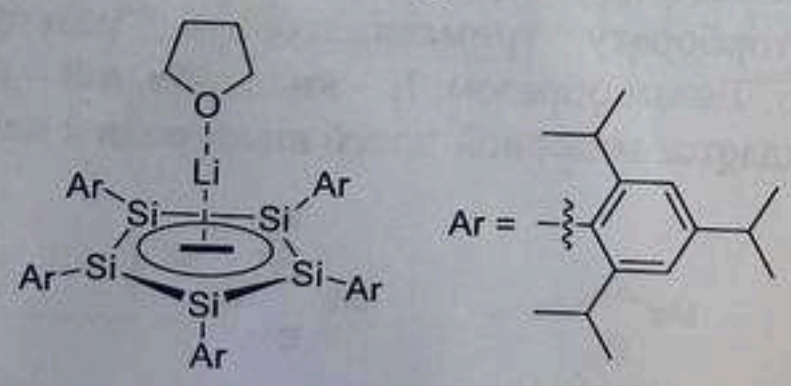
(**всего 1 балл**; структура с кумулированными связями: 0.5 балла, структура с неправильным количеством атомов углерода: 0 баллов)

II-1.4. Третье кольцо представляет собой замещенный пентасилациклопентадиенид лития. Исходя из условий синтеза можно предположить, что в состав **Ring III** входят C, H, Si, Li и еще один элемент. Поскольку исходный трихлорсилан подвергается действию сильного восстановителя KC_8, можно предположить, что происходит разрыв связей Si–Cl с образованием связей Si–Si. Разрыв слабополярных связей Si–C маловероятен, поэтому фрагмент $(i\text{-Pr})_3C_6H_2Si$ переходит в целевую молекулу без изменений. Рассчитаем молярную массу **Ring III**:

$$M(\textbf{Ring III}) = \frac{M(\text{Li})}{\omega(\text{Li})} = \frac{6.94}{0.005614} \approx 1236 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса фрагмента $(i\text{-Pr})_3C_6H_2Si$ ($C_{15}H_{23}Si$) составляет 231.42 г/моль, таким образом в молекулу **Ring III** укладывается пять таких фрагментов (≈1157 г/моль). Вычитаем из молярной массы **Ring III** массы пяти фрагментов $(i\text{-Pr})_3C_6H_2Si$ и атома лития и находим молярную массу недостающего фрагмента: 1236 – 1157 – 7 = 72 г/моль. Эта молярная масса соответствует тетрагидрофурану (THF), который присутствует в системе в качестве растворителя. Таким образом пятый элемент – кислород. Поскольку вещество содержит атом лития и нейтральный лиганд THF, ароматическое кольцо из атомов кремния должно быть отрицательно заряженным, что по аналогии с углеродом указывает на его циклопентадиенильную природу. Так как литий в **Ring III** имеет координационное число 2, а одно из мест в координационной сфере лития занимает кислород тетрагидрофурана, то второе место занимает η^5-координированный пентасилациклопентадиенильный анион.

Ring III

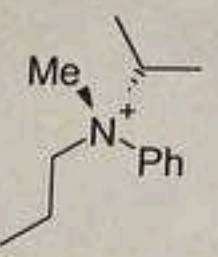


(**всего 1 балл** за структуру, подтвержденную расчетом; ответ без расчета 0 баллов)

60-я Между
II теорет

Задача II-2 (авторы Коронатов А. и Козлов К.)

II-2.1.



(0.25 балла за верную структуру, 0.25 балла за стереохимию; **всего 0.5 балла**)

II-2.2. Рассчитаем молярную массу **C**:

$M(BF_3 \cdot OEt_2) = 141.93$ г/моль;

$n(BF_3 \cdot OEt_2) = 0.27$ моль;

$n(\mathbf{C}) = 0.27 / 1.3 \cdot 0.9 = 0.187$ моль;

$M(\mathbf{C}) = 27.66 / 0.187 = 147.91$ г/моль.

Рассчитаем количество атомов углерода и фтора в **C**:

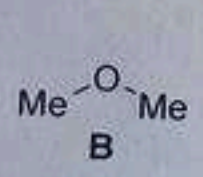
$n(C)_C = 147.91 \cdot 0.2436 / 12 = 3$; $n(F)_C = 147.91 \cdot 0.5138 / 19 = 4$.

Так как в **C** четыре атома углерода, а геометрия его аниона – тетраэдр, вероятно, это тетрафторборат-анион BF_4^- (часто получаемый из BF_3 как побочный продукт). Рассчитаем разницу молярных масс **C** и его известного фрагмента (C_3BF_4): $\Delta M = 147.91 - 12 \cdot 3 - 19 \cdot 4 - 10.9 = 25.01$ г/моль.

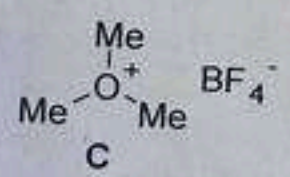
Исходя из данных спектра ^{1}H ЯМР, вещество содержит атом(ы) водорода. Проверим элементы с $A_r < 25$, определив молекулярные формулы, соответствующие разности молярных масс:

Элемент	Mg	Na	Ne	F
Формула **B**	$[MgHC_3]^+[BF_4]^-$	$[NaH_2C_3]^+[BF_4]^-$	*нет*	$[FH_6C_3]^+[BF_4]^-$
Элемент	O	N	C	B
Формула **B**	$[OH_9C_3]^+[BF_4]^-$	$[NH_{11}C_3]^+[BF_4]^-$	*нет*	$[B_2H_3C_3]^+[BF_4]^-$
Элемент	Be	Li	He	
Формула **B**	$[Be_2H_7C_3]^+[BF_4]^-$	$[Li_2H_{11}C_3]^+[BF_4]^-$ $[Li_3H_4C_3]^+[BF_4]^-$	*нет*	

$[FH_6C_3]^+$ и $[OH_9C_3]^+$ – разумные выборы для катионов. Для первого из них не существует структуры с единственным сигналом в спектрах ^{1}H и ^{13}C ЯМР; кроме того, такой катион был бы чрезвычайно неустойчивым. Напротив, второй катион может соответствовать тетрафторборату триметилоксония, реакционноспособному, но устойчивому соединению. Таким образом, **X** – кислород, а **B** – диметиловый эфир, что дополнительно подтверждается массовой долей кислорода в нем.

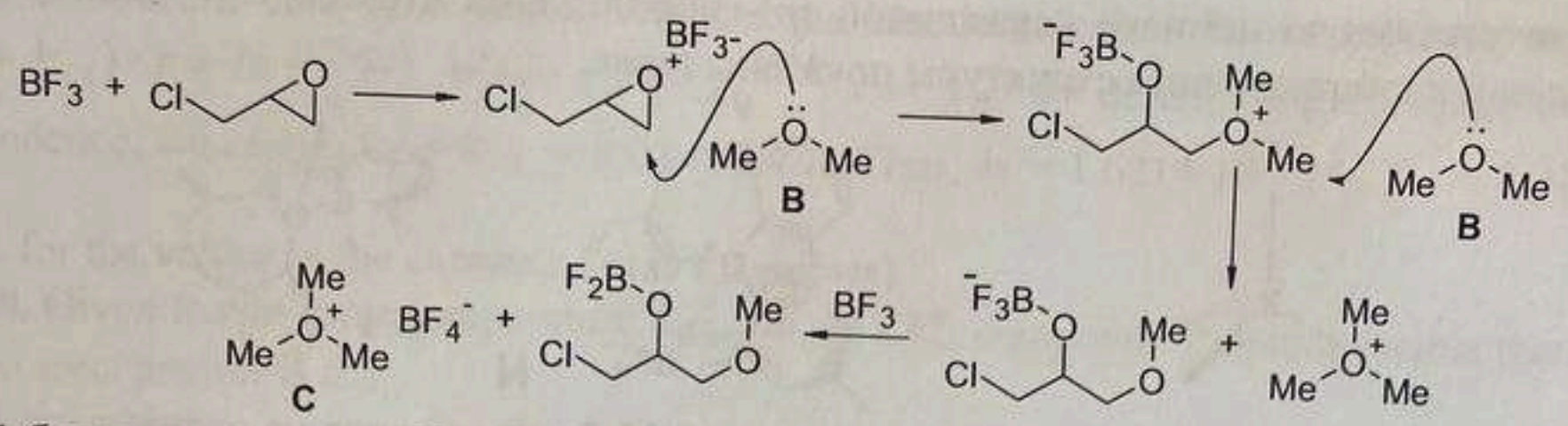


B



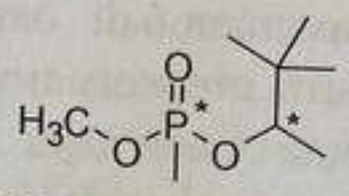
C

Возможный механизм образования оксониевого катиона (равновесие, вероятно, сдвинуто в сторону образования **C** из-за его выпадения в осадок):



(по 1 баллу за структуры **B** и **C**, 1 балл за расчеты; **всего 3 балла**)

II-2.3.



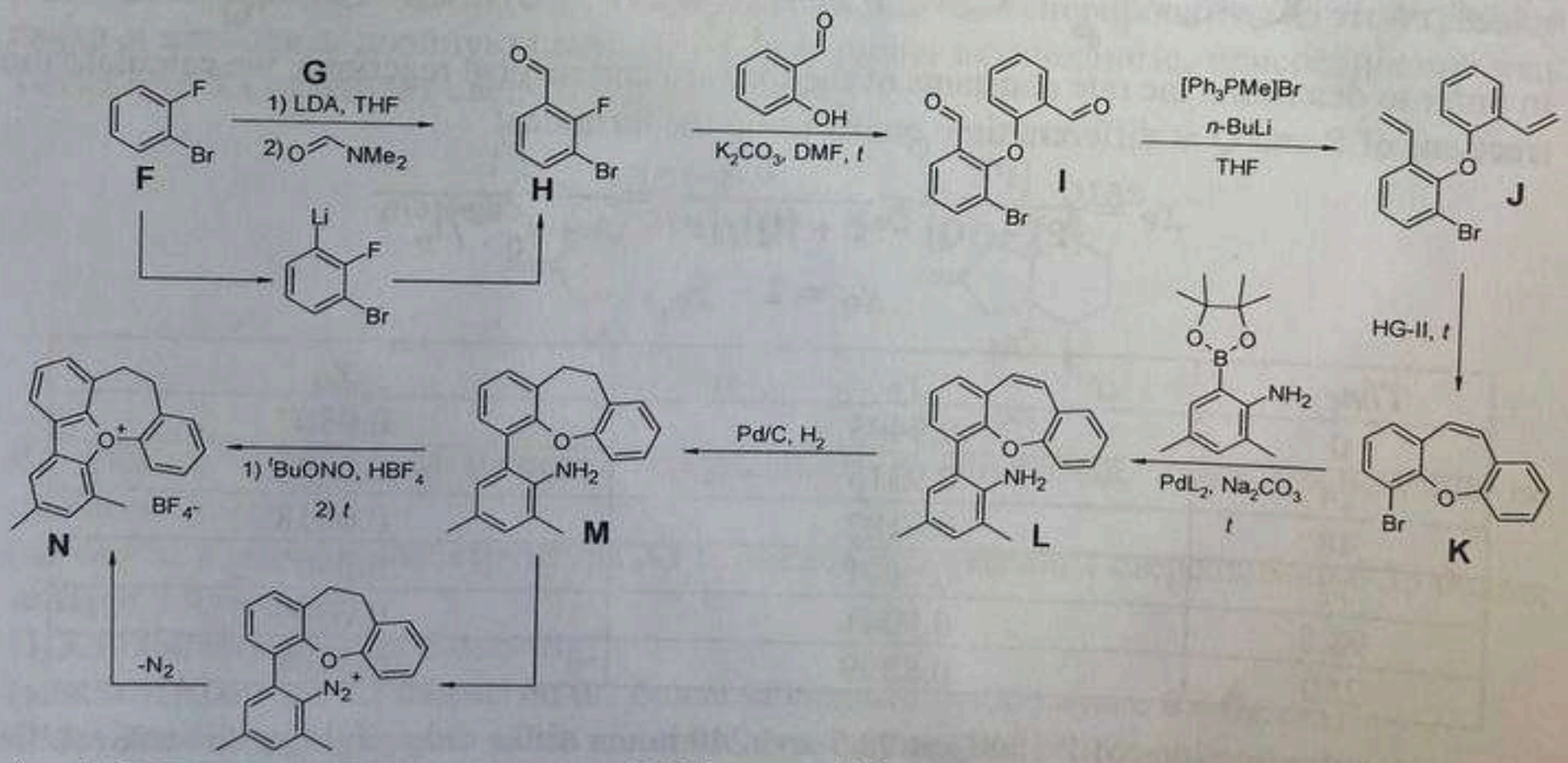
В структуре **E** два стереоцентра (отмечены звездочками), поэтому могут существовать $2^2 = 4$ его стереоизомера.

(1 балл за структуру, 0.5 балла за число стереоизомеров; **всего 1.5 балла**)

II-2.4. Верный ответ – реагент e). *n*-BuLi и *t*BuLi приведут к обмену металл-галоген с участием брома в субстрате, а остальные основания кроме LDA недостаточно сильны для полного депротонирования CH-группы.

(**всего 0.5 балла**)

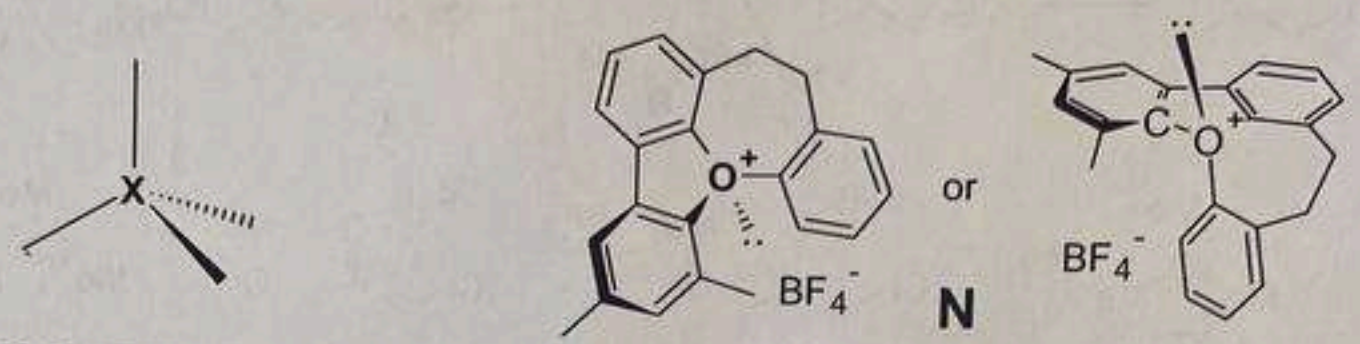
II-2.5. Депротонирование и реакция с DMF приводят к альдегиду **H**. Нуклеофильное ароматическое замещение дает соединение **I**, которое превращается в **J** путем олефинирования по Виттигу. Метатезис олефина дает **K**, а последующее сочетание с бороновым эфиром приводит к **L**. Восстановление C=C связи дает **M**, а затем, после диазотирования и циклизации – соль оксония **N**.



(по 1 баллу за каждую из структур **I**–**M**; **всего 5 баллов**)

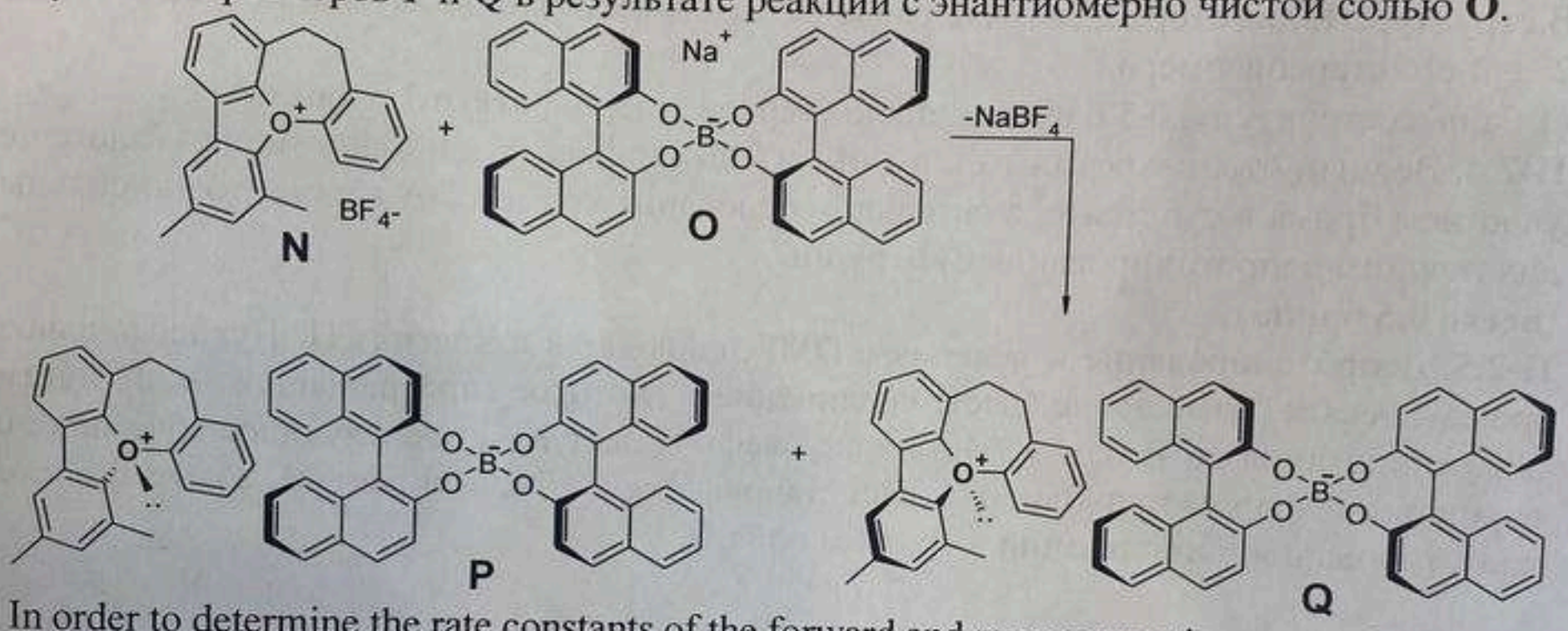
II-2.6. В структуре **N** есть атом кислорода, несущий три заместителя и одну неподеленную пару. Благодаря присутствию *орто*-метильной группы и связки CH_2–CH_2, оксониевый центр стремится принять пирамидальную геометрию,

соответствующую немного искаженной sp^3-гибридизации атома кислорода. Верный шаблон и альтернативные структуры показаны ниже.



(0.75 балла за соединение атомов в структуре, 0.25 балла за заряд на атоме кислорода, 0.5 балла за выбор заготовки; **всего 1.5 балла**)

II-2.7. Так как **N** содержит тризамещенный оксониевый катионный центр, атом кислорода потенциально может быть стереогенным. В таком случае **N** может быть получено описанным способом в виде смеси двух энантиомеров, что приведет к смеси двух диастереомеров **P** и **Q** в результате реакции с энантиомерно чистой солью **O**.



In order to determine the rate constants of the forward and reverse reactions, we calculate the fractions of **P** and **Q** at different time points using the formulas:

$$\chi_{\mathbf{P}} = \frac{[\mathbf{P}]}{[\mathbf{P}]+[\mathbf{Q}]} = \frac{1}{1+[\mathbf{Q}]/[\mathbf{P}]} = \frac{1}{1+I_{\mathbf{Q}}^{CH_3}/I_{\mathbf{P}}^{CH_3}}$$

$$\chi_{\mathbf{Q}} = 1 - \chi_{\mathbf{P}}$$

Time, h	$\chi_{\mathbf{P}}$	$\chi_{\mathbf{Q}}$
0	0.9493	0.0507
24	0.9315	0.0685
48	0.9182	0.0818
72	0.9091	0.0909
98.5	0.9041	0.0959
240	0.8899	0.1101

Given that the fractions of **P** and **Q** at 98.5 and 240 hours differ only slightly, it is reasonable to assume that thermodynamic equilibrium has been established after 240 hours. Therefore:

$$K_{\mathbf{P}\rightleftharpoons\mathbf{Q}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{\chi_{\mathbf{Q}}^{(240)}}{\chi_{\mathbf{P}}^{(240)}} = \frac{0.1101}{0.8899} = 0.1237$$

To determine the sum of k_1 and k_{-1} we use the kinetic equation for reversible reactions: $(k_1 + k_{-1}) \cdot t = \ln\left(\frac{x_\infty}{x_\infty - x}\right)$, where $x_\infty = \chi_Q^{(240)}$, $x = \chi_Q$. By determining the slope of the dependence, we obtain $k_1 + k_{-1} = 0.01482$ 1/h. Thus, $k_1 = 1.6314 \cdot 10^{-3}$ 1/h, $k_{-1} = 0.01319$ 1/h.

(0.75 for the values of the contants; **total 1.5 points**)

II-2.8. Given that at room temperature $K_{P \rightleftharpoons Q} = 0.1237$, compound **P** is more stable than **Q**. The correct answer is *b*.

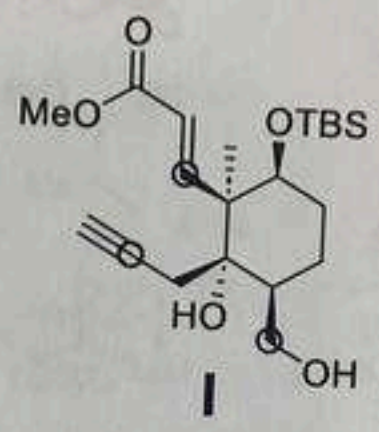
(**total 0.5 points**)

II-2.9. Compounds **P** and **Q** are diastereomers.

(**total 1 point**)

Задача II-3 (авторы Козлов К.С., Калугин Д.А.)

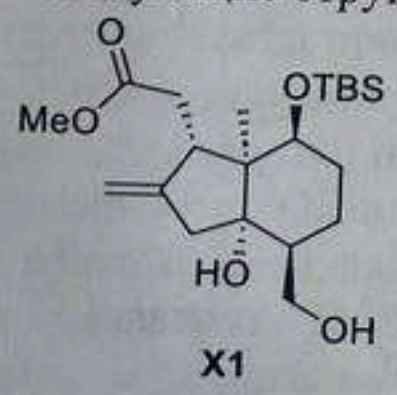
II-3.1



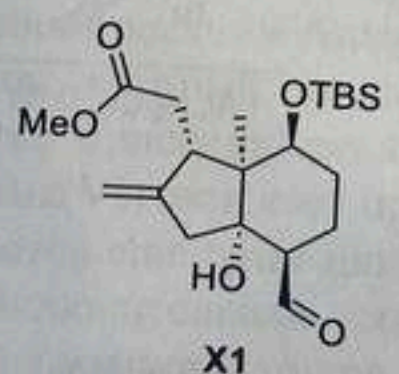
I

(каждый атом по 0.2 балла; всего **0.6 балла**)

II-3.2 Так как обе циклизации одного типа, не может происходить присоединение радикала по тройной связи (dig). Тогда радикал должен генерироваться из этой тройной связи и атаковать двойную связь (trig). Оба цикла пятичленные, присоединение exo. Тогда под **X1** подходят следующие структуры:



X1



X1

Во второй циклизации радикал генерируется из альдегида, атака происходит по двойной связи.

