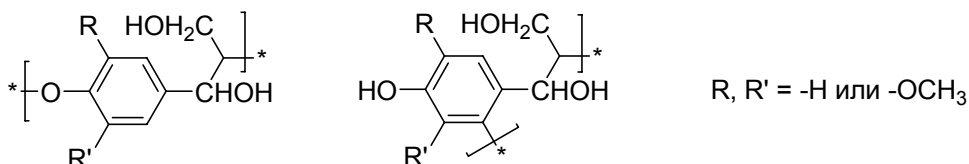


РАЗДЕЛ I. НАУКИ О ЖИВОМ И ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Задача 1

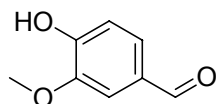
Ткани высших растений содержат до $\frac{1}{4}$ (по массе) лигнина, занимающего среди полимеров второе место по распространенности в природе после целлюлозы. Огромные количества лигнинсодержащего сырья могли бы быть переработаны в ценные химические продукты, однако существенным препятствием является то, что свойства лигнина изучены крайне слабо.

Лигнин – полимер нерегулярного строения. Он очень лабилен, и выделить его в нативном (природном) состоянии невозможно. Состав и структура лигнина зависят от источника и метода выделения. Доказано, что мономерные звенья лигнина могут соединяться не менее чем 16 способами, но в задаче мы рассмотрим два основных:



Ниже приведены результаты анализа идентичных образцов лигнина массой по 1.000 г каждый:

- При взаимодействии образца 1 с избытком концентрированной HCl образовалось 5.31 мг летучего вещества **A** молекулярной массой 141.9 г/моль.
- Образец 2 обработали 10.00 мл раствора уксусного ангидрида в пиридине (0.0500 моль/л). После отделения полимера реакционную смесь оттитровали 7.79 мл 0.100 М $NaOH$.
- Образец 3 обработали избытком диметилсульфата в присутствии щелочи. После этого полимерный продукт при взаимодействии с избытком концентрированной HCl дал 36.64 мг **A**.
- Образец 4 обработали в абсолютном эфире избытком диазومتана, селективно метилирующего фенольные группы лигнина. После этого полимерный продукт при взаимодействии с избытком концентрированной HCl дал 10.09 мг **A**.
- При окислении образца 5 нитробензолом получено 1.46 мг ванилина.



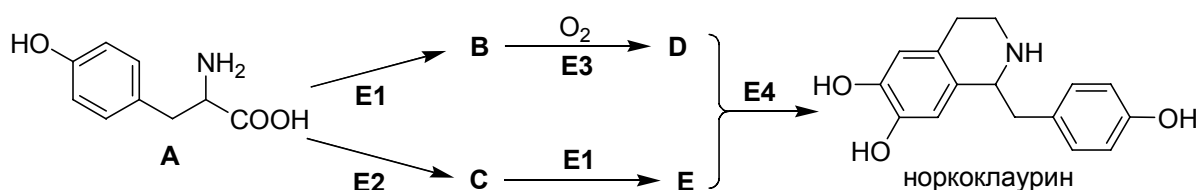
- Запишите уравнения химических реакций, протекающих при анализе образцов 1 и 2. Неизменяемую часть молекулы лигнина заменяйте символом **Z**.

- В структурах мономерных звеньев лигнина в листе ответов обведите функциональные группы, взаимодействующие с диметилсульфатом (анализ образца 3). Приведите схему этой реакции.
- Приведите схему реакции, приводящей к получению ванилина.
- Укажите, в каком мольном соотношении в лигнине содержатся первичные и вторичные алифатические гидроксильные группы.
- Рассчитайте количество вещества метокси-, фенольных и вторичных спиртовых групп в 1 г анализируемых образцов.
- Рассчитайте количество (на 1 г образца) мономерных звеньев лигнина, в которых $R = R' = H$. Считайте распределение звеньев в цепи лигнина случайным. Если вы не смогли получить численные значения, отвечая на вопрос 5, используйте для количества метокси-, фенольных, вторичных гидроксильных групп соответствующие обозначения: $n(OCH_3)$, $n(OH, Ph)$, $n(OH, sec)$.

Задача 2

Алкалоиды – группа азотсодержащих органических соединений основного характера, изучению которых в Узбекистане традиционно уделяется большое внимание. Многие алкалоиды синтезируются растениями из аминокислот. Природа исходной аминокислоты определяет скелет алкалоида.