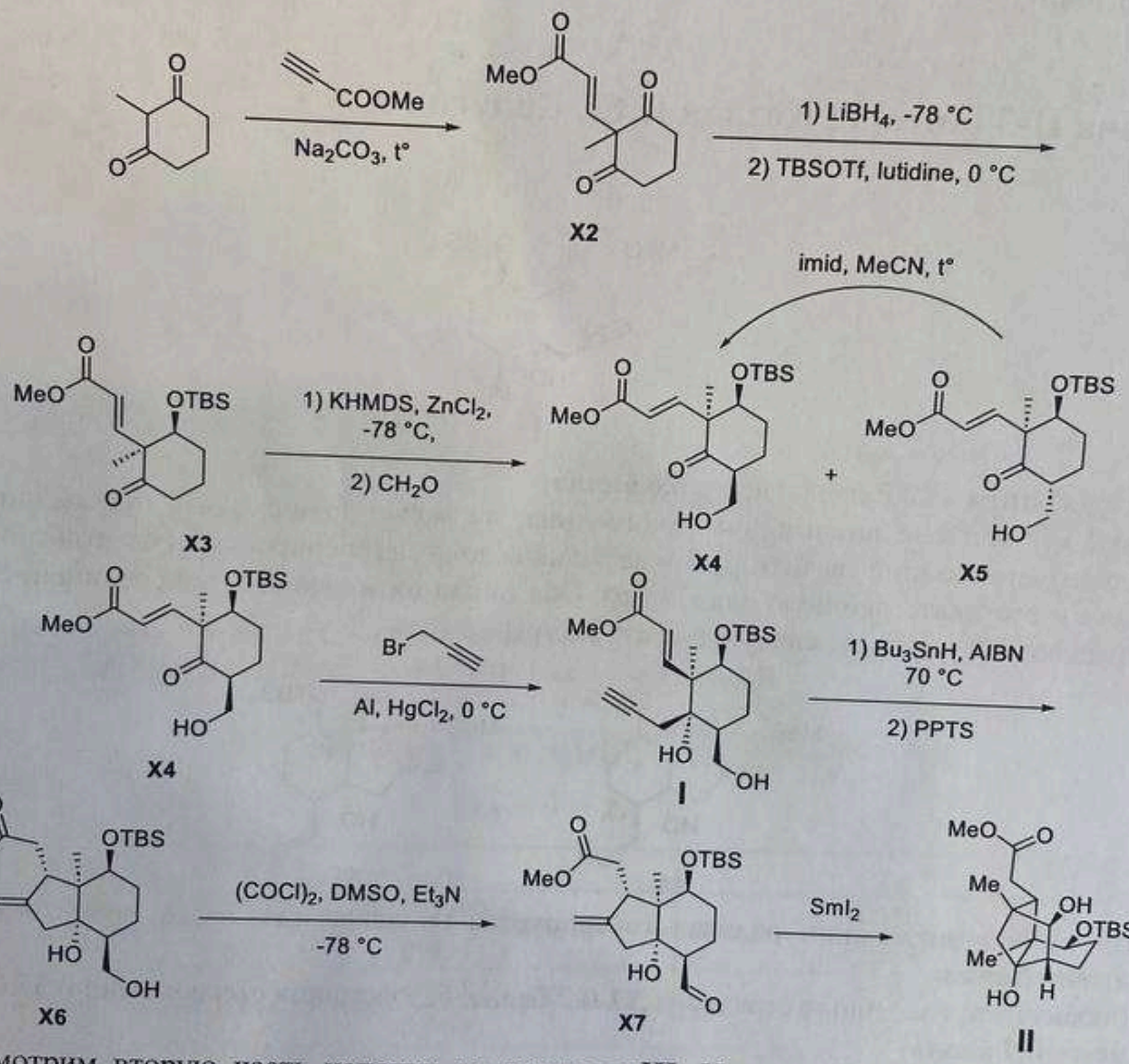
(любая из приведенных структура **X1** 0.7 балла, без указания стереохимии 0.35 балла; **всего 0.7 балла**)

II-3.3 Обе циклизации 5-exo-trig.

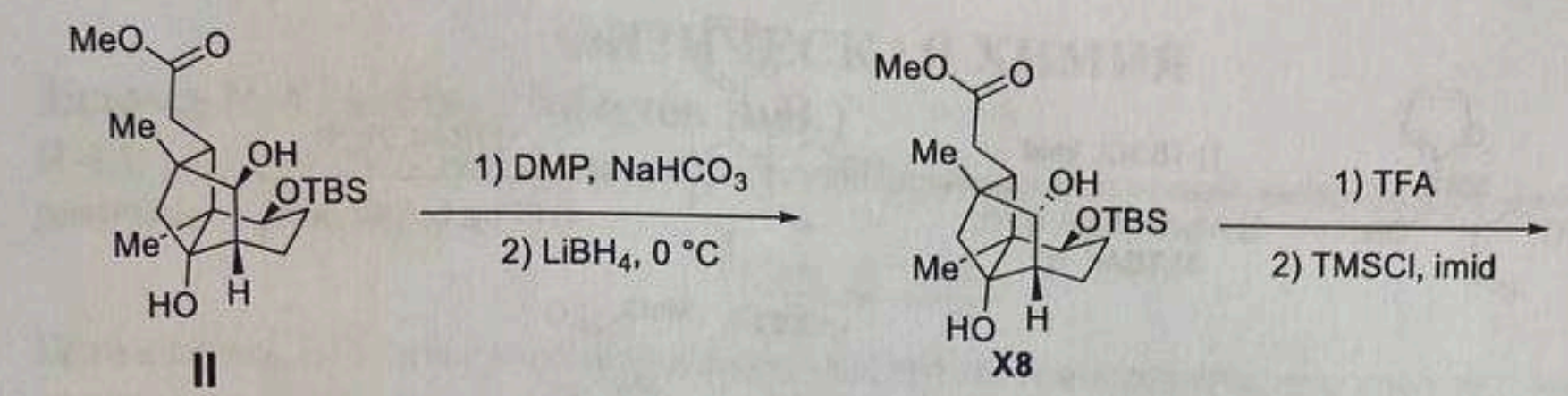
(каждый ответ по 0.3 балла: по 0.1 балла за каждый пункт; **всего 0.6 балла**)

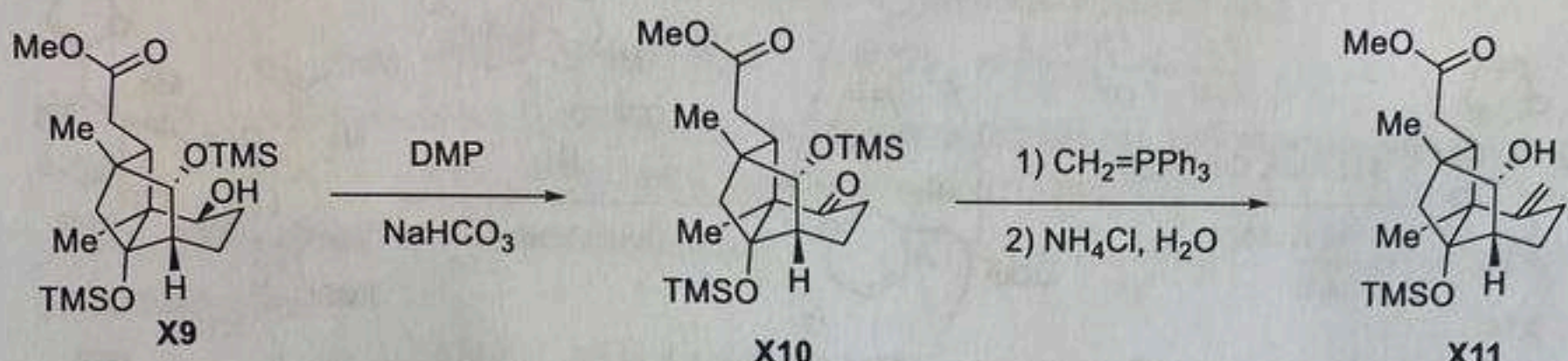
II-3.4 Рассмотрим первую часть цепочки до вещества **II**. На первой стадии происходит присоединение енолята по Михаэлю. На второй – восстановление кетона и защита образующегося спирта (так как на следующей стадии явно условия для образования енолята, можно сделать вывод, что происходит восстановление только одной кето-группы). Восстановитель подходит с наиболее доступной стороны (со стороны метила). На третьей стадии формальдегид может присоединиться к еноляту с обеих

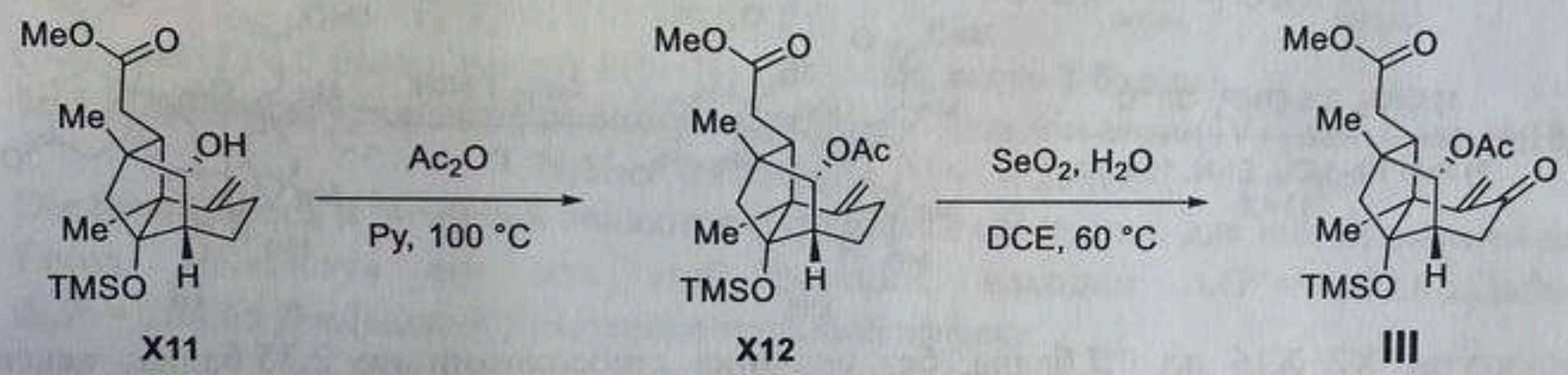
сторон, поэтому образуется два изомера, опередить более стабильный **X4** можно исходя из структуры **I**, которая дана. На четвертой стадии из пропаргилбромида *in situ* образуется алюминийорганический реагент, который присоединяется к наиболее электрофильному центру – кето-группе. На следующей стадии происходит первая радикальная циклизация – в присутствии AIBN генерируется радикал $Bu_3Sn^•$, присоединяющийся по тройной связи, образующийся винильный радикал атакует двойную связь, PPTS выступает донором протона для удаления Bu_3Sn. Окисление по Сверну позволяет получить альдегид. Заключительная реакция этой части синтеза с SmI_2 – еще одна радикальная 5-exo-trig циклизация. Одноэлектронное восстановление альдегидной группы генерирует радикал, который атакует алкен, замыкается пятичленный цикл.



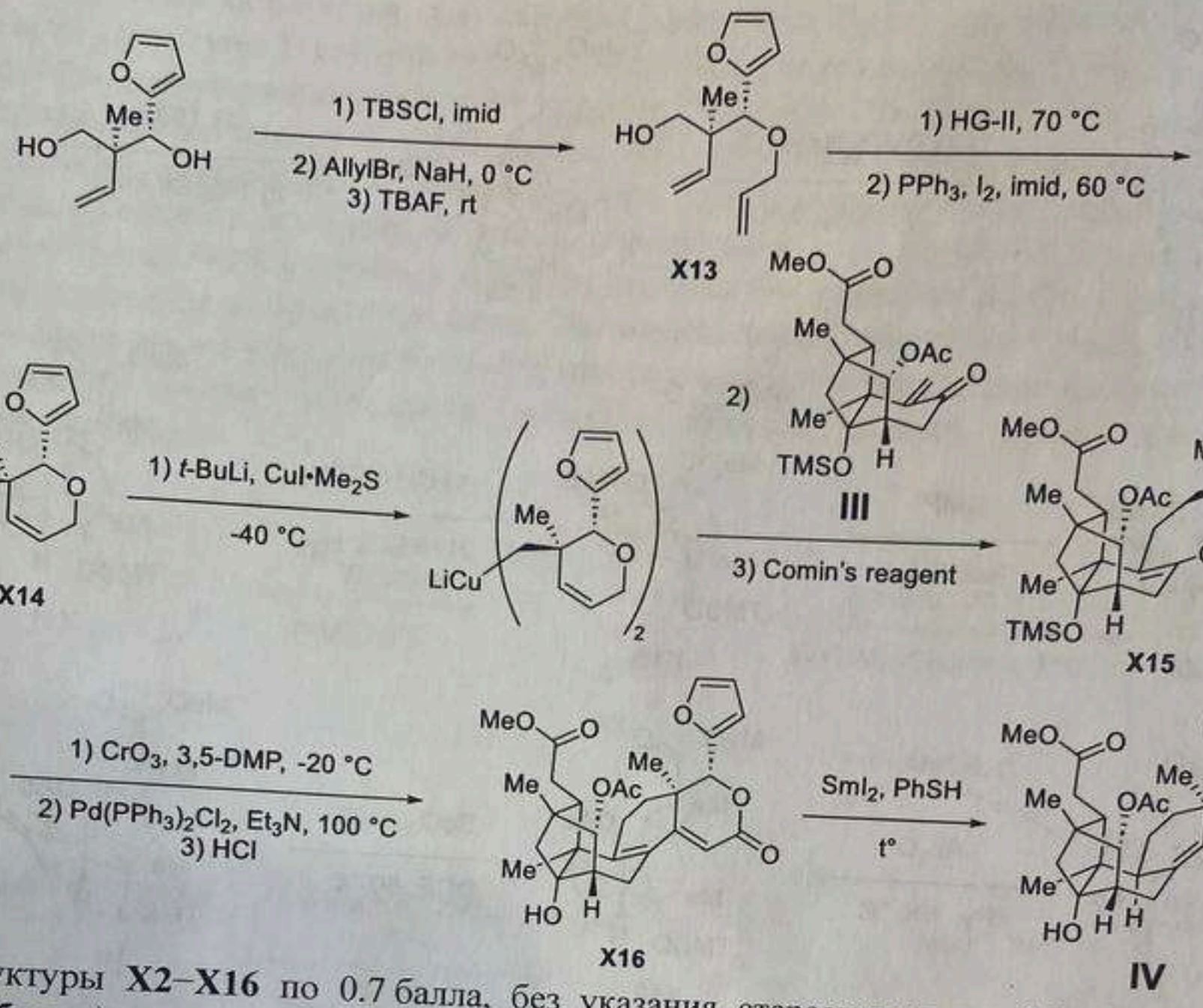
Рассмотрим вторую часть цепочки до вещества **III**. На первой стадии происходит окисление спирта и последующее восстановление, такая последовательность реакций позволяет изменить конфигурацию стереоцентра. На второй стадии удаляют TBS, а затем два спирта защищаются с помощью TMS. На следующей стадии вторичный спирт окисляют в кетон, который вступает в реакцию Виттига. Исходя из того, что далее будет стадия ацилирования спирта, обработка хлоридом аммония приводит к удалению TMS, что подтверждается дополнительными сведениями. Заключительная реакция этой части синтеза – окисление аллильного положения диоксидом селена.







Рассмотрим заключительную часть цепочки. На первом этапе происходит защита только наиболее доступного первичного спирта, затем оставшийся спирт депротонируется и атакует аллилбромид, затем происходит снятие защитной группы. На второй стадии происходит метатезис алкенов с замыканием цикла, а затем замещение спиртовой группы на иод при помощи реакции Аппеля. Последняя стадия – классический синтез литийдиалкилкупрата, который присоединяется к **III** по Михаэлю, последующее действие на продукт присоединения реагентом Коминса позволяет получить винилтрифлат. Оксид хрома(VI) окисляет простой эфир в лактон. Последующая стадия – реакция Хека, замыкается еще один цикл, обработка соляной кислотой приводит к удалению TMS. Заключительная стадия синтеза также происходит с SmI_2, но это не радикальная циклизация, так как все циклы уже были собраны ранее. В данном случае в присутствии мягкого восстановителя PhSH диен восстанавливается в алкен.

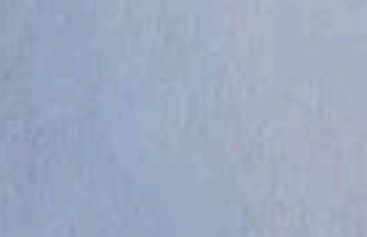


(структуры **X2**–**X16** по 0.7 балла, без указания стереохимии по 0.35 балла; **всего 10.5 балла**)

II-3.5 Исходя из знаний о типичных химических сдвигах углеродов или схемы синтеза, можно определить, что **X8** и **X9** отличаются количеством атомов углеродов, связанных с кремнием, в данном случае углеродов в составе TMS.
(**всего 0.6 балла**)

II-3.6 Это стадии из **I** под действием Bu_3SnH/AIBN, из **X7** и из **X16** под действием SmI_2.
(каждый ответ по 0.2 балла, каждый неправильный ответ −0.2 балла; **всего 0.6 балла**; сумма не меньше 0)

II-3.7 Образуется литийдиалкилкупрат следующей структуры:



(**всего 0.7 балла**)

II-3.8 Тиофенол окисляется в дисульфид.

(**всего 0.7 балла**)

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача II-4 (автор Соболев А.В.)

II-4.1. Основой решения является формула для температурной зависимости константы равновесия реакции:

$$\frac{d\ln K}{d(1/T)} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT}.$$

Если считать, что энтальпия реакции не зависит от температуры, что вполне оправдано для интервала в 30°C, то интегральная форма уравнения имеет вид

$$\Delta \ln K = \ln K(T_2) - \ln K(T_1) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right),$$

где T_1 и T_2 – начальная и конечная абсолютные температуры. Обозначив мольную долю димера через x, находим из условия задачи константы равновесия:

$K(T_1) = \frac{(1-x_1)^2}{x_1}p^\circ = \frac{0.92^2}{0.08}p^\circ = 10.58p^\circ$, $K(T_2) = \frac{(1-x_2)^2}{x_2}p^\circ = \frac{0.98^2}{0.02}p^\circ = 48.02p^\circ$.

Окончательно:

$$\Delta_r H^\circ = \frac{R\Delta\ln K}{\frac{1}{T_1}-\frac{1}{T_2}} = \frac{8.314\cdot(\ln 48.02 - \ln 10.58)}{\frac{1}{353.15}-\frac{1}{383.15}} = 56723\ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}} = 56.7\ \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}.$$

(расчет $K(T)$ 0.5 балла, расчет E(N–N) 1.5 балла; **всего 2 балла**)

II-4.2. Запишем уравнение реакции гидразина с оксидом азота(IV) (на 1 моль N_2H_4):

$$N_2H_4 + 0.5N_2O_4 \rightarrow 1.5N_2 + 2H_2O.$$

Энергия Гиббса и энтропия являются функциями состояния, для них применим закон Гесса. Используя его для этой реакции, находим $\Delta_r G^\circ = -672.6$ кДж/моль, $\Delta_r S^\circ = 208.65$ Дж/(моль·K). Находим тепловой эффект:

$\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T\Delta_r S^\circ = -672.6 + 298.15 \cdot 208.65 / 1000 = -610.39$ кДж/моль.

Реакция экзотермическая, поэтому при сгорании 1 моль **X** выделяется $610.39 \cdot 3.513 = 2144.3$ кДж $= \Delta H^\circ$**x**. При сгорании 1 г **X** выделяется теплота $Q(\mathbf{X}) = c\cdot m\cdot\Delta T = 4.2 \cdot 10000 \cdot 1.85 / 1 = 77700$ Дж/г.

Отсюда $M(\mathbf{X}) = \Delta_r H^\circ / Q(\mathbf{X}) = 2144.3$ кДж/моль / 77.7 кДж/г = 27.60 г/моль. Учитывая, что по условию соединение содержит водород, находим, что **X** – B_2H_6 (диборан). Уравнение реакции сгорания:

$$B_2H_6 + 3O_2 \rightarrow B_2O_3 + 3H_2O.$$

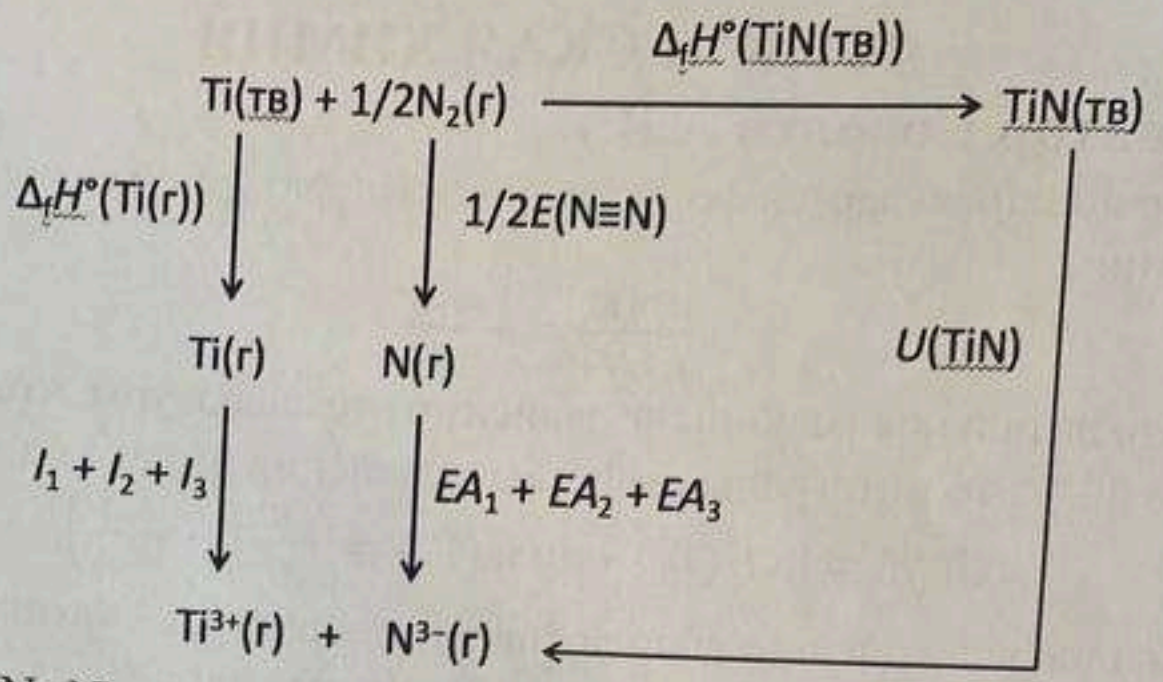
(формула **X** 1.5 балла, уравнение реакции горения 0.5 балла; **всего 2 балла**)

II-4.3. Зная массовую долю водорода в B_2H_6 (ω(H) = 21.858%) находим его массовую долю в соединении **Y** (ω(H) = 14.371%), откуда следует формула **Y** = B_5H_9 – пентаборан. Уравнение гидролиза:

$$B_5H_9 + 15H_2O \rightarrow 5H_3BO_3 + 12H_2$$ (принимаются $B_2O_3\cdot 3H_2O$, $B_2O_3\cdot xH_2O$)

(формула **Y** 0.5 балла, уравнение реакции 0.5 балла; **всего 1 балл**)

II-4.4. Цикл Борна–Габера для расчета U(TiN):



Энергию связи $E(N{\equiv}N)$ или $\Delta_f H°(N, g) = 1/2E(N{\equiv}N)$ нужно рассчитать по данным табл. 1. Комбинируя данные и применяя закон Гесса, получаем:

$U(TiN) = \Delta_f H°(Ti, g) + I_1 + I_2 + I_3 + 1/2E(N{\equiv}N) + EA_1 + EA_2 + EA_3 - \Delta_f H°(TiN, cr) =$
$= 474 + 658 + 1310 + 2651 + 1/2 \cdot 942.74 + 26 + 800 + 1300 + 337 = 8027.4$ кДж/моль.

(схема цикла Борна–Габера 1 балл, расчет $U(TiN)$ 1 балл; **всего 2 балла**)

II-4.5. В уравнении Капустинского параметры $\nu = 2$ (два атома на формульную единицу), $|z^+| = |z^-| = 3$. Подстановка $U(TiN) = 8027.4$ кДж/моль в уравнение дает физически разумный результат $r(N^{3-}) = 161.9$ пм. (**всего 1 балл**)

II-4.6. Для структурного типа NaCl соотношение находим, считая, что диагональ грани куба $d = 4r^- = \sqrt{2(2r^+ + 2r^-)^2}$, откуда $r^+/r^- = (\sqrt{2} - 1) = 0.414$.

Для структурного типа CsCl соотношение находим, считая, что объемная диагональ куба $d = 2r^- + 2r^- = \sqrt{3(2r^-)^2}$, откуда $r^+/r^- = (\sqrt{3} - 1) = 0.732$.

Для структурного типа ZnS соотношение можно искать несколькими способами. Например, заметим, что проекция катиона на любую грань находится в центре «маленького» куба, объем которого составляет 1/8 от объема всей ячейки. Отсюда сумма $r^+ + r^-$ составляет ровно ¼ часть длины объемной диагонали d и далее:

$$d = a\sqrt{3} = 2\sqrt{2} \cdot r^- \cdot \sqrt{3} \rightarrow r^+ + r^- = \frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2} \cdot r^-} \rightarrow r^+/r^- = \left(\sqrt{3/2} - 1\right) = 0.225.$$

Альтернативно можно использовать теорему косинусов при рассмотрении отдельно взятого тетраэдра, в котором все шары-анионы соприкасаются друг с другом.

Далее, учитывая, что для TiN $r^+/r^- = 67 / 161.9 = 0.414$, относим его к структурному типу NaCl. В случае если в пункте **II-4.5** использовано $r(N^{3-}) = 150$ пм находим $r^+/r^- = 67 / 150 = 0.447$, что также соответствует структурному типу NaCl.

(соотношения для NaCl и CsCl по 1 баллу, для ZnS 1.5 балла, определение структурного типа 0.5 балла; **всего 4 балла**).

II-4.7. Число формульных единиц Z соответствует числу «формальных молекул» TiN в одной ячейке. Поскольку для TiN структура аналогична NaCl, то в одной ячейке содержится $8 \cdot 1/8$ (вершины куба) + $6 \cdot 1/2$ (центры граней) = 4 иона N^{3-} и $12 \cdot 1/4$ (центры ребер) + $1 \cdot 1$ (центр куба) = 4 иона Ti^{3+}.

Таким образом, в одной ячейке находится 4 «молекулы» TiN, что соответствует $Z = 4$.

(расчет числа ионов по 0.25 балла за каждый вид, расчет Z 0.5 балла; **всего 1 балл**)

II-4.8. Плотность $\rho(TiN) = m/V$. Возьмем одну ячейку TiN, тогда ее масса составляет $m = 4M(TiN) / N_A = 4 \cdot 61.87 / 6.022 \cdot 10^{23} = 4.1096 \cdot 10^{-22}$ г. Объем ячейки

$V = a^3 = [2(r(Ti^{3+}) + r(N^{3-}))]^3 = 9.5946 \cdot 10^{-23}$ см^3. Тогда $\rho(TiN) = 4.283$ г/см^3. При использовании $r(N^{3-}) = 150$ пм получаем $\rho(TiN) = 5.027$ г/см^3.
(расчет массы ячейки 0.75 балла, расчет параметра ячейки 0.75 балла, расчет $\rho(TiN)$ 0.5 балла; **всего 2 балла**).

Задача II-5 (автор Козлов М.И.)

II-5.1. Мощность тепловых потерь (1.5 балла):

$$P = h \cdot A \cdot \Delta T = 8.3v^{0.6} \cdot 0.087m^{2/3} \cdot (T_2 - T_1) =$$
$$8.3 \cdot (15/3.6)^{0.6} \cdot 0.087 \cdot 500^{2/3} \cdot \big(37 - (-30)\big) = 7175.61 \text{ Вт.}$$

Потери тепла (0.5 балла):

$$\Delta Q = P \cdot t = 7175.6 \cdot 3600 = 25832.19 \text{ кДж.}$$

(**всего 2 балла**)

II-5.2. Уравнение гидролиза жира: $\mathbf{X} + 2H_2O \rightarrow C_3H_8O_3 + 2C_{18}H_{34}O_2 + C_{16}H_{32}O_2$. Таким образом, брутто-формула жира $C_{55}H_{102}O_6$, а его молярная масса 859.366 г/моль. Изменение энтальпии в ходе этой реакции равно утроенной энтальпии гидролиза сложного эфира:

$$3\Delta_{hydr}H = \Delta_f H(C_3H_8O_3) + 2\Delta_f H(C_{18}H_{34}O_2) + \Delta_f H(C_{16}H_{32}O_2) -$$
$$-3\Delta_f H(H_2O) - \Delta_f H(\mathbf{X}),$$

откуда $\Delta_f H(\mathbf{X}) = -2254.54$ кДж/моль.
Уравнение окисления жира: $C_{55}H_{102}O_6 + 74O_2 \rightarrow C_3H_8O_3 + 52CO_2 + 47H_2O$, тогда энтальпия окисления жира

$$\Delta_{ox}H = \Delta_f H(C_3H_8O_3) + 52\Delta_f H(CO_2) + 47\Delta_f H(H_2O) - \Delta_f H(\mathbf{X}),$$
$$\Delta_{ox}H = -32311.64 \text{ кДж/моль.}$$

(1 балл)
Масса жира с учетом того, что $\eta = 75\%$ выделившегося тепла тратится на обогрев:

$$m(\mathbf{X}) = M(\mathbf{X}) \cdot n(\mathbf{X}) = \frac{M(\mathbf{X}) \cdot P \cdot t}{\eta \cdot \Delta_{ox}H} =$$
$$= -\frac{859.366 \cdot 7175.61 \cdot 24 \cdot 2600}{0.75 \cdot (-32311.64) \cdot 1000} = 21985 \text{ г} = 21.985 \text{ кг.}$$ (1 балл)

Получившийся ответ завышен, поскольку расчет не учитывает детали, обсуждаемые в следующем пункте.
(**всего 2 балла**; если было записано уравнение окисления жира до CO_2 и H_2O, то $m(\mathbf{X}) = 20.915$ кг – этот ответ оценивается в 1 балл за весь вопрос)
II-5.3. *a*) $h\uparrow$: коэффициент теплоотдачи зависит от скорости ветра.
b) $A\downarrow$: медведь стремится спрятать свои конечности и морду, уменьшая тем самым площадь своей поверхности.
c) ×: поглощение еды компенсирует теплопотери, но не влияет на эффективность теплопередачи – ни один из параметров не меняется.
d) $h\downarrow$: жировая прослойка служит теплоизолятором, снижая коэффициент теплоотдачи.
e) $\Delta T\downarrow$: локальная воздушная прослойка благодаря меху имеет температуру выше, чем температура окружающей среды; таким образом, при расчете нужно использовать не разность температур медведя и окружающей среды, а разность температур между телом медведя и локальной воздушной прослойкой.
(по 0.2 балла за верный ответ, **всего 1 балл**)
II-5.4. При атмосферном давлении температура плавления льда равна $T_0 = 273.15$ K. На глубине на воду давит толща воды и атмосферное давление. Тогда

$$\Delta T = \frac{\Delta p \cdot T_0 \cdot \Delta V}{\Delta H} = \frac{\rho_ж \cdot g \cdot h \cdot T_0 \cdot \left(\frac{M}{\rho_ж} - \frac{M}{\rho_{тв}}\right)}{\Delta H}$$

$$T = 273.15 + \frac{999.8 \cdot 9.81 \cdot 1642 \cdot 273.15 \cdot \left(\frac{0.018016}{999.8} - \frac{0.018016}{916.7}\right)}{6010} = 271.96 \text{ K}.$$

(**всего 2 балла**)

II-5.5. Глицерин – не электролит, поэтому $i = 1$. Тогда

$$m = -\frac{\Delta T \cdot \Delta H}{R \cdot T_0^2 \cdot M} = -\frac{-5 \cdot 6010}{8.314 \cdot 273.15^2 \cdot 0.018016} = 2.689 \text{ моль/кг}.$$

(1 балл)

Пусть раствор содержит 1 кг воды, тогда количество моль глицерина равно моляльности. Тогда массовая доля глицерина

$$w = \frac{2.689 \cdot 92.094 \cdot 100\%}{1000 + 2.689 \cdot 92.094} = 19.847\%.$$

(1 балл, **всего 2 балла**)

II-5.6. При увеличении времени адсорбции экспонента стремится к нулю. Таким образом:

$$N(t) = \frac{N_{max} \cdot k_{ads} \cdot c}{k_{ads} \cdot c + k_{des}}\left[1 - e^{-t \cdot (k_{ads} \cdot c + k_{des})}\right] \rightarrow$$

$$\rightarrow N(\infty) = \frac{N_{max} \cdot k_{ads} \cdot c}{k_{ads} \cdot c + k_{des}}[1 - 0] = \frac{N_{max} \cdot k_{ads} \cdot c}{k_{ads} \cdot c + k_{des}}$$

(1 балл)

Уравнение для зависимости $N(t)$ можно переписать с использованием $N(\infty)$:

$$N(t) = N(\infty)\left[1 - e^{-t \cdot (k_{ads} \cdot c + k_{des})}\right],$$

тогда условие полунасыщения:

$$N(\tau_{1/2}) = \frac{N(\infty)}{2} = N(\infty)\left[1 - e^{-\tau_{1/2} \cdot (k_{ads} \cdot c + k_{des})}\right].$$

(1 балл)

После преобразований получаем:

$$\frac{1}{2} = 1 - e^{-\tau_{1/2} \cdot (k_{ads} \cdot c + k_{des})} \rightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{ads} \cdot c + k_{des}}.$$

(1 балл; **всего 3 балла**)

II-5.7. Поскольку интенсивность флуоресценции пропорциональна количеству частиц, предельная интенсивность флуоресценции равна

$$I_\infty = \alpha \cdot N(\infty) = \frac{\alpha \cdot N_{max} \cdot k_{ads} \cdot c}{k_{ads} \cdot c + k_{des}},$$

где α – коэффициент пропорциональности. Таким образом, по данным об интенсивности флуоресценции можно составить систему из трех уравнений с тремя неизвестными и, решив ее, получить нужные значения.

Однако, как было показано выше, время полунасыщения $\tau_{1/2}$ зависит только от двух переменных, поэтому проще составить систему из двух уравнений по данным о $\tau_{1/2}$ и найти неизвестные константы.

Самый точный метод – линеаризация: $\ln 2 / \tau_{1/2}$ линейно зависит от концентрации c белка в растворе:

$$\frac{\ln 2}{\tau_{1/2}} = k_{ads} \cdot c + k_{des}.$$

Параметры этой зависимости можно подобрать с помощью метода наименьших квадратов: $k_{ads} = 1342.0$ л/(моль·с); $k_{des} = 5.274 \cdot 10^{-3}$ 1/с. (**всего 3 балла**)

Задача II-6 (автор Росляков С.Н.)

II-6.1. $4Fe^{3+} + 3[Fe(CN)_6]^{4-} = Fe_4[Fe(CN)_6]_3$,

$8Fe^{3+} + 6[Fe(CN)_6]^{3-} + 3H_2O_2 = 2Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 6H^+ + 3O_2$.

(по 1 баллу за уравнение; **всего 2 балла**)

II-6.2. Скорость реакции определяется второй стадией:

$$r = k_2[\mathbf{PW}][H_2O_2]_0.$$

Для получения зависимости скорости реакции от $[\mathbf{PB}]_0$, $[\mathbf{TMB}]_0$ и $[H_2O_2]_0$ надо выразить стационарную концентрацию **PW** через эти величины. Запишем уравнения материального баланса:

$$[\mathbf{PB}]_0 = [\mathbf{PB}] + [\mathbf{PW}], \quad [\mathbf{TMB}]_0 = [\mathbf{TMB}] + [\mathbf{PW}].$$

Условие квазистационарности для прусского белого (**PW**):

$$r_{\mathbf{PW}} = \frac{d\mathbf{PW}}{dt} = r_1 - r_{-1} - r_2 = 0,$$

$$k_1[\mathbf{PB}][\mathbf{TMB}] - k_{-1}[\mathbf{PW}] - k_2[\mathbf{PW}][H_2O_2]_0 = 0.$$

Отсюда $[\mathbf{PB}] = \frac{k_{-1}[\mathbf{PW}]+k_2[\mathbf{PW}][H_2O_2]_0}{k_1[\mathbf{TMB}]}$, тогда

$$[\mathbf{PB}]_0 = [\mathbf{PB}] + [\mathbf{PW}] = [\mathbf{PW}](1 + \frac{k_{-1}+k_2[H_2O_2]_0}{k_1[\mathbf{TMB}]}), \quad [\mathbf{PW}] = \frac{[\mathbf{PB}]_0}{1+\frac{k_{-1}+k_2[H_2O_2]_0}{k_1[\mathbf{TMB}]}}.$$

Таким образом, скорость реакции

$$r = k_2[\mathbf{PW}][H_2O_2]_0 = \frac{k_2[\mathbf{PB}]_0[H_2O_2]_0}{1+\frac{k_{-1}+k_2[H_2O_2]_0}{k_1[\mathbf{TMB}]}} = \frac{k_2[\mathbf{PB}]_0[H_2O_2]_0[\mathbf{TMB}]}{[\mathbf{TMB}]+\frac{k_{-1}+k_2[H_2O_2]_0}{k_1}}.$$

Чтобы получить начальную скорость реакции, полагаем $[\mathbf{TMB}] = [\mathbf{TMB}]_0$. Тогда

$$r_0 = \frac{k_2[\mathbf{PB}]_0[H_2O_2]_0[\mathbf{TMB}]_0}{[\mathbf{TMB}]_0+\frac{k_{-1}+k_2[H_2O_2]_0}{k_1}}.$$

(уравнения материального баланса по 0.5 балла, квазистационарное приближение для **PW** 1 балл, скорость реакции 1 балл; **всего 3 балла**)

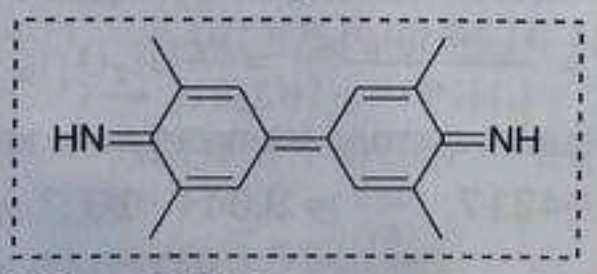
II-6.3. Уравнение, полученное в п. **II-6.2**, нелинейно относительно $[H_2O_2]_0$. Чтобы начальная скорость реакции линейно возрастала в зависимости $[H_2O_2]_0$, необходимо пренебречь множителем $k_2[H_2O_2]_0$ в знаменателе по сравнению с k_{-1}. Таким образом, необходимое допущение: $k_2[H_2O_2]_0 \ll k_{-1}$. Тогда уравнение скорости принимает вид

$$r_0 = \frac{k_2[\mathbf{PB}]_0[H_2O_2]_0[\mathbf{TMB}]_0}{[\mathbf{TMB}]_0+\frac{k_{-1}}{k_1}}, \text{ и } K_M = \frac{k_{-1}}{k_1}.$$

(верное допущение 1 балл, выражение для K_M 1 балл; **всего 2 балла**)

II-6.4. (**всего 1 балл**)

P



II-6.5. Так как стадия **PW** + H_2O_2 → **PB·P** определяет скорость, то

$$r = k_2[\mathbf{PW}][H_2O_2]_0.$$

Запишем необходимые уравнения материального баланса:

$$[\mathbf{PB}]_0 = [\mathbf{PB}] + [\mathbf{PW}] + [\mathbf{PB} \cdot \mathbf{P}], \quad [\mathbf{TMB}]_0 = [\mathbf{TMB}] + [\mathbf{PW}].$$

Для стадии **PB** + **P** ⇄ **PB·P** используем квазиравновесное приближение (по условию):

$$K_p = \frac{k_3}{k_{-3}} = \frac{[\mathbf{PW}][\mathbf{P}]}{[\mathbf{PB}\cdot\mathbf{P}]}.$$

Для частиц **PW** справедлива квазистационарность концентрации (по условию):

$$r_{\mathbf{PW}} = \frac{d\mathbf{PW}}{dt} = r_1 - r_{-1} - r_2 = 0.$$

$$k_1[\mathbf{PB}][\mathbf{TMB}] - k_{-1}[\mathbf{PW}] - k_2[\mathbf{PW}][H_2O_2]_0 = 0.$$

Комбинируя записанные уравнения, получим:

$$[\mathbf{PB}]_0 = \frac{k_{-1}[\mathbf{PW}]+k_2[\mathbf{PW}][H_2O_2]_0}{k_1[\mathbf{TMB}]} + [\mathbf{PW}] + \frac{[\mathbf{PW}][P]}{K_p}, \qquad [\mathbf{PW}] = \frac{[\mathbf{PB}]_0}{1+\frac{k_{-1}+k_2[H_2O_2]_0}{k_1[\mathbf{TMB}]}+\frac{[P]}{K_p}}.$$

Тогда $r = k_2[\mathbf{PW}][H_2O_2]_0 = \frac{k_2[H_2O_2]_0[\mathbf{PB}]_0}{1+\frac{k_{-1}+k_2[H_2O_2]_0}{k_1[\mathbf{TMB}]}+\frac{[P]}{K_p}} = \frac{k_2[H_2O_2]_0[\mathbf{PB}]_0[\mathbf{TMB}]}{[\mathbf{TMB}]+\frac{k_{-1}+k_2[H_2O_2]_0}{k_1}+\frac{[P]}{K_p}[\mathbf{TMB}]}$.

$$r = \frac{k_2[H_2O_2]_0[\mathbf{PB}]_0[\mathbf{TMB}]}{\frac{k_{-1}+k_2[H_2O_2]_0}{k_1}+[\mathbf{TMB}]\left(1+\frac{[P]}{K_p}\right)}, \quad r_{max} = k_2[H_2O_2]_0[\mathbf{PB}]_0, \quad K_M = \frac{k_{-1}+k_2[H_2O_2]_0}{k_1}.$$

(выражения для r_{max} и K_M по 1.5 балла, **всего 3 балла**)

II-6.6. Так как мы исследуем начальную скорость реакции, то членом $[\mathbf{P}]/K_p$ можно пренебречь. Тогда зависимость начальной скорости реакции от начальной концентрации субстрата принимает вид

$$r_0 = \frac{k_2[H_2O_2]_0[\mathbf{PB}]_0[\mathbf{TMB}]_0}{\frac{k_{-1}+k_2[H_2O_2]_0}{k_1}+[\mathbf{TMB}]_0}$$

Преобразуем уравнение в двойные обратные координаты (Лайнувера–Берка):

$$\frac{1}{r_0} = \frac{\frac{k_{-1}+k_2[H_2O_2]_0}{k_1}}{k_2[H_2O_2]_0[\mathbf{PB}]_0}\cdot\frac{1}{[\mathbf{TMB}]_0}+\frac{1}{k_2[H_2O_2]_0[\mathbf{PB}]_0}, \quad \frac{1}{r_0} = \frac{K_{M,i}}{k_2[H_2O_2]_0[\mathbf{PB}]_0}\cdot\frac{1}{[\mathbf{TMB}]_0}+\frac{1}{k_2[H_2O_2]_0[\mathbf{PB}]_0},$$

где $K_{M,i} = \frac{k_{-1}+k_2[H_2O_2]_0}{k_1}$.

Используя линейную регрессию в методе наименьших квадратов, получаем:

	$\frac{K_{M,i}}{k_2[H_2O_2]_0[\mathbf{PB}]_0}$, c^{-1}	$\frac{1}{k_2[H_2O_2]_0[\mathbf{PB}]_0}$, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	k_2, л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$	$K_{M,i}$, моль·л$^{-1}$
$[H_2O_2]_0$ = 0.5 мМ	0.3821	13019	$2.954\cdot10^9$	$2.935\cdot10^{-5}$
$[H_2O_2]_0$ = 2 мМ	0.3011	3271	$2.940\cdot10^9$	$9.205\cdot10^{-5}$
$[H_2O_2]_0$ = 5 мМ	0.2852	1302	$2.954\cdot10^9$	$2.190\cdot10^{-4}$

Значение k_2 можно найти как среднее арифметическое:

$$k_2 = \frac{2.954+2.940+2.954}{3}\cdot10^9 = 2.949\cdot10^9 \text{ л·моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}.$$

Константа Михаэлиса $K_{M,i}$ является линейной функцией от концентрации $[H_2O_2]_0$:

$$K_{M,i} = \frac{k_{-1}+k_2[H_2O_2]_0}{k_1} = \frac{k_2}{k_1}[H_2O_2]_0 + \frac{k_{-1}}{k_1}.$$

Используя линейную регрессию в методе наименьших квадратов, получаем:

$$\frac{k_2}{k_1} = 0.04217, \quad \frac{k_{-1}}{k_1} = 8.044\cdot10^{-6} \text{ моль·л}^{-1}.$$

Так как $k_2 = 2.949\cdot10^9$ л·моль$^{-1}$·с$^{-1}$, то $k_1 = \frac{k_2}{0.04217} = \frac{2.949\cdot10^9}{0.04217} = 6.993$ моль$^{-1}$·с$^{-1}$, откуда $k_{-1} = k_1\cdot8.044\cdot10^{-6} = 6.993\cdot10^{10}\cdot8.044\cdot10^{-6} = 5.625\cdot10^5$ с$^{-1}$. Таким образом, $\frac{k_2}{k_2^{nat}} = \frac{2.949\cdot10^9}{2\cdot10^7} \approx 147$. k_2 больше чем k_2^{nat} в 147 раз, что еще раз доказывает необходимость исследований в области наноферментов.

(значения k_2, k_1, k_{-1} по 1 баллу, отношение k_2/k_{nat} 1 балл, **всего 4 балла**)

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача II-7 (автор Хвалюк В.Н.)

II-7.1. Начнем с вещества **D**. Подавляющее большинство солей содержит атомы металла. Можно допустить, что добавление раствора аммиака приводит к осаждению гидроксида металла, а его прокаливание приводит к соответствующему оксиду Me_2O_x (x – степень окисления металла).

$$0.5293 = \frac{2 \cdot M(\text{Me})}{2 \cdot M(Me) + 16.00 \cdot x}$$

Решив, получим $M(\text{Me}) = 8.996 \cdot x$. При $x = 3$ получим $M(\text{Me}) = 26.99$ г/моль и металл – Al. **D** – Al_2O_3.

На фазовой диаграмме указана температура плавления простого вещества **S3** – между 110 и 120°C. Из *p*-элементов такую температуру плавления имеют лишь иод I_2 и сера S_8.

Пусть **X** – Al, а **Y** – S (по условию **X** и **Y** в одном периоде), тогда **Z** должен быть элементом 16 группы (O, Se, Te, Po), поскольку по условию **Y** и **Z** должны быть в одной группе. При этом **Y** должен входить в состав бинарных веществ **S1** и **S2**, последнее из которых должно быть хорошо растворимо в воде и иметь кристаллогидрат **E**. Но ни для бинарного соединения алюминия ($Al_a\mathbf{Z}_b$), ни для бинарного соединения серы ($S_c\mathbf{Z}_d$) с указанными элементами подобрать реально существующее вещество не представляется возможным. Это говорит о том, что **S3** не может быть S_8. Примем, что **S3** – это I_2 (**Z** – иод). Тогда **Y** должен быть Cl (в одном периоде с **X** (Al) и в одной группе с **Y** (I)).

Тогда **S2** – $AlCl_3$. С учетом соотношения мольных долей **Y** вещество **S1** – ICl.

Так как **C** образуется из **S1** и **S2**, взятых в соотношении 1:1, то это соль состава $ICl \cdot AlCl_3$ или $[I]^+[AlCl_4]^-$.