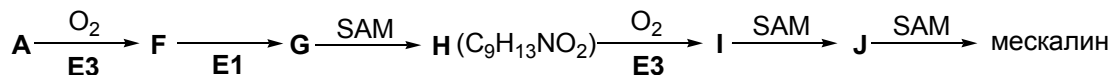
Биосинтез алкалоида изохинолинового ряда норкоклаурина из аминокислоты *L*-тирозина (A) схематично представлен ниже.



Метаболиты B – E – ахиральные соединения. Здесь и далее ферменты, катализирующие однотипные реакции (имеющие схожие субстраты и механизмы действия), обозначаются одинаково. Один из ферментов E1 – E4 является декарбоксилазой, то есть катализирует декарбоксилирование субстрата.

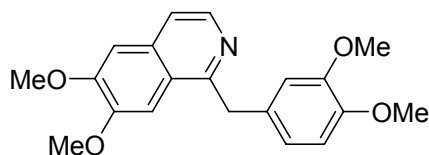
- Молекулы алкалоидов изохинолинового ряда содержат в своей структуре остатки 1,2,3,4-тетрагидроизохинолина, реже – 3,4-дигидроизохинолина или изохинолина. Изобразите структуры родоначальников этих трех классов соединений.
- Приведите структуры метаболитов B – E.

Во многих растениях семейства *Cactaceae* содержится алкалоид мескалин (6.63% N по массе), синтезируемый из **A** по другому метаболическому пути (SAM, или S-аденозилметионин – метилирующий агент, вводящий одну метильную группу за одну стадию):



3. Приведите структуры мескалина и соединений **F** – **J**, если известно, что окисление во всех случаях протекает по *ortho*-положению к гидроксильной группе с учетом стерических факторов; гидроксильная группа, изначально присутствовавшая в тирозине, метилируется в последнюю очередь, а аминогруппа остается незатронутой.

Норкоклаурин для многих растений не является конечным продуктом биосинтеза. Дальнейшая модификация этого соединения приводит к папаверину.

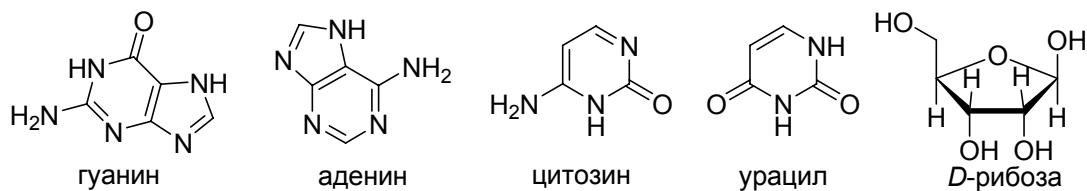


4. Превращение норкоклаурина в папаверин включает метаболические реакции трех типов, два из которых дегидрирование и метилирование. Напишите в общем виде реакцию, соответствующую третьему типу. Укажите число стадий каждого типа.

Папаверин применяют для устранения спазмов гладкой мускулатуры. Механизм его действия основан на ингибировании фермента, который катализирует превращение одного нуклеозидмонофосфата (**N1**) в другой (**N2**). **N1** при физиологических условиях существует в форме моноаниона (9.44% фосфора по массе), **N2** – дианиона (8.96% фосфора по массе). **N1** образуется при ферментативном гидролизе широко распространенного метаболита – рибонуклеозидтрифосфата **N3**.

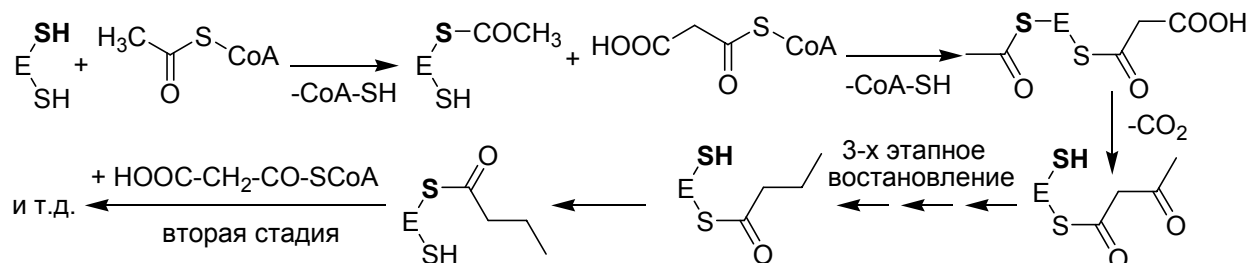
5. Изобразите **N1**, если все циклы в его структуре, включая конденсированные, содержат не более 6 атомов.