Из фазовой диаграммы следует, что одно соединение образуется при мольных долях **C** и **S3**, равных по 50%, то есть его состав $I_2 \cdot IAlCl_4$, или $[I_3]^+[AlCl_4]^-$. Второе соединение образуется при мольной доле **S3** равной 66.7% (2/3), тогда его состав $2I_2 \cdot IAlCl_4$ или $[I_5]^+[AlCl_4]^-$.

По массовой доле воды в $AlCl_3 \cdot xH_2O$ можно определить, что $x = 6$.

A – $[I_3]^+[AlCl_4]^-$, **B** – $[I_5]^+[AlCl_4]^-$, **C** – $I^+[AlCl_4]^-$, **D** – Al_2O_3, **E** – $AlCl_3 \cdot 6H_2O$.

(за **A**–**E**, **S1**–**S3**, **X**, **Y**, **Z** по 0.5 балла; **всего 5.5 баллов**)

II-7.2.

$ICl + AlCl_3 \rightarrow I[AlCl_4]$

$I_2 + I[AlCl_4] \rightarrow I_3[AlCl_4]$

$2I_2 + I[AlCl_4] \rightarrow I_5[AlCl_4]$

$6I[AlCl_4] + 30NH_3 \cdot H_2O \rightarrow 6Al(OH)_3 + 5NH_4I + NH_4IO_3 + 24NH_4Cl + 9H_2O$

$3I_3[AlCl_4] + 21NH_3 \cdot H_2O \rightarrow 3Al(OH)_3 + 7NH_4I + 2NH_4IO_3 + 12NH_4Cl + 6H_2O$

$I_5[AlCl_4] + 9NH_3 \cdot H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 4NH_4I + NH_4IO_3 + 4NH_4Cl + 3H_2O$

$2Al(OH)_3 \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2O$

(за каждую реакцию по 0.5 балла, **всего 3.5 балла**)

II-7.3. Получить безводный $AlCl_3$ простым нагреванием $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ не получится, поскольку при этом происходит разложение гидрата с выделением HCl и образованием основных солей или оксида алюминия (в зависимости от температуры нагревания).

$AlCl_3 \cdot 6H_2O \rightarrow AlOCl + 2HCl + 5H_2O$;

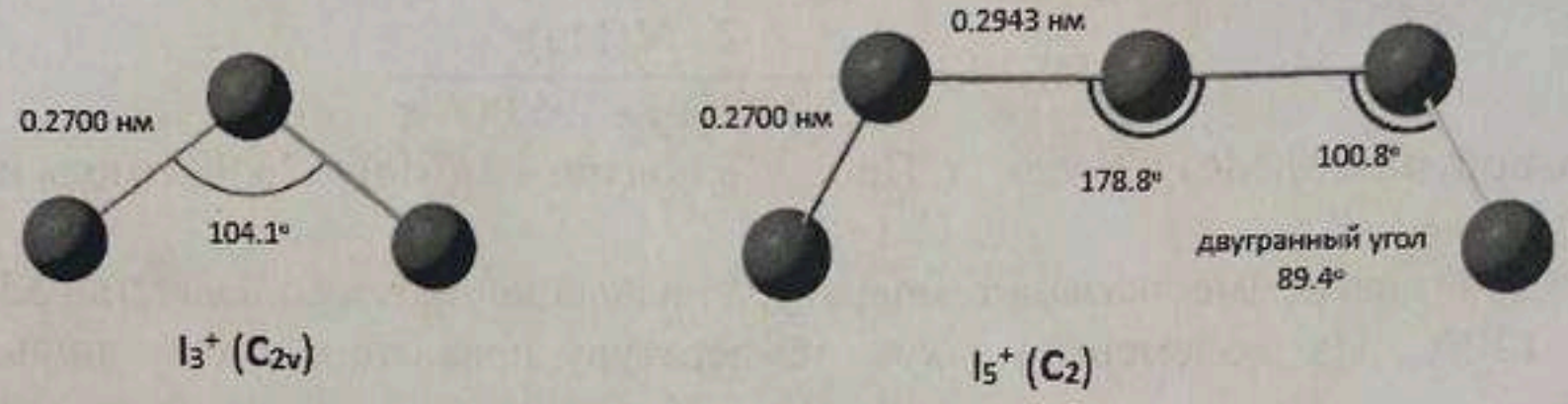
$2AlCl_3 \cdot 6H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 6HCl + 9H_2O$.

Нагревание даже в токе сухого HCl не позволит получить чистый безводный $AlCl_3$. Для обезвоживания можно использовать $SOCl_2$:

$$AlCl_3 \cdot 6H_2O + 6SOCl_2 \rightarrow AlCl_3 + 6SO_2\uparrow + 12HCl\uparrow.$$

(1 балл за реакцию; **всего 1 балл**)

II-7.4. I_3^+ имеет угловое строение, I_5^+ имеет более сложное строение (ниже представлены результаты расчетов структур катионов):



I_3^+ (C_{2v}) I_5^+ (C_2)

(по 0.5 балла за структуру; **всего 1 балл**)

II-7.5.
$$2I_n[AlCl_4] + H_2SO_4 + 2KI \rightarrow 2AlCl_3 + (n+1)I_2 + 2HCl + K_2SO_4;$$
$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6.$$

(по 0.5 балла за реакцию; **всего 1 балл**)

II-7.6. Раствор KI добавляют для восстановления IO_3^-, образовавшегося после диспропорционирования I_n^+ до I_2, а также для растворения выделившегося иода:

$$IO_3^- + 5I^- + 6H^+ \rightarrow 3I_2 + 3H_2O;$$
$$I_2 + I^- \rightarrow I_3^-.$$

(по 0.5 балла за реакцию; **всего 1 балл**)

II-7.7. На титрование аликвоты израсходовали $13.23 \cdot 10^{-3} \cdot 0.1234 = 1.633 \cdot 10^{-3}$ моль $Na_2S_2O_3$, что соответствует $1.633 \cdot 10^{-3} / 2 = 8.165 \cdot 10^{-4}$ моль I_2. С учетом объема аликвоты в исходной навеске анализируемого вещества содержалось $10 \cdot (8.165 \cdot 10^{-4}) = 8.163 \cdot 10^{-3}$ моль I_2, что соответствует $2 \cdot 8.165 \cdot 10^{-3} / (n+1)$ моль анализируемого вещества.

$$M(I_n[AlCl_4]) = (126.9n + 168.8) \text{ г/моль.}$$
$$2.1858 = (126.9n + 168.8) \cdot 2 \cdot 8.165 \cdot 10^{-3} / (n+1)$$

Решая уравнение, получим $n = 5$, анализируемое вещество – $I_5[AlCl_4]$.

(расчеты 0.5 балла, формула 0.5 балла; **всего 1 балл)**

II-7.8. Из-за того, что соединения I^+ неустойчивы, коммерческий реактив ICl практически всегда содержит нежелательную примесь ICl_3 (**F**), от которой следует избавиться перед синтезом. Она образуется в результате диспропорционирования иода I^+ на I^0 и I^{+3}:

$$3ICl \rightarrow I_2 + ICl_3.$$

(**всего 0.5 балла**)

II-7.9. Самым устойчивым оксидом иода (**Z**) является I_2O_5 (**G**). Был осуществлен синтез **B**, в котором вместо ICl использовали I_2O_5:

$$3I_2O_5 + 72I_2 + 40AlCl_3 \rightarrow 30I_5[AlCl_4] + 5Al_2O_3.$$

(**всего 0.5 балла**)

Задача II-8 (авторы Шварцман В.Е., Лиханов М.С.)

II-8.1. Среди приведенных амбидентатными являются лиганды NO_2^- и OCN^-. (каждый верный лиганд по 0.5 балла, за ошибочный –0.5 балла; **всего 1 балл**, но не меньше 0)

II-8.2. Состав определим по числу атомов каждого типа в элементарной ячейке. $Fe_{белые}$: $12 \cdot 1/4 = 3$, $Fe_{черные}$: $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$, CN^-: $2 \cdot 12 \cdot 1/4 + 4 \cdot 6 \cdot 1/2 = 18$, H_2O: $6 \cdot 1 = 6$. Поскольку общий отрицательный заряд равен −18, то обозначив заряд $Fe_{белые}$ и $Fe_{черные}$ за x и y, соответственно, получим, $3x + 4y = 18$, $x + y = 5$. Тогда $x = +2$, $y = +3$, т.е. $Fe_{белые} - Fe^{2+}$, $Fe_{черные} - Fe^{3+}$.

Таким образом, брутто-формула БЛ: $Fe^{3+}_4[Fe^{2+}(CN)_6]_3 \cdot 6H_2O$.

Поскольку азот в CN^- более жесткий, чем углерод, то лиганд будет координироваться азотом к более жесткому катиону Fe^{3+}, а углерод к Fe^{2+}.

(расчет числа атомов Fe каждого вида и групп CN и H_2O по 0.2 балла, определение расположения атомов Fe, C и N по 0.25 балла; **всего 2 балла**)

II-8.3. В амбидентатном лиганде **CAB**$^-$ содержание третьего атома $100 - 55.2 - 24.1 = 20.7$ мас.%. Скорее всего, самым легким из трех атомов будет углерод. Учитывая, что соотношение атомов в лиганде 1:1:1, а содержание C 20.7%, получим $20.7 / 12.01 = 24.1 / A_r$ и $A_r = 13.98$. Тогда один из донорных атомов – N. Для второго донорного атома $20.7 / 12.01 = 55.2 / A_r$, атомная масса $A_r = 32.03$. Таким образом, второй донорный атом – S.

Так как по Пирсону жесткая кислота преимущественно связывается с жестким основанием, то донорный атом **A** – N, и лиганд NCS^-, а так как мягкая кислота связывается с мягким основанием, то донорный атом **B** – S и лиганд SCN^-.

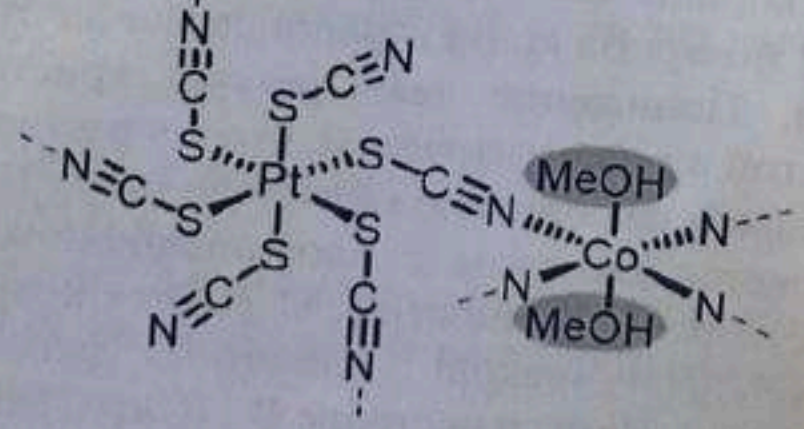
(расчет состава лиганда 1 балл, **A** и **B** по 0.25 балла; **всего 1.5 балла**)

II-8.4. При смешении $K_2[Pt(\mathbf{L})_6]$ с $Co(NO_3)_2$ протекает обменная реакция:

$$K_2[Pt(\mathbf{L})_6] + Co(NO_3)_2 \rightarrow Co[Pt(\mathbf{L})_6] + 2KNO_3.$$

Тогда, **P1** – $Co[Pt(\mathbf{L})_6]$; поскольку координация лигандов соответствует правилу Пирсона, то в структуре реализуется мостиковая связь ···Co–NCS–Pt···.

$M(\mathbf{P1}) = 602.51$ г/моль, тогда $M(\mathbf{P2}) = 602.51 \cdot 1.1064 = 666.62$ г/моль. Разница в молярных массах двух ГМКП составляет 64.1 г/моль, что соответствует двум молярным массам метанола. Таким образом, в ходе реакции происходит встраивание двух сольватных молекул CH_3OH. Поскольку в окружении кобальта есть два коротких и четыре длинных расстояния, логично предположить, что молекулы метанола находятся в транс-положении в октаэдре $\{Co(CH_3OH)_2(NCS)_4\}$. Окружение платины остается неизменным, тогда можно предположить следующее схематическое окружение платины и кобальта в структуре **P2**.



P2 – $Co(CH_3OH)_2[Pt(\mathbf{L})_6]$.

(состав **P1** 0.5 балла, расчет и определение состава **P2** 2 балла, строение **P2** 1 балл, **всего 3.5 балла**)

II-8.5. Так как гибридизация углерода во всех случаях *sp*, а валентность 4, то структурные формулы фрагментов: **M**–N=C=S; **M**–S–C≡N; **M**–N≡C–S–**M** или **M**–N=C=S–**M**.

(за каждую формулу по 0.5 балла; **всего 1.5 балла**)

II-8.6. Волновое число $\tilde{\upsilon}$ в ИК спектре связано с силовой константой связи (k): $\tilde{\upsilon} = \frac{\sqrt{k/\mu}}{2\pi c}$,

$\mu = m_A \cdot m_C / (m_A + m_C) = 14.01 \cdot 12.01 \cdot 1.6605 \cdot 10^{-27} / (14.01 + 12.01) = 1.074 \cdot 10^{-26}$ кг.

Тогда общей формула для расчета интервалов $\tilde{\upsilon}_{N-C}$:

$$\tilde{\upsilon} = (k / 1.074 \cdot 10^{-26})^{1/2} / (2 \cdot 3.14 \cdot 2.9979 \cdot 10^{8}) = 5125 \cdot (k^{1/2}).$$

Интервал $\tilde{\upsilon}$ для NCS^- от $5125 \cdot (1.61 \cdot 10^3)^{1/2} = 205639$ м$^{-1}$ (2056 см$^{-1}$) до $5125 \cdot (1.66 \cdot 10^3)^{1/2} = 208808$ м$^{-1}$ (2088 см$^{-1}$).

Интервал $\tilde{\upsilon}$ для SCN^- от $5125 \cdot (1.67 \cdot 10^3)^{1/2} = 209436$ м$^{-1}$ (2094 см$^{-1}$) до $5125 \cdot (1.75 \cdot 10^3)^{1/2} = 214394$ м$^{-1}$ (2144 см$^{-1}$).

(каждый интервал $\tilde{\upsilon}$ по 0.5 балла, **всего 1 балл**)

II-8.7. С учетом количества (моль) веществ в реакции $\mathbf{M}(ClO_4)_2 \cdot nH_2O + m NH_4SCN$ получаем формулу для вычисления молярной массы металла:

$$3.705m / (M(\mathbf{M}) + 198.90 + 18.016n) = 1.522 / 76.122,$$

тогда $M(\mathbf{M}) = 185.30m - 198.90 - 18.016n$.

Так как $m > 1$, то при $m = 2$ $M(\mathbf{M}) = 171.70 - 18.016n$, а при $n = 6$ $M(\mathbf{M}) = 63.60$ г/моль.

Таким образом, неизвестный металл – Cu, а перхлорат – $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

(расчет и определение **M** 0.5 балла, определение формулы соли 0.5 балла; **всего 1 балл**)

II-8.8. Согласно закону Рауля, понижение температуры кристаллизации описывается уравнением: $\Delta t_1 = (m_X \cdot K \cdot 1000) / (M(\mathbf{X}) \cdot m_{EtOH})$;

$M(\mathbf{X}) = (m_X \cdot K \cdot 1000) / (\Delta t_1 \cdot m_{EtOH}) = 0.214 \cdot 1.99 \cdot 1000 / (0.199 \cdot 5) = 428$ г/моль.

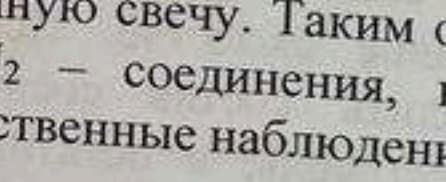
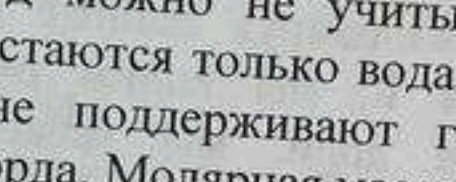
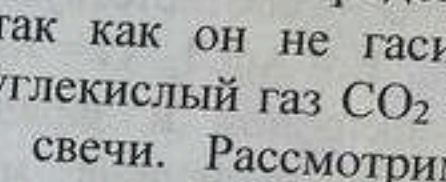
Если формула неэлектролита **X** – $[Cu_a\mathbf{Q}_b(SCN)_c]$, то $63.55a / 428 = 0.1485$ (при $a = 1$), тогда $(4 \cdot 14.01b + 14.01c) / 428 = 0.1964$, $4b + c = 6$, $b = 1$, $c = 2$.

X – $[Cu\{(C_5NH_4)_3N\}(CNS)_2]$.

Так как величина понижения температуры кристаллизации Δt у **X**, **Y**, **E** одинакова, то они имеют одинаковую формулу $[Cu\{(C_5NH_4)_3N\}(CNS)_2]$ и являются связевыми изомерами. С учетом полос поглощения в ИК спектрах, из которых 2080 см$^{-1}$ и 2070 см$^{-1}$ указывают на координацию атомом N, а 2122 см$^{-1}$ и 2128 см$^{-1}$ атомом S, формулы соединений: **X** – $[Cu\{(C_5NH_4)_3N\}(NCS)(SCN)]$; **Y** – $[Cu\{(C_5NH_4)_3N\}(SCN)_2]$; **E** – $[Cu\{(C_5NH_4)_3N\}(NCS)_2]$.

В отличие от неэлектролитов $[Cu\{(C_5NH_4)_3N\}(NCS)(SCN)]$, $[Cu\{(C_5NH_4)_3N\}(SCN)_2]$, $[Cu\{(C_5NH_4)_3N\}(NCS)_2]$, коричневый раствор **D** имеет электропроводность почти как у раствора $ZnSO_4$ такой же молярной концентрации, а значит это бинарный электролит с двухзарядными ионами. Понижение температуры кристаллизации $\Delta t_2 = 0.179$°C, которое у электролита с той же концентрацией, что и у растворов **X**, **Y**, **E**, должно быть выше, чем 0.199°C, указывает на большую молярную массу **D**, чем у **X**, **Y**, **E**. Последнее возможно, если **D** является димером с координационным катионом и анионом, диссоциирующим в растворе не полностью. С учетом координационного числа 4 и бидентатности $(C_5NH_4)_3N$ такой димер должен иметь формулу $[Cu\{(C_5NH_4)_3N\}_2][Cu(SCN)_4]$. Ионы в растворе **D** : $[Cu\{(C_5NH_4)_3N\}_2]^{2+}$ и $[Cu(SCN)_4]^{2-}$.

Структурные формулы фрагментов:

X $[Cu\{(C_5NH_4)_3N\}(NCS)(SCN)]$	**Y** $[Cu\{(C_5NH_4)_3N\}(SCN)_2]$	**E** $[Cu\{(C_5NH_4)_3N\}(NCS)_2]$
		

(расчет формулы **X** 0.5 балла, определение формул **Y**, **E** и обоих ионов в растворе **D** по 0.5 балла, структурные формулы **X**, **Y**, **E** по 0.5 балла; **всего 3.5 балла**)

Задача II-9 (автор Илиевски Ф.З.)

II-9.1. Проанализируем наблюдения Резерфорда. Поскольку Резерфорд работал с газовой смесью и изучал химические свойства воздуха, скорее всего, он имел дело с одним из газообразных веществ, содержащихся в воздухе – азотом, кислородом, углекислым газом, водой. Кислород можно не учитывать, так как он не гасит зажженную свечу. Таким образом, остаются только вода H_2O, углекислый газ CO_2 и азот N_2 – соединения, которые не поддерживают горение свечи. Рассмотрим количественные наблюдения Резерфорда. Молярная масса газа находится в диапазоне:

$$M(\text{воздух}) \cdot \frac{15.5}{9} < M(\mathbf{A}) < M(\text{воздух}) \cdot \frac{16}{9}$$

$$27.5 \cdot \frac{15.5}{9} < M(\mathbf{A}) < 27.5 \cdot \frac{16}{9}$$

$$47.36 < M(\mathbf{A}) < 48.89$$

Раз полученный результат примерно в 1.7 раза превышает истинное значение, оно находится в диапазоне:

$$\frac{47.36}{1.7} < M(\mathbf{A}) < \frac{48.89}{1.7}$$

$$27.86 < M(\mathbf{A}) < 28.76$$

Таким образом, **A** = N_2, **X** = N.

(0.5 балла за расчет молярной массы по данным Резерфорда, по 0.25 балла за **A** и **X**; **всего 1 балл**).

II-9.2. Изменение цвета раствора с лакмусом на красный обусловлено кислой реакцией среды. Образование азотсодержащих соединений, придающих раствору кислую реакцию, под действием электрического разряда происходит следующим образом:

$$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO \quad (1)$$

В присутствии кислорода в сосуде оксид азота окисляется дальше:

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \quad (2)$$

Изменение цвета лакмуса:

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO, \text{ или}$$

$$2NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_3 + HNO_2 \quad (3)$$

В этих условиях образование угольной кислоты не является приемлемым объяснением, поскольку газовая смесь уже контактирует с раствором лакмуса, а также CO_2 имеет низкую растворимость в воде.

Реакция с любым щелочным раствором приводит к диспропорционированию диоксида азота:

$2NO_2 + 2OH^- \rightarrow NO_2^- + NO_3^- + H_2O$, или
$4NO_2 + 2Ca(OH)_2 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + Ca(NO_2)_2 + 2H_2O$ (4)

Реакция с известковой водой с образованием осадка могла бы быть обусловлена только присутствием CO_2 в воздухе: $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$.

(по 0.25 балла за каждую реакцию 1–4; **всего 1 балл**)

II-9.3. Используя данные, приведенные в таблице, идентифицировать вещества можно по-разному. Ход мыслей автора следующий.

Начнем с анализа соединений от **B** до **G**.

Для **B** указаны два расстояния между атомами N, поэтому частица содержит хотя бы три атома азота. Общее число валентных электронов и заряд частицы, содержащей азот, также подтверждают идею о трех атомах азота в частице. Определим состав по массовой доле азота (x – число атомов N в молекуле): $M(\mathbf{B}) = x \cdot 14.01 / w(\mathrm{N}) = 49.98x$. При $x = 3$, $M(\mathbf{B}) = 149.95$ г/моль, а остаток после вычитания массы трех атомов N составляет 107.92 г/моль, что соответствует Ag, следовательно, **B** — это AgN_3.

Поскольку соединения **E** и **G** не содержат азота, можно заключить, что они являются солями соответствующих галогенидов, содержащих тот же металл, что и в соединении **B**: **E** = AgCl, **G** = AgBr. Анализируя данные о длинах связей, числе валентных электронов и заряде **C** и **F**, мы видим очень большое сходство. Используя предоставленные массовые доли, мы можем определить состав соединений. $M(\mathbf{C}) = x \cdot 14.01 / 0.5424 = 25.83x$. При $x = 3$, $M(\mathbf{C}) = 77.49$ г/моль, а остаток после вычитания массы трех атомов N составляет 35.46 г/моль, что соответствует Cl, следовательно, **C** – это ClN_3. Аналогичные расчеты дают **F** = BrN_3.

Соединение **D** не заряжено, не имеет коротких связей между атомами азота, и, исходя из числа валентных электронов, можно предположить, что оно содержит только один атом азота. Используя массовую долю, можно определить состав **D**: $M(\mathbf{D}) = x \cdot 14.01 / 0.2832 = 49.47x$. При $x = 1$, $M(\mathbf{D}) = 49.47$ г/моль, а остаток после вычитания массы одного атома N составляет 35.46 г/моль, что соответствует Cl, следовательно, **D** — это ClN.

Аллотропная модификация азота **X1** состоит из незаряженных частиц, и есть 3 различных расстояния N–N. Состав этой частицы можно определить по числу валентных электронов; **X1** = N_6.

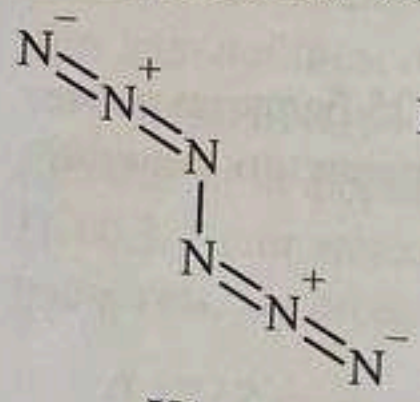
Расстояния N–N в **H** очень близки к расстояниям в **B**, и частица, содержащая N, имеет такое же число валентных электронов и заряд. Формулу для **H** можно найти по аналогии: $M(\mathbf{H}) = x \cdot 14.01 / 0.6464 = 21.67x$. При $x = 3$, $M(\mathbf{H}) = 65.02$ г/моль, а остаток после вычитания массы трех атомов N составляет 22.99 г/моль, что соответствует Na, следовательно, **H** = NaN_3.

I = NaN_5, что подтверждается расчетами: $M(\mathbf{I}) = x \cdot 14.01 / 0.7529 = 18.61x$. При $x = 5$, $M(\mathbf{I}) = 93.04$ г/моль, а остаток после вычитания массы пяти атомов N составляет 22.99 г/моль, что соответствует Na. Частица, содержащая N, имеет заряд −1 и содержит 5 атомов N, между которыми одинаковое расстояние. Соединения **I**, **J** и **K** образуются в результате реакции NaN_3 с N_2. Число валентных электронов в **I** и равные длины связей предполагают циклическую структуру с делокализованными электронами. Учитывая общее число валентных электронов и заряд, мы можем присвоить **J** = Na_2N_5. Также получаем, что **K** = NaN_7; однако, исходя из значений длин связей и зарядов, правильная формула для **K** — $NaN_5 \cdot N_2$.

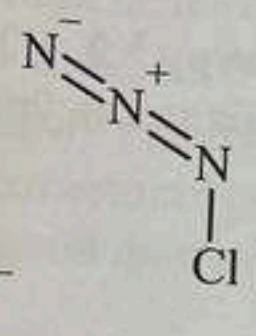
При сравнении **H** и **L** можно увидеть идентичность длин связей N–N, значений заряда и числа валентных электронов, что позволяет предположить идентичность

азотсодержащих частиц. Расчеты, основанные на массовой доле, приводят к **L** = KN_3. Исходя из массовой доли N в **N**, общего заряда и равных длин связей, можно предположить циклическую структуру с делокализованными электронами **N** = K_2N_6, тогда как **M** = $K_3(N_2)_4$. Состав соединений подтверждается соотношением N_2, образовавшегося при термическом разложении.
B = AgN_3, **C** = ClN_3, **D** = ClN, **E** = AgCl, **F** = BrN_3, **G** = AgBr, **H** = NaN_3, **I** = NaN_5, **J** = Na_2N_5, **K** = $NaN_5(N_2)$, **L** = KN_3, **M** = $K_3(N_2)_4$, **N** = K_2N_6, **X1** = N_6.
(расчеты и обоснование 1.5 балла, по 0.5 балла за **K** и **M**, по 0.25 балла за 12 соединений; **всего 5.5 баллов**).

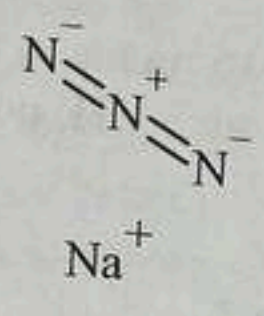
II-9.4. На основе значений длин связей N–N, зарядов и общего числа валентных электронов в N-содержащих частицах, структуры соединений следующие:



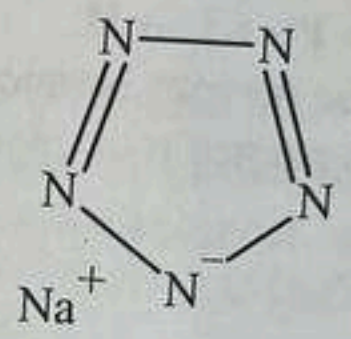
X1



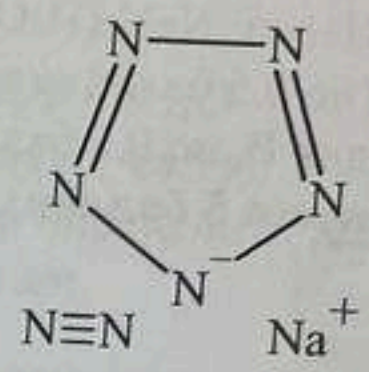
C



H



I



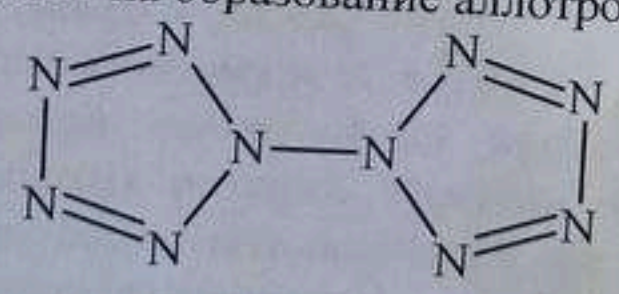
K

(по 0.5 балла за каждую структуру; **всего 2.5 балла**)

II-9.5. Поскольку значения заряда и длины связей N–N совпадают со значениями для соединений с циклическими полиазотными анионами, упомянутыми выше, можно предположить присутствие N_5^- в **O**. Заряд катиона, скорее всего, равен +1. Тогда необходимо определить нейтральный лиганд и катион в комплексе. В комплексе соотношение нейтрального лиганда к катиону такое же, как и к частице N_5^-, т.е. 3:1. Молекулярная масса **O** составляет $(5 \cdot 14.01) / 0.4749 = 147.50$ г/моль. Мы можем заполнить следующую таблицу, чтобы определить катион и нейтральный лиганд:

M(катион) (г/моль)	$M(\text{лиганд}) = \frac{147.50 - M(\text{катион}) - M(N_5)}{3}$ (г/моль)
Li 6.94	23.50
Na 22.99	18.15
K 39.10	12.78
Rb 85.47	–
Cs 132.91	–

Для Na, M(лиганд) = 18.15 г/моль, что соответствует воде H_2O. Таким образом, **O** = $Na(N_5)(H_2O)_3$ = $[Na(N_5)(H_2O)_2]\cdot H_2O$.
В ходе электролиза **O** можно ожидать окисления N_5^-. Анализ длины связей и числа валентных электронов указывает на образование аллотропной модификации **X2** = N_{10}.



X2

P является промежуточным продуктов термического разложения **O**:

$$Na(N_5)(H_2O)_3 \rightarrow \mathbf{P} \rightarrow \ldots \rightarrow \ldots$$

Пусть z – начальное количество **O**, а y – потеря массы на первом этапе. Тогда $m(\mathbf{O}) = 147z$ (г), $m(\mathbf{P}) = 1.99 = 147z - y$. Для продуктов разложения на последующих стадиях: $1.99 = 1.43 + 2y$, $1.43 = 1 + 1.555y$. Используя любое из двух уравнений, получаем $y = 0.28$; тогда $z = 0.0154$ моль. $M(\mathbf{P}) = 1.99 / 0.0154 = 129.2$ г/моль, $\mathbf{P} = Na(N_5)(H_2O)_2$. На первой стадии происходит потеря одной молекулы воды. Исходя из соотношения потерь масс на различных стадиях, можно заключить, что оставшиеся две молекулы воды уходят на второй стадии, а на третьей выделяется молекула азота:

$$[NaN_5(H_2O)_2]\cdot H_2O \rightarrow [NaN_5(H_2O)_2] + H_2O$$
$$[NaN_5(H_2O)_2] \rightarrow NaN_5 + 2H_2O$$
$$NaN_5 \rightarrow NaN_3 + N_2$$

Итого: $NaN_5(H_2O)_3 \rightarrow \mathbf{P} \rightarrow \mathbf{I} \rightarrow \mathbf{H}$

(по 0.5 балла за каждое из трех веществ, 0.5 балла за структуру **X2**, 1.25 балла за расчет для **P**, по 0.5 балла за расчет и определение **I** и **H**, по 0.25 балла за уравнения реакций; **всего 5 баллов**).

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача II-10 (автор Швед А.М.)

II-10.1. Под описание подходит катион аммония NH_4^+ (**X1**). При добавлении щелочи к солям аммония происходит выделение газообразного аммиака:

$$NH_4NO_3 + NaOH \rightarrow NH_3\uparrow + NaNO_3 + H_2O$$

При попадании на влажную лакмусовую бумажку аммиак диссоциирует с образованием гидроксид-ионов, создающих щелочную среду, что меняет окраску индикатора на синий:

$$NH_3\uparrow + H_2O \rightleftarrows NH_4^+ + OH^-$$

(**всего 0.5 балла**)

II-10.2. Формальдегид связывает ионы аммония в уротропин, чтобы они не мешали при дальнейшем определении катиона **X2**:

$$4NH_4NO_3 + 6HCHO + 4Na_2CO_3 \rightarrow (CH_2)_6N_4 + 4NaHCO_3 + 4NaNO_3 + 6H_2O$$

(0.5 балла за формулу уротропина, 0.5 балла за уравнение реакции; **всего 1 балл**)

II-10.3. Если качественная реакция с $Na_3[Co(NO_2)_6]$ не знакома, можно определить **X2** расчетом. Возможной формулой **A** является $(\mathbf{X2})_3[Co(NO_2)_6]_n \cdot H_2O$. Тогда:

$$0.1722 = \frac{A_r(\mathbf{X2}) \cdot 3}{A_r(\mathbf{X2}) \cdot 3 + (58.93 + 14.01 \cdot 6 + 16.00 \cdot 12) \cdot n + 1.008 \cdot 2 + 16.00}$$

$$0.1722 = \frac{A_r(\mathbf{X2}) \cdot 3}{A_r(\mathbf{X2}) \cdot 3 + 334.99 \cdot n + 18.016}$$

$$A_r(\mathbf{X2}) \cdot 3 + 334.99 \cdot n + 18.016 = A_r(\mathbf{X2}) \cdot 17.422$$

$$A_r(\mathbf{X2}) = 23.196 \cdot n + 1.249$$

n	1	2	3	4
A_r(**X2**)	24.45	47.64	70.84	94.03
X2	Mg^{+}?	Ti^{2+}?	–	–

Никакой из полученных вариантов не выглядит правдоподобно. Тогда возможно при реакции катионов **X2** с $Na_3[Co(NO_2)_6]$ происходит осаждение смешанной соли, причем **X2** тогда скорее всего однозарядный, т.е. формула **A** – либо $Na_2(\mathbf{X2})[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$, либо $Na(\mathbf{X2})_2[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$. В первом варианте:

$$0.1722 = \frac{A_r(\mathbf{X2})}{22.99 \cdot 2 + A_r(\mathbf{X2}) + 334.99 + 18.016}$$

$$A_r(\mathbf{X2}) = 82.99$$

Элементов с такой атомной массой нет. Для второго варианта:

$$0.1722 = \frac{A_r(\mathbf{X2}) \cdot 2}{22.99 + A_r(\mathbf{X2}) \cdot 2 + 334.99 + 18.016}$$

$$A_r(\mathbf{X2}) = 39.10$$

Этой атомной массе соответствует калий, который отлично подходит под условие. Таким образом, **X2** – K^+, **A** – $NaK_2[Co(NO_2)_6] \cdot H_2O$.

(0.5 балла за катион **X2**, 2 балла за формулу **A**; **всего 2.5 балла**)

II-10.4. Для решения остальной части задачи необходимо полагаться на свою эрудицию и знание качественных реакций. Самыми известными нерастворимыми хлоридами, которые могли бы составлять *осадок* ***P1***, являются AgCl, $PbCl_2$ и Hg_2Cl_2. Однако только AgCl полностью растворяется в разбавленном NH_3 с образованием аммиачного комплекса $[Ag(NH_3)_2]^+$. $PbCl_2$ при этом переходит в нерастворимый

гидроксид $Pb(OH)_2$, а Hg_2Cl_2 дает белый осадок $Hg(NH_2)Cl$ и темный осадок Hg. Таким образом, **X3** – Ag^+, а уравнение *реакции* ***R-I***:

R-I: $AgCl + 2NH_3 \rightarrow [Ag(NH_3)_2]Cl$

Осадок ***P2*** представляет собой нерастворимый сульфат. Таковыми являются $PbSO_4$, $CaSO_4$, $SrSO_4$ и $BaSO_4$. $PbSO_4$ не подходит, так как он растворяется в щелочи с образованием $[Pb(OH)_4]^{2-}$. Все остальные сульфаты не растворяются в щелочи, но растворяются в концентрированной H_2SO_4 с образованием гидросульфатов. При обработке Na_2CO_3 сульфат катиона **X4** переходит в карбонат, который затем растворяется в CH_3COOH с образованием растворимого ацетата. Реакция с $K_2Cr_2O_7$, в результате которой выпадает желтый осадок – качественная на ионы Ba^{2+}. При этом образуется хромат бария $BaCrO_4$, имеющий намного более низкую растворимость, чем $SrCrO_4$, в то время как $CaCrO_4$ является умеренно растворимым веществом. Поэтому $BaCrO_4$, в отличие от $SrCrO_4$, не растворяется в CH_3COOH, что позволяет однозначно определить, что **X4** – Ba^{2+}. Уравнения реакций:

R-II: $BaSO_4 + H_2SO_4 \rightarrow Ba(HSO_4)_2$

R-III: $BaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow BaCO_3\downarrow + Na_2SO_4$

R-IV: $BaCO_3 + CH_3COOH \rightarrow Ba(CH_3COO)_2 + H_2O + CO_2\uparrow$

R-V: $2Ba(CH_3COO)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O \rightarrow 2BaCrO_4\downarrow + 2CH_3COOK + 2CH_3COOH$

(по 0.5 балла за катионы **X3** и **X4**, по 0.5 балла за уравнения *реакций* ***R-I–R-V***; **всего 3.5 балла**; если вместо Ba^{2+} был выбран Ca^{2+} или Sr^{2+}, идентичные уравнения ***R-II–R-V*** оцениваются полным баллом)

II-10.5. При добавлении NaOH к *раствору* ***S2*** некоторые катионы металлов образуют нерастворимые гидроксиды, а в растворе могут остаться гидроксокомплексы $[Be(OH)_4]^{2-}$, $[Al(OH)_4]^-$, $[Zn(OH)_4]^{2-}$, $[Sn(OH)_6]^{2-}$. Эти комплексы разрушаются при добавлении NH_4Cl с образованием соответствующих гидроксидов, но только Al^{3+} является трехзарядным катионом, поэтому **X5** – Al^{3+}, а уравнение *реакции* ***R-VI***:

R-VI: $Na[Al(OH)_4] + NH_4Cl \rightarrow Al(OH)_3\downarrow + NaCl + NH_3$

Принимаются и другие варианты записи гидроксокомплекса: $Na[Al(OH)_4(H_2O)_2]$, $Na_3[Al(OH)_6]$, и гидроксида: $Al_2O_3 \cdot xH_2O$.

К *раствору* ***S2*** также добавляется H_2O_2, который может окислить катионы металлов до более высоких степеней окисления, например, Fe^{2+} до Fe^{3+} или Mn^{2+} до Mn(IV). Однако указание на желтый цвет *раствора* ***S3*** позволяет однозначно определить, что в исходном растворе содержался ион Cr^{3+}, который в щелочной среде окисляется до хромат-иона CrO_4^{2-}. Таким образом, **X6** – Cr^{3+}, а уравнение *реакции* ***R-VII***:

R-VII: $2Cr(NO_3)_3 + 3H_2O_2 + 10NaOH \rightarrow 2Na_2CrO_4 + 6NaNO_3 + 8H_2O$

(по 0.5 балла за катионы **X5** и **X6**, по 0.5 балла за уравнения *реакций* ***R-VI*** и ***R-VII***; **всего 2 балла**)

II-10.6. *Осадок* ***P3*** представляет собой смесь нерастворимых гидроксидов металлов, которые затем переводят в растворимые нитраты добавлением HNO_3. Дальнейшее добавление концентрированного раствора NH_3 приводит к выпадению гидроксидов металлов, не образующих аммиачных комплексов. Таковыми могут быть гидроксиды бурого цвета $Fe(OH)_3$ или $MnO(OH)_2$. Однако, только $Fe(OH)_3$ полностью растворяется в азотной кислоте с образованием соли Fe^{3+}, что подтверждается качественной реакцией с желтой кровяной солью $K_4[Fe(CN)_6]$, в результате которой образуется темно-синий осадок «берлинской лазури». Уравнения *реакций* ***R-VIII*** и ***R-IX***.

R-VIII: $Fe(NO_3)_3 + 3NH_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4NO_3$

R-IX: $Fe(NO_3)_3 + K_4[Fe(CN)_6] \rightarrow KFe[Fe(CN)_6]\downarrow + 3KNO_3$

Принимаются и другие варианты записи гидроксида: $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$, и «берлинской лазури»: $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$.

Ион **X7** в исходном растворе – это именно Fe^{3+}, а не Fe^{2+}. Несмотря на то, что на стадии добавления H_2O_2 могло произойти окисление Fe(II) до Fe(III), маловероятно, что в исходном растворе был Fe^{2+}, так как он был бы окислен ионами Ag^+. В любом случае, в задаче содержится подсказка о том, что количество ионов с зарядом 1+ и 3+ одинаково, поэтому к вопросу о заряде катиона железа в исходном растворе можно вернуться после идентификации остальных катионов.

Раствор ***S4*** содержит аммиачные комплексы, среди которых могут быть $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$, $[Cd(NH_3)_4]^{2+}$, $[Ni(NH_3)_6]^{2+}$, $[Co(NH_3)_6]^{3+}$, $[Hg(NH_3)_4]^{2+}$. Добавление к *раствору* ***S4*** раствора H_2SO_4 и упаривание на песчаной бане позволяет перевести все соли в сульфаты и избавиться от нитрат-ионов, которые могут мешать дальнейшей реакции с $Na_2S_2O_3$. В этой реакции образуется темно-серый *осадок* ***P5***, вероятно сульфид металла, причем металл был восстановлен до более низкой степени окисления. Этот осадок в дальнейшем растворяется в концентрированной H_2SO_4 с образованием окрашенного раствора соли. Такими свойствами обладает только катион Cu^{2+}, который может быть восстановлен до Cu(I) в виде сульфида Cu_2S, при растворении которого в концентрированной H_2SO_4 образуется голубой раствор соли Cu^{2+}. Таким образом, **X8** – Cu^{2+}, а уравнения *реакций* ***R-X*** и ***R-XI***:

R-X: $2CuSO_4 + 2Na_2S_2O_3 + 2H_2O \rightarrow Cu_2S\downarrow + S\downarrow + 2Na_2SO_4 + 2H_2SO_4$

или $2CuSO_4 + 4Na_2S_2O_3 \rightarrow Cu_2S\downarrow + 3S\downarrow + 4Na_2SO_4 + 2SO_2\uparrow$

R-XI: $Cu_2S + 6H_2SO_4 \rightarrow 2CuSO_4 + 5SO_2\uparrow + 6H_2O$

Интересно, что осадок с $Na_2S_2O_3$ дают и соли Hg^{2+}, однако, при этом не происходит восстановление ионов Hg^{2+}, а также соли ртути бесцветны, что не подходит под условие задачи:

$$Hg^{2+} + S_2O_3^{2-} + H_2O \rightarrow HgS\downarrow + 2H^+ + SO_4^{2-}$$

(по 0.5 балла за катионы **X7** и **X8**, по 0.5 балла за уравнения *реакций* ***R-VIII–XI***; **всего 3 балла**)

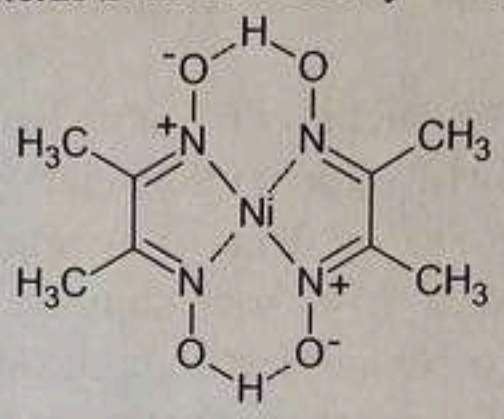
II-10.7. *Раствор* ***S5*** содержит сульфаты катионов **X9** и **X10**. Это могут быть катионы Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, образовавшиеся из аммиачных комплексов, а также ионы металлов, которые дают осадок гидроксида при действии NaOH, но не NH_3, а именно, Ca^{2+} и Mg^{2+}. Отсутствие Ca^{2+} подтверждается отсутствием осадка $CaCO_3$ при действии NH_3 и $(NH_4)_2CO_3$, а также тем, что $CaSO_4$ в целом малорастворим и вряд ли мог находиться в *растворе* ***S5***. В свою очередь, реакция с Na_2HPO_4 в присутствии NH_3 является качественной на ионы Mg^{2+}. Если этот факт неизвестен, то из оставшихся ионов белый осадок смешанного фосфата можно ожидать только от катиона Cd^{2+}, однако он образует сульфид ярко-желтого цвета, что противоречит условию. Таким образом, **X9** – Mg^{2+}, а уравнение *реакции* ***R-XII***:

R-XII: $MgSO_4 + NH_3 + Na_2HPO_4 \rightarrow MgNH_4PO_4\downarrow + Na_2SO_4$

Ярко-красный осадок с диметилглиоксимом образует катион Ni^{2+}. Эта реакция является основой для гравиметрического определения никеля. Таким образом, **X10** – Ni^{2+}, и теперь можно проверить условие задачи о том, что количество ионов с зарядами 1+ и 3+ одинаково, в то время как остальные ионы имеют заряд 2+. Действительно, для расшифрованных ионов это наблюдается: 3 иона с зарядом 1+ (NH_4^+, K^+, Ag^+), 4 иона с зарядом 2+ (Ba^{2+}, Cu^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}) и 3 иона с зарядом 3+ (Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}).

(по 0.5 балла за **X9** и **X10**, 0.5 балла за уравнение *реакции* ***R-XII***; **всего 1.5 балла**)

II-10.8. Диметилглиоксимат никеля **B** имеет следующую структуру:



(всего 1 балл)

Задача II-11 (авторы Беклемишев М.К., Росляков С.Н.)

II-11.1. Соединения из таблицы должны быть ионизованы при физиологическом значении pH, иначе доля ионной формы, образующей гидрофобную ионную пару, будет мала. Для этого pK_a незаряженной формы кислоты должна быть заметно ниже 7.35, а pK_a протонированной соли амина – выше. Среди анионов этому требованию отвечают все структуры, среди катионогенных веществ – только вещества **6** и **9**. Наиболее гидрофобны (судя по длине алкильных цепей) соединения **1** и **5**, а среди аминов в любом случае придется назвать **6** и **9**.

(по 0.5 балла за структуру, **всего 2 балла**).

II-11.2. Запишем равновесие образование ионной пары **AB**H:

$$\mathbf{A}^- + \mathbf{B}\mathrm{H}^+ \rightleftarrows \mathbf{AB}\mathrm{H}$$

Это равновесие характеризуется концентрационной константой равновесия K_1:

$$K_1 = \frac{[\mathbf{AB}\mathrm{H}]}{[\mathbf{A}^-][\mathbf{B}\mathrm{H}^+]}$$

Общие (аналитические) концентрации реагентов (не входящих в состав ассоциата):

$$c_\mathbf{A} = [\mathrm{H}\mathbf{A}] + [\mathbf{A}^-] = \frac{[\mathrm{H}^+][\mathbf{A}^-]}{K_{\mathrm{a,H}\mathbf{A}}} + [\mathbf{A}^-] = [\mathbf{A}^-] \cdot \left(\frac{[\mathrm{H}^+]}{K_{\mathrm{a,H}\mathbf{A}}} + 1\right) = [\mathbf{A}^-] \cdot \frac{[\mathrm{H}^+] + K_{\mathrm{a,H}\mathbf{A}}}{K_{\mathrm{a,H}\mathbf{A}}}$$

Аналогично получим для **B**:

$$c_\mathbf{B} = [\mathbf{B}] + [\mathbf{B}\mathrm{H}^+] = \frac{K_{\mathrm{a},\mathbf{B}\mathrm{H}^+}[\mathbf{B}\mathrm{H}^+]}{[\mathrm{H}^+]} + [\mathbf{B}\mathrm{H}^+] = [\mathbf{B}\mathrm{H}^+] \cdot \frac{K_{\mathrm{a},\mathbf{B}\mathrm{H}^+} + [\mathrm{H}^+]}{[\mathrm{H}^+]}$$

Условная константа устойчивости может быть выражена через K_1:

$$K_1' = \frac{c_{\mathbf{AB}\mathrm{H}}}{c_\mathbf{A} c_\mathbf{B}} = \frac{[\mathbf{AB}\mathrm{H}]}{[\mathbf{A}^-] \cdot \frac{[\mathrm{H}^+] + K_{\mathrm{a,H}\mathbf{A}}}{K_{\mathrm{a,H}\mathbf{A}}} \cdot [\mathbf{B}\mathrm{H}^+] \cdot \frac{K_{\mathrm{a},\mathbf{B}\mathrm{H}^+} + [\mathrm{H}^+]}{[\mathrm{H}^+]}}$$

$$K_1' = K_1 \cdot \frac{K_{\mathrm{a,H}\mathbf{A}}}{K_{\mathrm{a,H}\mathbf{A}} + [\mathrm{H}^+]} \cdot \frac{[\mathrm{H}^+]}{K_{\mathrm{a},\mathbf{B}\mathrm{H}^+} + [\mathrm{H}^+]}$$

(1 балл)

$$\frac{K_1'}{K_1} = \frac{K_{\mathrm{a,H}\mathbf{A}}}{K_{\mathrm{a,H}\mathbf{A}} + [\mathrm{H}^+]} \cdot \frac{[\mathrm{H}^+]}{K_{\mathrm{a},\mathbf{B}\mathrm{H}^+} + [\mathrm{H}^+]} = 0.9$$

Решение этого квадратного уравнения относительно $[\mathrm{H}^+]$ приводит к корням $[\mathrm{H}^+] = 9.04 \cdot 10^{-7}$, $2.21 \cdot 10^{-4}$ M. Следовательно, диапазон pH, в котором эффективно образуется ГИП, составляет [3.65; 6.04].

(2 балла за верный диапазон значений pH, **всего 3 балла**)

II-11.3. Поскольку речь идет о минимальной концентрации красителя, предположим, что она намного ниже концентрации компонентов гидрофобной ионной пары. Это позволит найти концентрацию свободного **B** без учета равновесий с **F**. С учетом материального баланса ($c_A = [A] + [AB]$, $c_B = [B] + [AB]$) выражение для константы ассоциации запишем следующим образом:

$$K_{AB} = [AB] / [A][B] = [AB] / (c_A - [AB])(c_B - [AB]) \quad (3)$$

Обозначая [**AB**] через x, получим уравнение $K_{AB} = x / (c_A - x)^2$, решение которого дает два корня: $x_1 = 0.00137$ M и $x_2 = 0.00073$ M, из которых смысл имеет только второй (первая концентрация выше общей концентрации соединений). Итак, [**AB**] = $7.3 \cdot 10^{-4}$ M, [**B**] = $c_B - [AB] = 2.7 \cdot 10^{-4}$ M (2 балла).

Далее запишем константу образования тройного ассоциата:

$$K_{ABF} = [ABF] / [AB][F] = [ABF] / \{[AB](c_F - [ABF])\}.$$

По условию [**ABF**] / $c_B \geq 1\%$, то есть для $c_B = 0.001$ M имеем предельное значение [**ABF**] = $1 \cdot 10^{-5}$ M. Тогда из записанного выражения для K_{ABF} с учетом найденного выше [**AB**] получим $c_F = 2.4 \cdot 10^{-5}$ M (1 балл). (Это много ниже концентраций компонентов ионной пары **A** и **B**, поэтому сделанное в начале решения этого пункта предположение справедливо).

(**всего 3 балла**)

II-11.4. Удобно начать расчеты с рассмотрения выражения для материального баланса по катиону **B** (или аниону **A**, поскольку с учетом равной их начальной концентрации система симметрична), в которое подставить концентрации **ABF** в клетках и ионной пары **AB** в воде из выражений для констант равновесия K_{AB}, K_D и K_{ABF}:

$$n_A^{общ} = n_A + n_{AB} + n_{ABF,aq} + n_{ABF,o}$$
$$c_A V_{aq} = ([A] + [AB] + [ABF]_{aq})V_{aq} + [ABF]_o V_o$$
$$c_A = [A] + [AB] + [ABF]_{aq} + [ABF]_o \cdot V_o / V_{aq}$$

Аналогично можно получить:

$$c_F = [F] + [ABF]_{aq} + [ABF]_o \cdot V_o / V_{aq}$$

Концентрацией $[ABF]_{aq}$ в водной фазе можно пренебречь, так как $[ABF]_o / [ABF]_{aq} = 3 \cdot 10^5$:

$$c_A = [A] + [AB] + [ABF]_o \cdot V_o / V_{aq}$$
$$[F] = c_F - [ABF]_o \cdot V_o / V_{aq}$$
$$c_A = [A] + K_{AB}[A]^2 + (K_{ABF}K_D K_{AB}[A]^2[F]) \cdot V_o / V_{aq}$$
$$c_A = [A] + K_{AB}[A]^2 + (K_{ABF}K_D K_{AB}[A]^2 \cdot (c_F - [ABF]_o \cdot V_o / V_{aq})) \cdot V_o / V_{aq} \quad (4)$$

Предполагая, что $c_F \gg [ABF]_o \cdot V_o / V_{aq}$, пренебрегаем $[ABF]_o \cdot V_o / V_{aq}$ в последнем члене. Получим:

$$c_A = [A] + K_{AB}[A]^2 + (K_{ABF}K_D K_{AB}[A]^2 c_F) \cdot V_o / V_{aq}$$

Решение этого квадратного уравнения относительно [**A**] дает $9.38 \cdot 10^{-5}$ M (2 балла), откуда $[ABF]_o = 0.0257$ M (1 балл), то есть доля красителя в клетках от общей концентрации красителя составляет $([ABF]_o \cdot V_o / V_{aq}) / c_F = 2.57\%$ (1 балл).

(**всего 4 балла**).

Примечание 1. Если в уравнении (4) принять $c_F - [ABF]_o \cdot V_o / V_{aq} \approx c_F = 0.001$ M, то значение доли $[ABF]_o$ заметно не изменится (2.57%). *Примечание 2.* Если заметить, что основной вклад в c_A вносит член $K_{AB}[A]^2$, то из выражения $c_A = K_{AB}[A]^2$ можно быстро получить приблизительное значение [**A**] = $1.0 \cdot 10^{-4}$ M, $[ABF]_o = K_{ABF}K_D K_{AB}[A]^2 c_F = 3.0 \cdot 10^{-2}$ M и долю красителя $([ABF]_o \cdot V_o / V_{aq}) / c_F = 3.0\%$. Приближения, дающие ответ от 2.5 до 3.0%, оцениваются полным баллом.

Таким образом, доля красителя в клетках превышает 1%, что создает условия для получения качественных изображений при визуализации доставки лекарственного вещества.

II-11.5. Так как степень перехода красителя в клетки составила 0.5%, мы можем найти равновесную концентрацию $[\mathbf{ABF}]_o$:

$$R = ([\mathbf{ABF}]_o \cdot V_o / V_{aq})/c_F,$$

откуда $[\mathbf{ABF}]_o = 5\cdot10^{-3}$ M (1 балл), тогда $[\mathbf{ABF}]_{aq} = 1.67\cdot10^{-8}$ M. Далее получим оставшиеся равновесные концентрации, используя выражения для материального баланса и константы равновесия:

$$[\mathbf{F}] = c_F - [\mathbf{ABF}]_o \cdot V_o / V_{aq} - [\mathbf{ABF}]_{aq} = 9.95\cdot10^{-4}\ \text{M},$$
$$[\mathbf{AB}] = [\mathbf{ABF}]_{aq} / (K_{ABF}[\mathbf{F}]) = 1.68\cdot10^{-4}\ \text{M},$$
$$[\mathbf{A}] = c_A - ([\mathbf{AB}] + [\mathbf{ABF}]_{aq} + [\mathbf{ABF}]_o \cdot V_o / V_{aq}) = 8.28\cdot10^{-4}\ \text{M},$$
$$[\mathbf{B}] = [\mathbf{AB}] / (K_{AB}[\mathbf{A}]) = 2.03\cdot10^{-6}\ \text{M},$$
$$[\mathbf{AB}] = c_B - ([\mathbf{B}] + [\mathbf{AB}] + [\mathbf{ABF}]_{aq} + [\mathbf{ABF}]_o \cdot V_o / V_{aq}) = 8.25\cdot10^{-4}\ \text{M},$$
$$[\mathbf{C}] = c_C - [\mathbf{BC}] = 1.175\cdot10^{-3}.$$

Тогда $K_{CB} = [\mathbf{CB}] / ([\mathbf{C}][\mathbf{B}]) = 3.46\cdot10^5$ (2 балла).
(**всего 3 балла**).

Задача II-12 (автор Эфендиев Р.А.)

II-12.1. Практически все нитраты растворимы, чего нельзя сказать о солях калия (слабо растворим перхлорат). Смесь не содержит металлов, значит катионы в солях – NH_4^+. Тогда можно предположить, что методика b) – определение содержания аммиака по Кьельдалю. Восстановление цинком, а затем возвращение к методике Кьельдаля указывает на наличие нитратов или нитритов в образце. Восстановление иодидом калия в кислой среде подтверждает наличие нитрита, но не исключает присутствие нитрата (нитраты не окисляют иодид в кислой среде, что является отличительной реакцией при их определении в смеси с нитритами). Осадок с катионами калия – перхлорат или BF_4^-, однако тетрафторборат аммония не является взрывчатым веществом. Кроме того, перхлорат – анион очень сильной хлорной кислоты, поэтому растворимость перхлоратов практически не зависит от pH, тогда как KBF_4 растворим в концентрированных кислотах. Выбор индикатора в титровании обусловлен кислотными свойствами иона аммония (если титровать в присутствии фенолфталеина, то будет частично титроваться и ион аммония, что сильно исказит результаты). Уравнения протекающих реакций:

1) $K^+ + ClO_4^- \rightarrow KClO_4$
2) $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3$
3) $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$
4) $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$
5) $NO_2^- + 3Zn + 3H_2O + 9OH^- \rightarrow NH_3 + 3[Zn(OH)_4]^{2-}$
6) $NO_3^- + 4Zn + 6H_2O + 7OH^- \rightarrow NH_3 + 4[Zn(OH)_4]^{2-}$
7) $2NO_2^- + 3I^- + 4H^+ \rightarrow 2NO + 2H_2O + I_3^-$
8) $I_3^- + 2S_2O_3^{2-} \rightarrow S_4O_6^{2-} + 3I^-$

(по 0.5 балла за каждую реакцию; однократный штраф в 0.5 балла, если в реакциях 7 или 8 в качестве продукта указан I_2; **всего 4 балла**)

II-12.2. Рассчитаем $n(NH_4ClO_4)$ в колбе:

$n(NH_4ClO_4) = 10 \cdot 0.0154 / 138.55 = 0.0011$ моль (0.375 балла).
Рассчитаем $n(NH_4^+)$ в колбе. В среднем на титрование потребовалось 14.325 мл титранта; $n(NH_4^+) = \frac{10(30 \cdot 0.063 - 0.1012 \cdot 14.325)}{1000} = 0.0044$ моль (0.375 балла).
По уравнениям *реакций 7–8* рассчитаем $n(NO_2^-)$ в колбе при среднем объеме титранта 6.7 мл: $n(NO_2^-) = \frac{10 \cdot 6.7 \cdot 0.0087}{1000} = 0.00058$ моль (0.375 балла).
Рассчитаем содержание азота в мерной колбе $n(N)$ при среднем объеме титранта 11.075 мл: $n(N) = \frac{10(30 \cdot 0.063 - 0.1012 \cdot 11.075)}{1000} = 0.00769$ моль (0.375 балла).
Видно, что $n(N) - n(NO_2^-) - n(NH_4^+) = 0.00271 > 0$, значит, оставшийся анион содержит N. Это может быть азид или нитрат, но NH_4N_3 – бинарная соль, значит анион – NO_3^-. Итак, в исследуемом объекте содержались NH_4ClO_4, NH_4NO_2, NH_4NO_3 (по 0.5 балла за каждую соль).
(всего **3 балла**)

II-12.3. $w(ClO_4) = 0.0011 \cdot 117.489 \cdot 100\% = 12.92\%$
$w(NH_4NO_2) = 0.00058 \cdot 64.04 \cdot 100\% = 3.71\%$
$w(NH_4NO_3) = 0.00271 \cdot 80.04 \cdot 100\% = 21.69\%$
(по 0.5 балла за каждую массовую долю; **всего 1.5 балла)**

II-12.4. Время прохождения через колонку связано с дипольным моментом (μ) молекулы: чем больше μ, тем сильнее взаимодействие с полярной фазой и ниже скорость прохождения через колонку (выше время удерживания). NO_2-группа является акцептором электронной плотности (мезомерным), в то время как CH_3-группа – донор (индуктивный).
Рассмотрим динитротолуолы. Так как $\mu(NO_2) > \mu(CH_3)$ по модулю, полярность в первую очередь будет определяться взаимным расположением нитрогрупп. При противоположном направлении дипольных моментов заместителей (угол 180°) суммарный дипольный момент молекулы равен нулю. Чем меньше угол между двумя полярными группами, тем выше суммарный момент. **H** – наиболее полярное соединение, значит, в нем минимальный угол между нитрогруппами – это 3,4-динитротолуол. Далее нужно выбрать между 2,6 и 2,4 – динитротолуолами. В обоих случаях одинаковый угол между нитрогруппами, значит нужно рассмотреть ориентацию суммарного вектора дипольного момента нитрогрупп и вектора дипольного момента метильной группы. **D** – 2,6–динитротолуол, т.к. суммарный вектор дипольного момента нитрогрупп образует угол в 180° с вектором дипольного момента метильной группы. Тогда **G** – 2,4–динитротолуол. Аналогично для мононитротолуолов получим, что наименее удерживаемый **A** – это наименее полярный изомер (2-нитротолуол); **C** – самый полярный (4-нитротолуол). **B** – 3-нитротолуол.
(по 0.5 балла за каждое верное вещество, всего **3 балла**).

II-12.5. Логично предположить, что происходит симметричное восстановление трех NO_2-групп **TNT**, значит каждая группа принимает по 4 электрона. Степень окисления азота в **TNT** +3, значит продукт первой реакции содержит атомы N в степени окисления −1. Это соответствует восстановлению NO_2-групп до ArNH(OH). Вторая реакция – восстановление −NH(OH) до NH_2.

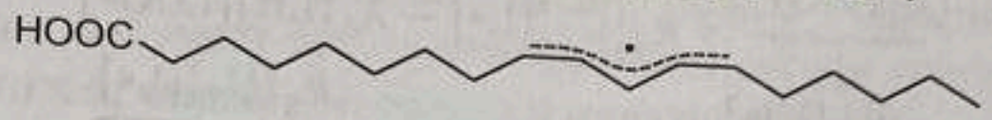
1) $C_7H_5N_3O_6 + 12e^- + 12H^+ = C_7H_{11}N_3O_3 + 3H_2O$ (1 балл)
2) $C_7H_{11}N_3O_3 + 6e^- + 6H^+ = C_7H_{11}N_3 + 3H_2O$ (1 балл)

(всего **2 балла**; принимаются также полуреакции со структурными формулами).

НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

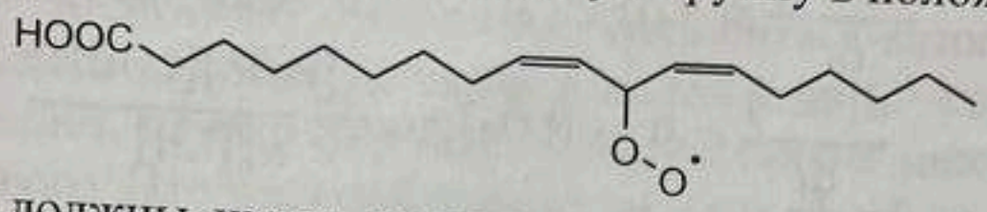
Задача П-13 (авторы Азарова Д.Н., Хуснутдинов Э.Р.)

II-13.1. Радикал L• для ЛК образуется в бисаллильном положении на атоме C^{11} и будет делокализован на всем протяжении углеродной цепи C^9 – C^{13}.

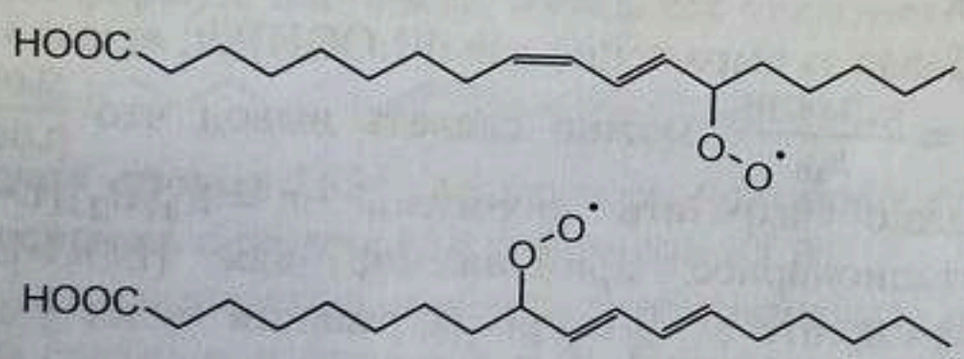


(**всего 1 балл**)

II-13.2. Продукт присоединения кислорода к делокализованному радикалу L• линолевой кислоты будет содержать пероксильную группу в положении C^{11}.



Два других продукта должны иметь диеновую систему с *Z,E*- и *E,E*-геометрией в диеновом центре, который начинается с положения C^9 или C^{10}, при этом в одном из продуктов конфигурация двойной связи в положении C^9 не меняется. Поскольку в структуре ЛК двойная связь при атоме C^9 имеет *Z*-конфигурацию, в продукте с *Z,E*-диеновым центром диеновая система располагается при атомах C^9–C^{12}, а присоединение кислорода происходит к атому C^{13}. В структуре другого продукта *E,E*-диеновая система располагается при атомах C^{10}–C^{13}, а присоединение кислорода происходит к атому углерода C^9.



(по 0.5 балла за каждую структуру, изображение структур с гидропероксильными радикалами – 0 баллов; **всего 1.5 балла**)

II-13.3. Сформулируем упрощенную модель и выведем искомое выражение для d[LOOH]/d*t*. Поскольку реакции 1, 7 и 8 протекают крайне медленно, ими можно пренебречь. Обратите внимание, что необходимо пренебрегать медленными реакциями, которые протекают параллельно более быстрым процессам. Аналогично исключаем реакцию 2 (так как скорость образования гидроксильных радикалов незначительна) и реакцию 9 (ввиду пренебрежимо малой концентрации радикала In• из-за низкой скорости реакции 8). Таким образом, получаем упрощенную схему:

$O_2 + L\bullet \rightarrow LOO\bullet$	k_3
$LH + LOO\bullet \rightarrow L\bullet + LOOH$	k_4
$Fe^{2+} + LOOH \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + LO\bullet$	k_5
$LH + LO\bullet \rightarrow LOH + L\bullet$	k_6
$Fe^{2+} + L\bullet + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + LH$	k_{10}

Чтобы вывести выражение для d[LOOH]/d*t*, сначала запишем уравнение для d[L•]/d*t*. Из условия $k_4 >> k_3$ и $k_6 >> k_5$ следует, что для частиц [LOO•] и [LO•] оправдано квазистационарное приближение. Подставив найденные выражения для [LOO•] и [LO•] в уравнение d[L•]/d*t*, мы сможем выразить концентрацию [L•] в упрощенном виде.

II-12.6 Степень тушения равна $(I_0 - I) / I_0 \cdot 100\%$ (100% тушение означает $I = 0$, отсутствие люминесценции; 0% соответствует $I = I_0$, отсутствие тушения). Тогда при степени тушения 3.2% $I = 0.919 \cdot (1 - 0.032) = 0.8712$, тогда

$$c_{PA} = \frac{0.8712 - 0.919}{-0.106} = 0.277 \text{ ppm}$$

(всего 1.5 балла)

Задача II-13 (автор
II-13.1. Рас
дело

Остается расписать выражение для d[LOOH]/dt и подставить в него концентрацию [L•], которую мы выразили ранее.

$$\frac{\mathrm{d[L\bullet]}}{\mathrm{d}t} = k_4[\mathrm{LH}][\mathrm{LOO\bullet}] + k_6[\mathrm{LH}][\mathrm{LO\bullet}] - k_3[\mathrm{O_2}][\mathrm{L\bullet}] - k_{10}[\mathrm{Fe^{2+}}][\mathrm{L\bullet}]$$

$$\frac{\mathrm{d[LOO\bullet]}}{\mathrm{d}t} = k_3[\mathrm{O_2}][\mathrm{L\bullet}] - k_4[\mathrm{LH}][\mathrm{LOO\bullet}]$$

$$\frac{\mathrm{d[LOO\bullet]}}{\mathrm{d}t} = 0 \rightarrow [\mathrm{LOO\bullet}] = \frac{k_3[\mathrm{O_2}][\mathrm{L\bullet}]}{k_4[\mathrm{LH}]}$$

$$\frac{\mathrm{d[LO\bullet]}}{\mathrm{d}t} = k_5[\mathrm{Fe^{2+}}][\mathrm{LOOH}] - k_6[\mathrm{LH}][\mathrm{LO\bullet}]$$

$$\frac{\mathrm{d[LO\bullet]}}{\mathrm{d}t} = 0 \rightarrow [\mathrm{LO\bullet}] = \frac{k_5[\mathrm{Fe^{2+}}][\mathrm{LOOH}]}{k_6[\mathrm{LH}]}$$

$$\frac{\mathrm{d[L\bullet]}}{\mathrm{d}t} = k_5[\mathrm{Fe^{2+}}][\mathrm{LOOH}] - k_{10}[\mathrm{Fe^{2+}}][\mathrm{L\bullet}]$$

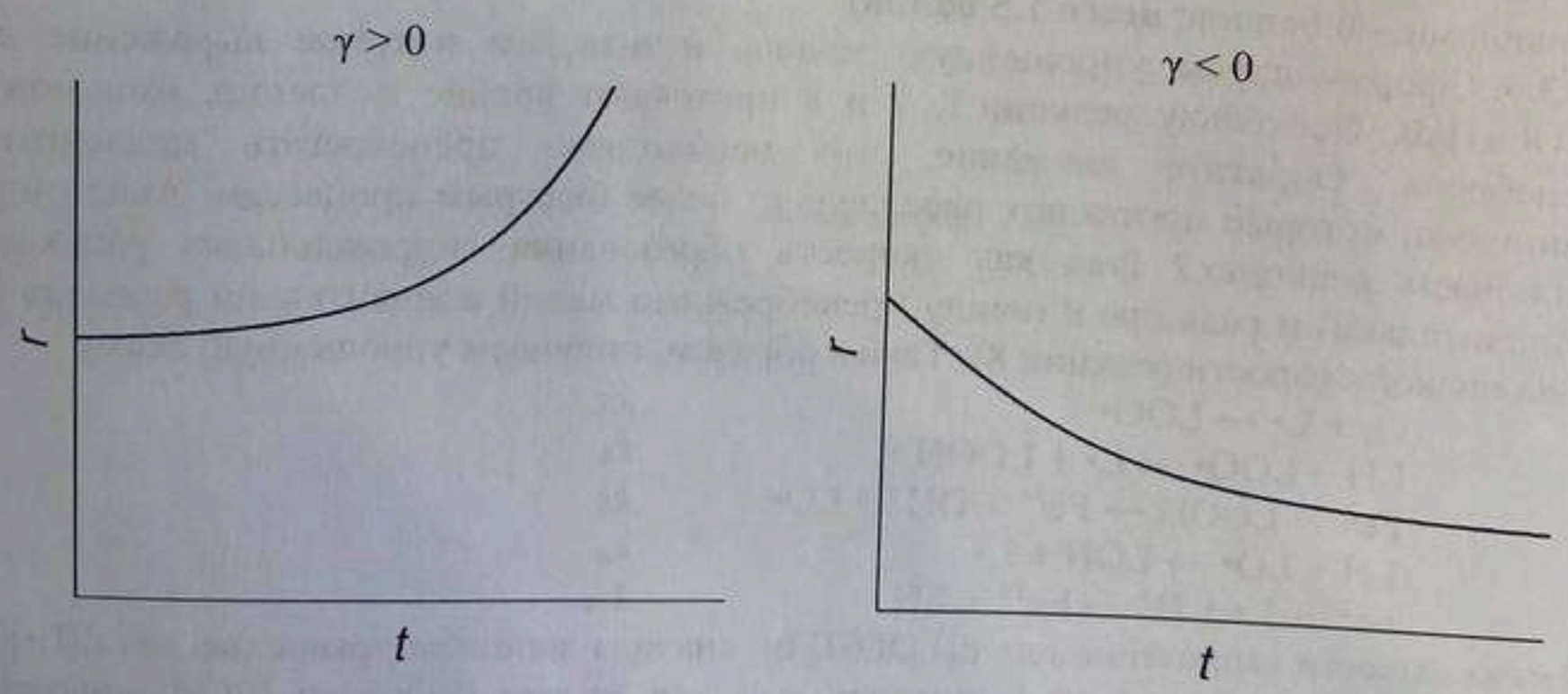
$$\frac{\mathrm{d[L\bullet]}}{\mathrm{d}t} = 0 \rightarrow [\mathrm{L\bullet}] = \frac{k_5[\mathrm{LOOH}]}{k_{10}}$$

$$\frac{\mathrm{d[LOOH]}}{\mathrm{d}t} = k_3[\mathrm{O_2}][\mathrm{L\bullet}] - k_5[\mathrm{Fe^{2+}}][\mathrm{LOOH}] =$$

$$= k_3[\mathrm{O_2}]\frac{k_5[\mathrm{LOOH}]}{k_{10}} - k_5[\mathrm{Fe^{2+}}][\mathrm{LOOH}] = k_5[\mathrm{LOOH}]\left(\frac{k_3[\mathrm{O_2}]}{k_{10}} - [\mathrm{Fe^{2+}}]\right)$$

(1 балл за схему, 2.5 балла за выражение для d[LOOH]/dt; **всего 3.5 балла**)

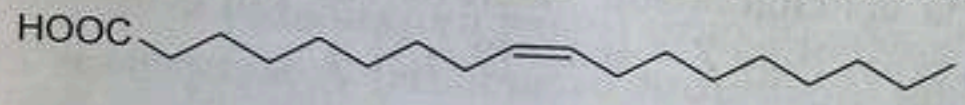
II-13.4. Так как $[\mathrm{L\bullet}] = \frac{k_5[\mathrm{LOOH}]}{k_{10}}$, можно сделать вывод что $\frac{[\mathrm{LOOH}]}{[\mathrm{LOOH}]_0} = \frac{[\mathrm{L\bullet}]}{[\mathrm{L\bullet}]_0} = e^{-\gamma \cdot k_5 \cdot t}$. Скорость ПОЛ можно выразить формулой $r = k_3[\mathrm{O_2}][\mathrm{L\bullet}]$, предварительно использовав квазистационарное приближение для [LOO•]. Видно, что при отрицательном коэффициенте $\gamma < 0$ скорость реакции будет уменьшаться (железо – антиоксидант, вариант *a*), и наоборот (при $\gamma > 0$ железо – прооксидант, вариант *b*). Графики для скорости ПОЛ будут экспоненциальными:



(по 0.5 балла за каждый правильный график и каждое правильное указание роли железа; **всего 2 балла**)

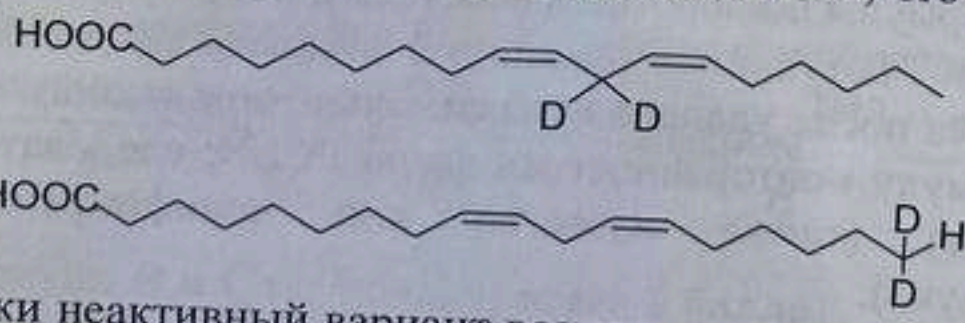
II-13.5. Из сравнения структур LA и AA видно, что сначала должна произойти реакция десатурации, затем удлинение цепи и потом еще одна реакция десатурации. На первом этапе действует Δ-6-десатураза жирных кислот, образуя двойную связь в положении C^6. Затем происходит элонгация, в которой участвуют ферменты c) – f). Последовательность стадий удлинения цепи можно определить из названий ферментов: ацил можно получить восстановлением еноила в условиях катализа транс-2,3-еноил-CoA-редуктазой; еноил – только дегидратацией гидрокси-ацила с помощью фермента 3-гидроксиацил-CoA-дегидратазы. Гидрокси-ацил можно получить восстановлением кето-ацила, катализируемого транс-2,3-еноил-CoA-редуктазой. При этом синтез кето-ацила происходит с помощью фермента 3-кетоацил-CoA-синтазы. Последняя стадия образования двойной связи в положении C^5 осуществляется Δ-5-десатуразой жирных кислот, однако формально данная стадия может происходить на любом этапе кроме первого. Итоговая последовательность: *b*→*f*→*c*→*e*→*d*→*a*.
(1 балл за вариант *b*, расположенный на позиции 1; 2 балла за последовательность *f*→*c*→*e*→*d*; **всего 3 балла**)

II-13.6. Расчет соотношения числа атомов кислорода и углерода в **X** дает C:O = 10:1; с учетом того, что **X** – сложный эфир, C:O = 20:2. Тогда **Y** как кислота, соответствующая сложному эфиру, содержит 18 атомов углерода. Прямой расчет числа атомов водорода приводит к значению 38, что соответствует формуле **Y** $C_{20}H_{38}O_2$. Получаем, что **Y** – мононенасыщенная неразветвленная жирная кислота, которой соответствует множество структурных формул, например, олеиновая кислота:

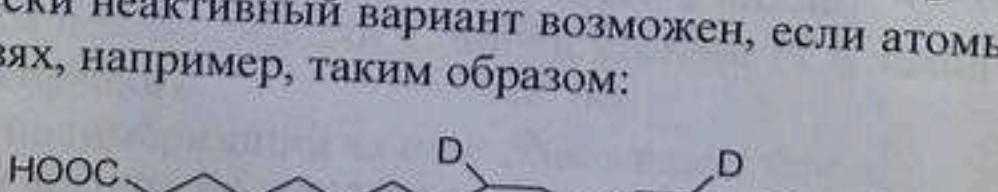


(1)

Однако все они с точки зрения ПОЛ ведут себя примерно одинаково, в гораздо меньшей степени подвергаясь окислению в сравнении с LA.
Единственный выход для нахождения еще двух функционально отличных структур – необычный изотопный состав водорода в **X** и **Y**. Согласно базовому расчету, замена двух атомов протия на два дейтерия увеличивает степень ненасыщенности жирной кислоты на единицу. В рамках простейшей замены химическая формула **X** будет выглядеть как $C_{20}H_{34}D_2O_2$ (изотопологи LA).
Так как **Y** оптически неактивная кислота, оба атома дейтерия можно расположить у одного атома углерода двумя принципиально отличными структурными способами: при метиленовой группе, разделяющей двойные связи, и при любой другой метиленовой группе или ω-метиле (вариант лекарственного препарата с меченным дейтерием остатком этанола приводит при гидролизе к LA, что бессмысленно)



(2)



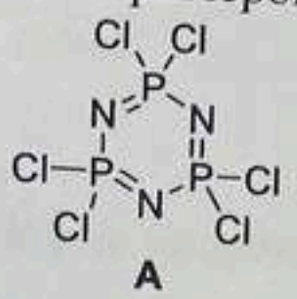
(3)

Еще один оптически неактивный вариант возможен, если атомы дейтерия разместить при двойных связях, например, таким образом:

(4)

$$n \approx \frac{347}{31 + 35 \cdot 2 + 14} \approx 3$$

Следовательно, **A** является циклическим тримером:



A

(структурные формулы **A** и повторяющегося звена **X** по 0.5 балла; **всего 1 балл**)

II-14.2. С учетом сопоставимого содержания изотопов хлора в природе на фоне значительного смещения акцента в пользу изотопа ^{14}N (более чем в 250 раз) наиболее интенсивными в области пика молекулярного иона будут сигналы, различающиеся лишь количеством изотопов хлора того или иного типа (^{35}Cl или ^{37}Cl).

Соотношение интенсивностей сигналов, соответствующих различному изотопному составу с точки зрения атомов хлора, можно рассчитать с использованием биномиального распределения, подставляя вместо a содержание ^{35}Cl, вместо b – содержание ^{37}Cl, вместо n – число атомов хлора в молекуле (6):

$$(0.7576 + 0.2424)^6 =$$
$$0.7576^6 + 6 \cdot 0.7576^5 \cdot 0.2424 + 15 \cdot 0.7576^4 \cdot 0.2424^2 + 20 \cdot 0.7576^3 \cdot 0.2424^3 +$$
$$+15 \cdot 0.7576^2 \cdot 0.2424^4 + 6 \cdot 0.7576 \cdot 0.2424^5 + 0.2424^6 \approx$$
$$\approx 0.1891 + 0.3630 + 0.2904 + 0.1239 + 0.02972 + 0.0038 + 0.0002$$

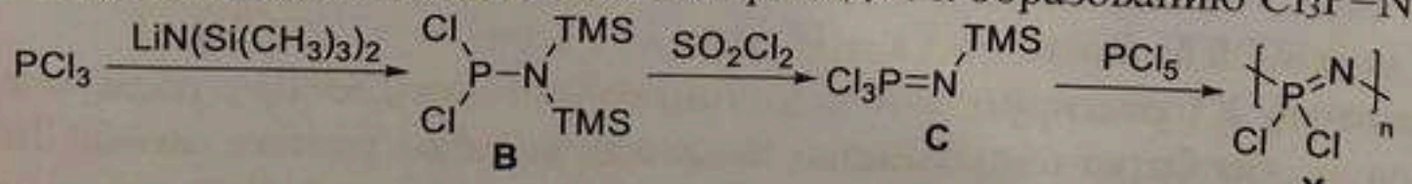
Слагаемые в полученном разложении равны относительной интенсивности сигналов, соответствующих молекулам **A** различного изотопного состава, от $(^{35}Cl)_6$ до $(^{37}Cl)_6$. Видно, что третьему по интенсивности сигналу соответствует первое слагаемое, то есть самый легкий изотопный состав, $(^{14}N)_3(^{31}P)_3(^{35}Cl)_6$. При этом заметим, что уже после пятого по интенсивности пика надо будет учитывать биноминальное распределение изотопов азота.

(всего **1.5 балла**; при отсутствии указания изотопов азота и фосфора (^{14}N и ^{31}P) штраф 0.5 балла)

II-14.3. Взаимодействие хлорида фосфора(III) с гексаметилдисилазидом лития приводит к продукту нуклеофильного замещения **B**. Дальнейшее превращение **B** должно привести к прекурсору поли(дихлорфосфазена), поэтому логично предположить, что вещество **C** содержит связь N=P. Также из условий задачи можно рассчитать молярную массу **C**:

$$M(\mathbf{C}) = \frac{0.856}{1.000} \cdot 262.26 = 224.49 \text{ г/моль.}$$

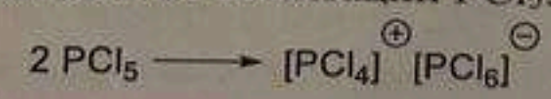
Следовательно, взаимодействие **B** с SO_2Cl_2 приводит к образованию $Cl_3P{=}N{-}TMS$:



(структурные формулы **B** и **C** по 1 баллу; **всего 2 балла**)

II-14.4. Механизм полимеризации **C** в присутствии PCl_5 таков (в задаче не требуется, приводится для справки):

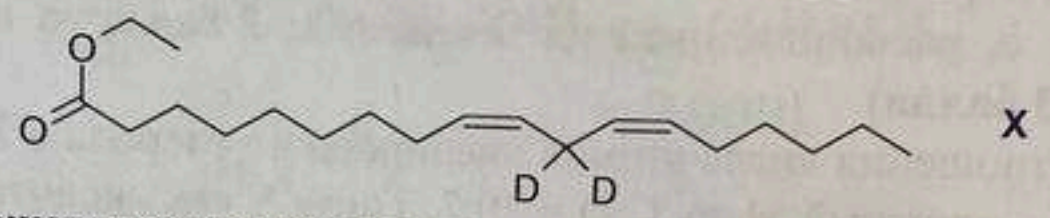
Инициирование полимеризации за счет ионизации PCl_5:



Заметим, что структуры, в которых дейтерием замещены любые атомы водорода за исключением атомов водорода, входящих в ключевую для окисления метленовую группу, никак не могут повлиять на скорость ферроптоза, подвергаясь ему в той же степени, что и LA, исходя из понимания процесса ПОЛ, полученного в первой части задачи.

(0.25 балла за две возможные молекулярные формулы **Y**, по 0.5 балла за каждую функционально отличную структуру; **всего 2.5 балла**)

II-13.7. Из предложенных структур **Y** перекисному окислению в значительно меньшей степени подвержены только два варианта, однако препарат на основе, например, олеиновой кислоты никак не сможет помочь пациентам с избыточным ферроптозом, так как она никак не влияет на сам процесс ПОЛ. Ниже изображена окончательная структура **X**, которая в значительно меньшей степени подвержена ПОЛ, чем ее изотополог LA, благодаря кинетическому изотопному эффекту:



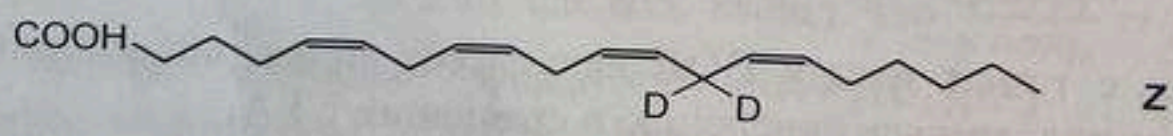
X

Фактически предложенные структуры можно расположить по возрастанию склонности к ПОЛ в следующем порядке:

$$1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \sim 4 \sim LA$$

(**всего 1.5 балла**)

II-13.8. Механизм синтеза арахидоновой кислоты мы расшифровали ранее, поэтому легко можем установить структуру **Z** – аналога АА:



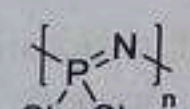
Z

Рассчитаем количество стадий: первая стадия – реакция гидролиза сложного эфира, вторая и последняя стадии – синтез одного ацил-CoA и гидролиз другого, а также шесть стадий, разобранных в преамбуле вопроса **II-13.5**, итого – **девять**.

(**всего 1 балл**)

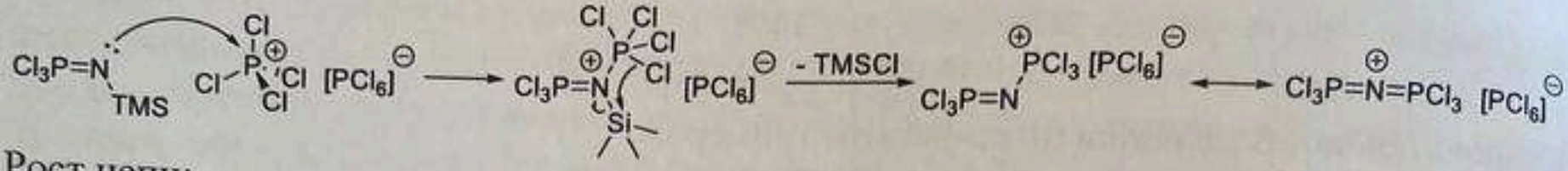
Задача II-14 (автор Качмаржик А.Д.)

II-14.1. Вакуумирование при синтезе полимера **X** указывает на удаление побочного низкомолекулярного продукта, которым, вероятно, является хлороводород. Исходя из общей структурной формулы полифосфазенов, приведенной в условии, можно сделать вывод, что PCl_5 и NH_4Cl вступают в реакцию в мольном соотношении 1:1. Тогда по брутто-формуле остатка после удаления максимально возможного числа молекул HCl получаем брутто-формулу повторяющегося звена PCl_2N, следовательно, речь идет о поли(дихлорфосфазене) (также известен как полифосфонитрилхлорид или «неорганический каучук»):

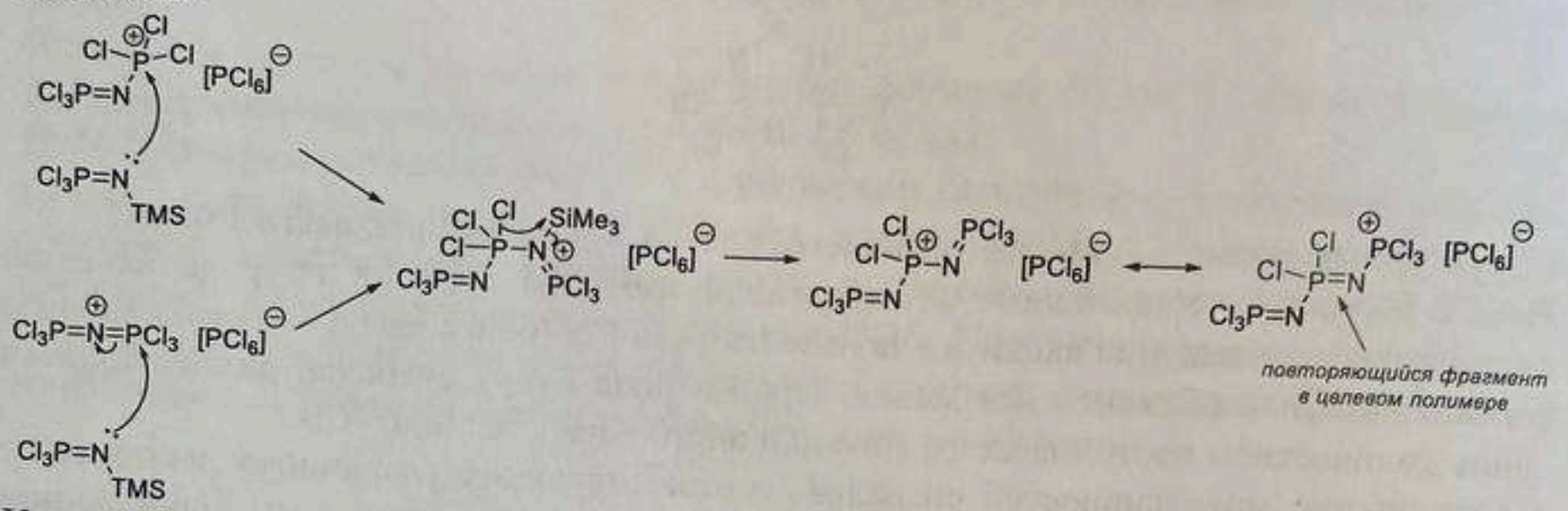


X

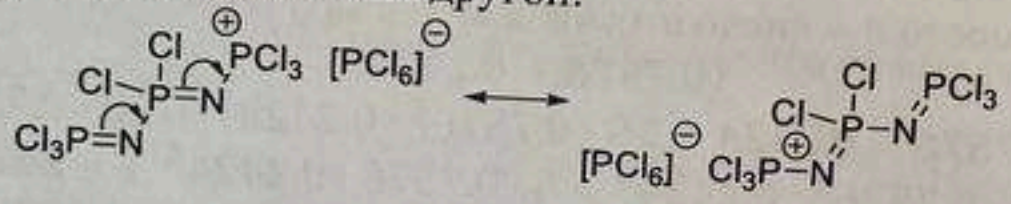
Исходя из массового числа молекулярного иона рассчитаем степень полимеризации **A**:



Рост цепи:



Как видно из последней структуры, активный центр полимеризации может «мигрировать» с одного конца цепи на другой:

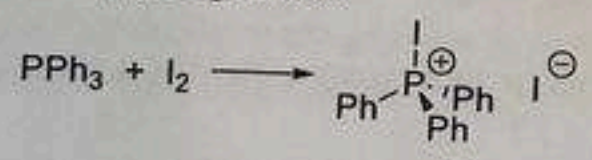


(резонансные структуры по 1 баллу; **всего 2 балла**)

II-14.5. Рассчитаем соотношения реагентов:

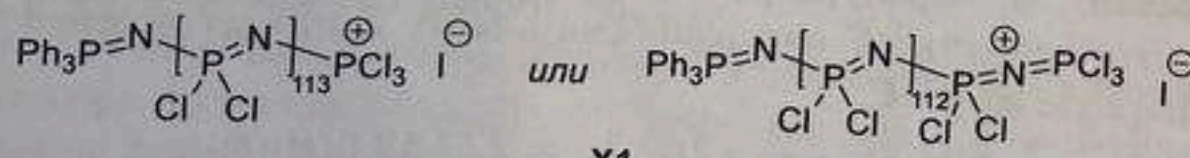
$$n(\mathrm{PPh_3}) : n(\mathrm{I_2}) : n(\mathbf{C}) = \frac{0.205}{262.29} : \frac{0.198}{253.81} : \frac{20.000}{224.52} = 1 : 1 : 114$$

Взаимодействие эквимолярных количеств трифенилфосфина и иода приводит к образованию иодида трифенилиодфосфония:



D

Согласно механизму, приведенному выше, получаем следующую структуру **X1** (с учетом числа повторяющихся звеньев):



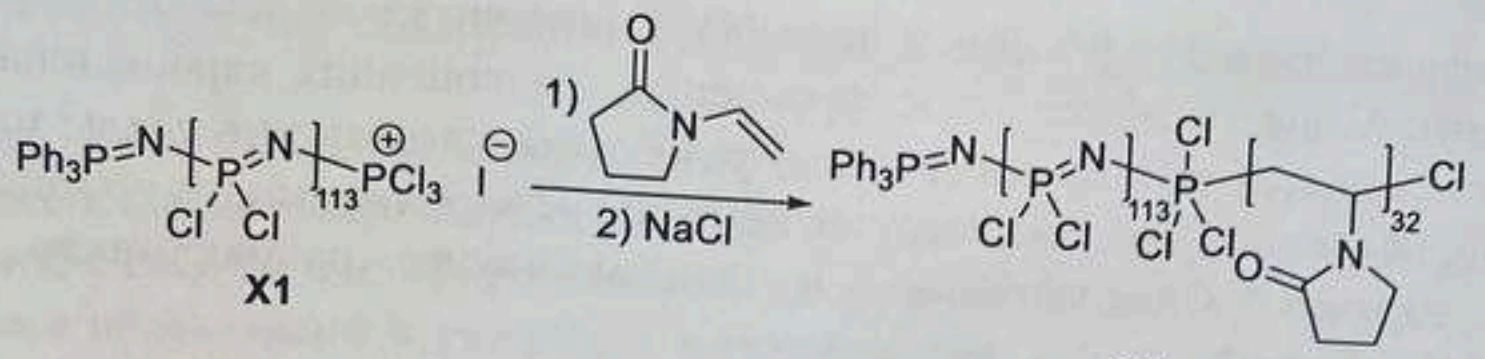
X1

(структура **D** 0.5 балла, концевые группы **X1** по 0.25 балла, степень полимеризации 0.5 балла; **всего 1.5 балла**)

II-14.6. Полимер **X1** реагирует с *N*-винилпирролидоном (**NVP**) с образованием блок-сополимера, а обработка полученного вещества водным раствором NaCl приводит к «подавлению» активных центров катионной полимеризации. Рассчитаем количество звеньев **NVP** в полимере:

$$\frac{2.779}{111.14} \Big/ \frac{20.000}{224.52 \cdot 114} = 32.$$

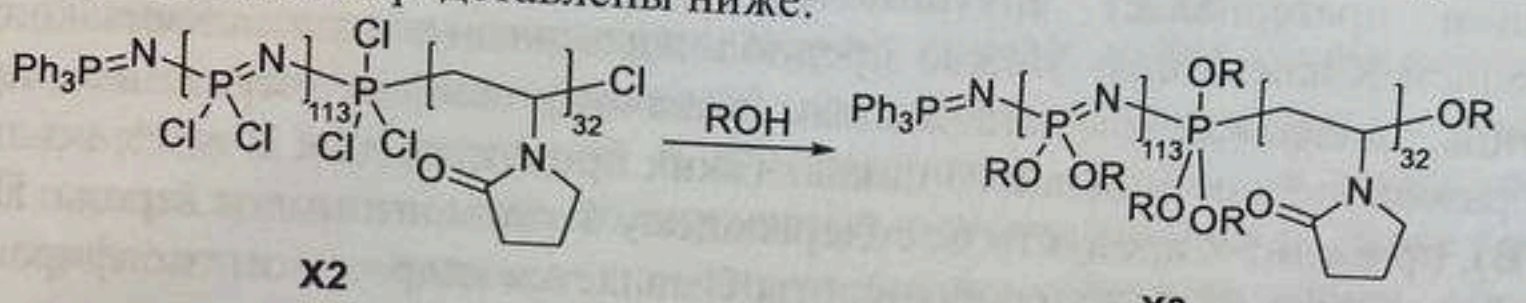
Таким образом, получение полимера **X2** описывается следующей схемой:



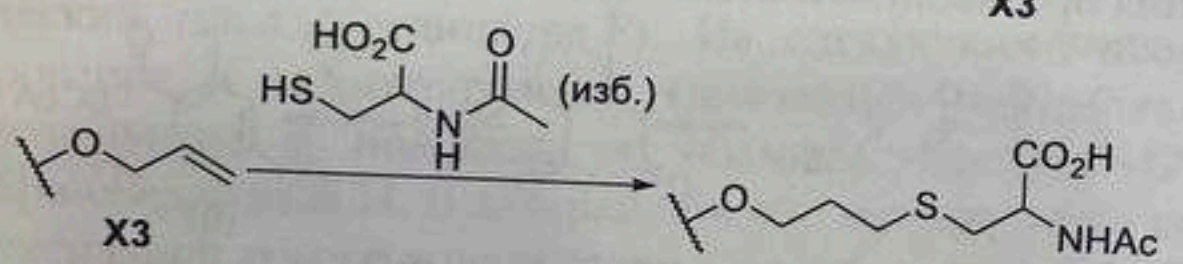
X1 **X2**

(концевые звенья **X2** по 0.5 балла, степень полимеризации блока поли-**NVP** 0.5 балла; **всего 1.5 балла**)

II-14.7. Далее на полученный блок-сополимер **X2** действуют смесью аллилового и *н*-децилового спиртов, в результате чего все атомы хлора замещаются алкоголятными группами. Последняя стадия синтеза представляет собой нуклеофильное присоединение *N*-ацетилцистеина по кратным связям аллильных групп. Схемы описанных превращений представлены ниже:



X2 **X3**



X3 **X4**

(схемы реакций по 1 баллу, если в первой реакции приведено общее уравнение типа RCl + R'OH →: 0.5 балла за первую реакцию; **всего 2 балла**)

II-14.8. Согласно схеме реакции, приведенной выше, общее число аллильных и *н*-децильных фрагментов равно 230. Пусть число аллильных фрагментов равно x, тогда число *н*-децильных фрагментов равно $230 - x$. Поскольку в условии приведен сигнал с наименьшим массовым числом в масс-спектре MALDI, соответствующая структура должна включать только самые легкие стабильные изотопы. Пользуясь приведенными в условии данными, рассчитаем молекулярную массу **X3** за исключением аллильных и *н*-децильных фрагментов:

$$M(\mathbf{NVP}) \cdot 32 + M(\mathrm{PPh_3}) + \big(M(\mathrm{N}) + M(\mathrm{P})\big) \cdot 114 + M(\mathrm{O}) \cdot 230 + M(\mathrm{H}) - M(e) =$$
$$= 111.06845 \cdot 32 + 262.09121 + 44.97683 \cdot 114 + 15.99491 \cdot 230 + 1.00783 - 0.00055 = 12623.47681.$$

Тогда можем составить уравнение:

$$M(\mathrm{C_3H_5}) \cdot x + M(\mathrm{C_{10}H_{21}}) \cdot (230 - x) = 31073.7565 - 12623.47681$$
$$41.03915 \cdot x + 141.16443 \cdot (230 - x) = 18450.27969$$

Решая полученное уравнение, получаем $x = 140$. Следовательно, в реакцию должно вступить 140 эквивалентов *N*-ацетилцистеина. Тогда его масса равна:

$$m = 7.816 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot 140 \cdot 163.19 \text{ г/моль} = 17.856 \text{ г}$$

(**всего 2 балла**)

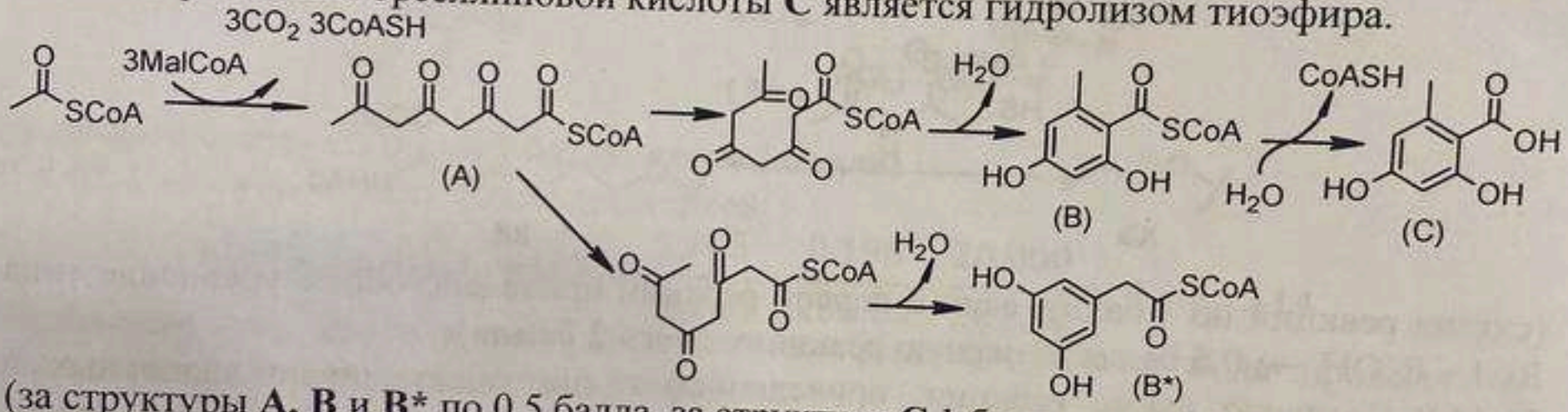
II-14.9. a) Поскольку поли-**NVP** хорошо растворим в воде, введение дополнительных звеньев **NVP** будет увеличивать растворимость **X4** в воде (0.5 балла).

b) Увеличение доли аллилового спирта в смеси двух спиртов на стадии синтеза **X3** приведет к тому, что в молекулу полимера получится ввести больше фрагментов *N*-ацетилцистеина, что увеличит растворимость **X4** в воде (0.5 балла).

с) Растворимость полифосфазенов и поли-**NVP** незначительно зависит от pH. Однако **X4** содержит *N*-ацетилцистеиновые фрагменты, диссоциация карбоксильных групп которых подавляется при подкислении. Кроме того, кислотность среды не позволит удалить ацильные защиты с аминогрупп, поскольку гидролиз амидов протекает в более жестких условиях. Следовательно, в данном случае растворимость полимера снижается (0.5 балла).
(**всего 1.5 балла**)

Задача II-15 (автор Ожималов И.Д.)

II-15.1. Орселлиновая кислота **C** – простейший представитель поликетидных производных. Ее образование начинается с синтеза тетракетида **A**, который в дальнейшем претерпевает внутримолекулярную конденсацию по аналогии с конденсацией Кневенагеля. Можно предположить разные направления конденсации тетракетида, однако наиболее стабильным (а значит и наиболее вероятным) продуктом будет образование шестичленного цикла. Таких продуктов два: **B** и **B***, но лишь один из них (**B**), приводит к продукту **C**, содержащему 8 типов атомов углерода. Последняя стадия образования орселлиновой кислоты **C** является гидролизом тиоэфира.

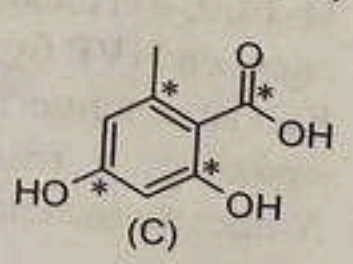


(за структуры **A, B** и **B*** по 0.5 балла, за структуру **C** 1 балл; **всего 2.5 балла**).

II-15.2. a) С одной стороны, основным источником CO_2 для проведения реакции карбоксилирования будет митохондриальный углекислый газ, образующийся в результате работы цикла трикарбоновых кислот. С другой стороны, при нахождении клетки в атмосфере $^{13}CO_2$, согласно представленной схеме, метка будет обнаруживаться в β-карбоксильной группе MalCoA. Однако, при образовании поликетидов происходит β-декарбоксилирование MalCoA, что приводит к потере метки. Таким образом, в конечной структуре **C** метка не обнаруживается ($p = 0$).

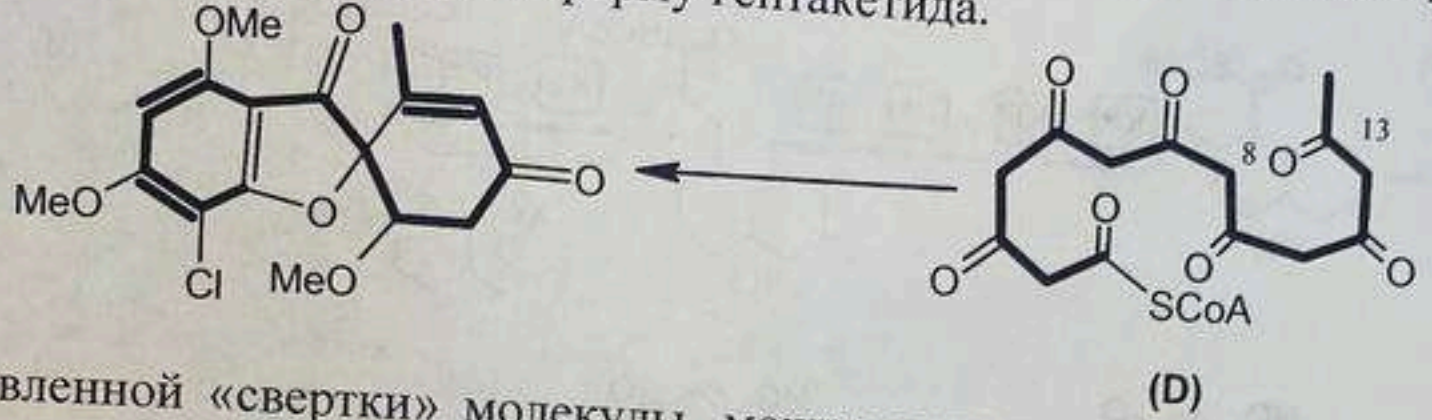
b) При использовании в качестве основного источника углерода полностью ^{13}C-меченой глюкозы в ходе гликолиза и последующего оксилительного декарбоксилирования пирувата образуются молекулы AcCoA, которые содержат две углеродные метки в ацетильном фрагменте (окисление пентозофосфатным путем исключено в условии задачи). Поскольку углеродный каркас соединения **C** полностью состоит из ацетильных фрагментов, углеродная метка обнаруживается во всех положениях с вероятностью $p = 1$.

c) Во время гликолитического расщепления глюкозы, ^{13}C-меченой по положению 2, образуются две молекулы пирувата, одна из которых содержит метку в α-положении. В последующем эта молекула пирувата претерпевает окислительное декарбоксилирование и образует AcCoA, содержащий ^{13}C-метку только в карбонильном положении. Соответственно, в



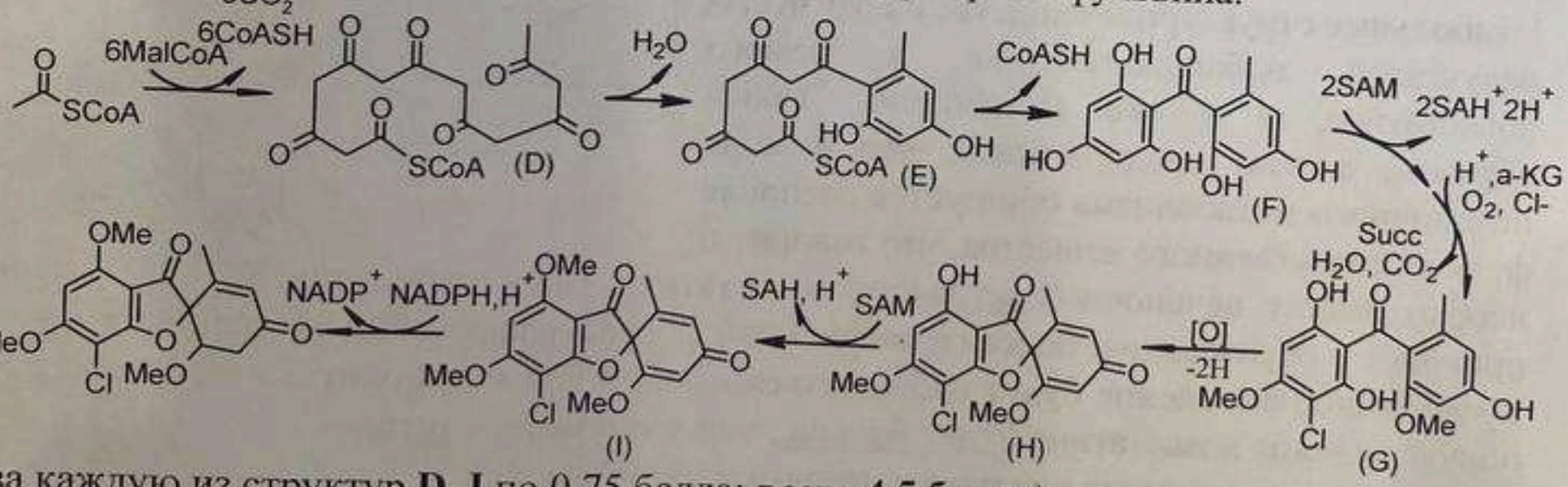
соединении **C** метка будет обнаруживаться в отмеченных положениях с вероятностью $p = 0.5$.
(за каждый пункт по 0.5 балла; **всего 1.5 балла**).

II-15.3. На схеме представлен биосинтез гризеофульвина из гептакетида **D**. Вариантов конденсации **D** слишком много, чтобы мы могли однозначно выбрать продукт, поэтому воспользуемся подсказками в условии - вычленим самую протяженную углеродную цепочку и изобразим «свернутую» форму гептакетида.



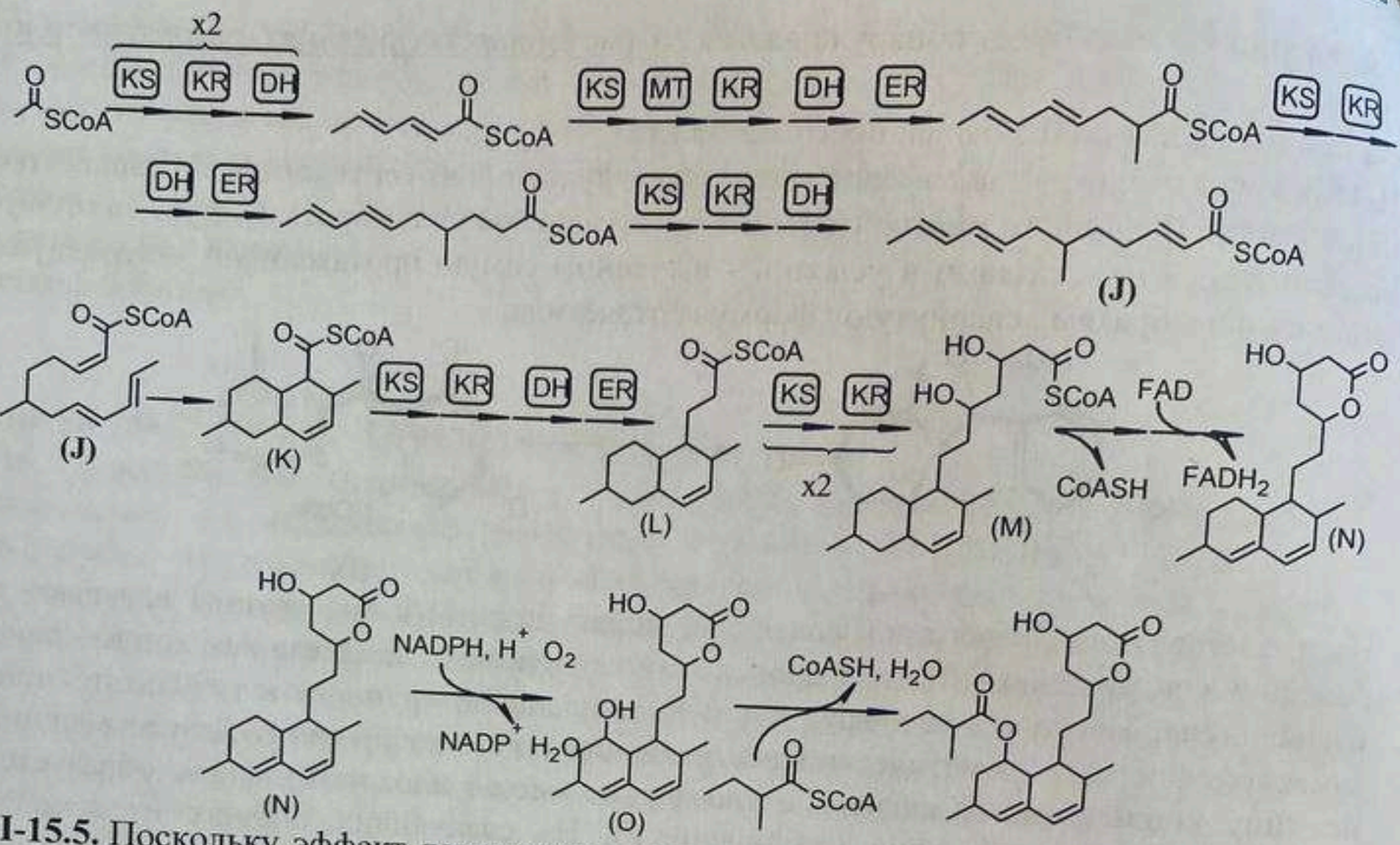
(D)

Из представленной «свертки» молекулы, можно понять, какие группы вступают в реакцию конденсации. Сначала происходит конденсация, аналогичная конденсации Кневенагеля, между 13-кето-группой и 8-метиленовой группой, в результате чего замыкается первый ароматический шестичленный цикл соединения **E**. Далее в реакции по типу конденсации Кляйзена, с тиоэфиром вместо сложного эфира, образуется второй ароматический цикл (соединение **F**). На следующих стадиях происходят реакции метилирования и галогенирования (положения определяются исходя из структуры гризеофульвина и подсказки в условии). Продукт **G** окисляется с образованием спиро-соединения **H**. В дальнейшем оно метилируется по единственной оставшейся гидроксильной группе в положении 5 до продукта **I**. 9,10-Восстановление с помощью NADPH приводит к конечной структуре гризеофульвина.

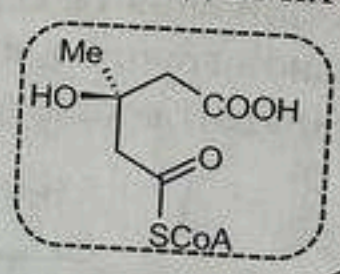


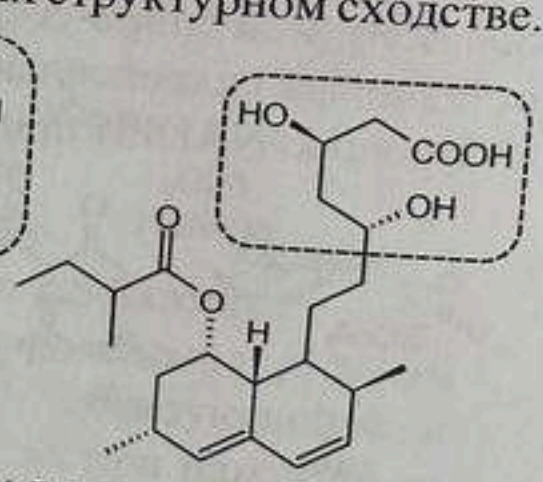
(за каждую из структур **D**–**I** по 0.75 балла; **всего 4.5 балла**).

II-15.4. Согласно схеме в условии, образуется липид **J**. После этого происходит внутримолекулярная реакция Дильса–Альдера, в результате которой образуется бициклическое производное **K**. Далее происходит наращивание цепочки до продуктов **L** и **M**. На этом рост цепи заканчивается и процесс терминируется с образованием δ-лактона и окислением (**N**). Далее продукт гидроксилируется в положении 9 (**O**) и ацилируется α-метилбутирил-КоА с образованием препарата **Z** (ловастатина).
(за каждую из структур **J**–**O** по 0.75 балла; **всего 4.5 балла**).



II-15.5. Поскольку эффект ловастатина кратковременный, можно предположить, что он относится к обратимым ингибиторам. Сравнив структуры ловастатина после гидролиза и субстрата ГМГ-КоА-редуктазы, делаем вывод об их структурном сходстве. Значит, ловастатин может проявлять себя в качестве конкурентного ингибитора. Наибольшее структурное сходство с ГМГ-КоА-редуктазой наблюдается не у самого ловастатина, а у его метаболита. Таким образом, можно предположить, что в ходе печеночного метаболизма образуется активная форма лекарственного вещества, что говорит о необходимости печеночной активации ловастатина. Поскольку гидролиз ловастатина приводит к образованию более гидрофильной формы лекарственного вещества, более эффективное выведение будет наблюдаться именно для метаболита, а значит период полувыведения ловастатина будет больше, чем у его метаболита.





Таким образом, верными ответами считаются пункты a, c, f, h.
(за каждое верное утверждение по 0.5 балла; **всего 2 балла**).