Формулы канонических азотистых оснований и *D*-рибозы:



Задача 3

Биосинтез жирных кислот (ЖК) можно упрощенно представить в виде повторяющихся стереотипных стадий с обязательным участием на каждой из них молекулы малонил-CoA (показана полностью первая и частично вторая стадии):



Все реакции катализируются мультиферментным комплексом – синтетазой ЖК (HS-E-SH), содержащей две активные неидентичные SH-группы. Кофермент А (CoA-SH) – акцептор и переносчик ацильных групп.

1. Изобразите структуру любой ЖК, биосинтез которой может быть осуществлен согласно схеме, указав число молекул малонил-CoA, необходимое для ее синтеза.
2. Выберите из предложенного списка правильное утверждение касательно числа атомов углерода в молекулах ЖК, получаемых согласно схеме.

Метаболит **X** – исходное соединение для биосинтеза целого класса ЖК. Он состоит из атомов четырех элементов. **X** – одноосновная карбоновая кислота ($\text{pK}_a = 2.37$), водный раствор которой с концентрацией 1.58 г/л имеет pH 2.13. Продукты сгорания в избытке кислорода 1.00 г **X** полностью поглощаются избытком раствора гидроксида кальция с образованием белого осадка массой 3.06 г.

Жирная кислота **Y**, содержащая 71.46% C и 10.58% O по массе, синтезируется рядом растений согласно схемы с использованием в качестве стартового субстрата тиоэфира вещества **X**.

3.
 - а. Предложите структуру **X**, приведя все необходимые расчеты.
 - б. Изобразите соединение **Y**. Обоснуйте однозначность его структуры.

Хлопковое масло, производимое в Узбекистане, содержит ряд необычных ЖК, в том числе мононепредельную стеркулиновую кислоту **A** ($\text{C}_{19}\text{H}_{34}\text{O}_2$), образующуюся из другого компонента хлопкового масла – неразветвленной жирной кислоты **B**. Известно, что озонлиз **A** приводит только к одному неразветвленному продукту (без учета стереохимии), а **B** – к двум продуктам, содержащим по 9 атомов углерода.

4. Предложите структуры **A** и **B** с учетом стереохимии, исходя из того, что все ненасыщенные ЖК, входящие в состав хлопкового масла, имеют цис-конфигурацию, а кислота **A** – ахиральное соединение.

ЖК могут не только синтезироваться организмом из более простых соединений, но и поступать в него извне с пищей, например, в виде триглицеридов – сложных эфиров глицерина и ЖК, гидролизующихся под действием фермента панкреатической липазы. Выделенный из природного источника триглицерид **T** (76.18% С, 12.33% Н и 11.49% О по массе) включает остатки неразветвленных ЖК, которые содержат не менее 16 атомов углерода и биосинтез которых осуществляется согласно схеме. Обработка **T** липазой приводит к образованию, помимо ЖК, только трех продуктов: двух диглицеридов в эквивалентных количествах и одного моноглицерида (с учетом всех возможных стереоизомеров). Учтите, что с точки зрения катализа липазами атомы углерода в глицерине неидентичны.

5. Предложите структуру триглицерида **T**, приведя все необходимые расчеты.

РАЗДЕЛ II. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Для определения количества популярных лекарственных препаратов **A** ($C_8H_9NO_2$) и **B** ($C_9H_8O_4$) можно применить, соответственно, титриметрический и гравиметрический методы. В обоих случаях соединения предварительно подвергают гидролизу, приводящему к уменьшению молекулярной массы на 42 г/моль с образованием соединений **A1** и **B1**.

1. Приведите структуры лекарств **A** и **B**, если известно, что молекула **A** имеет плоскость симметрии, а в молекуле **B1** есть внутримолекулярная водородная связь.
2. Для титриметрического определения **A1** к его подкисленному раствору (при 0 – 5°C) медленно при перемешивании прибавляют стандартный раствор нитрита натрия. Конец титрования определяют по окрашиванию иод-крахмальной бумаги. Запишите схему реакции титрования **A1** и уравнение индикаторной реакции.
3. Для гравиметрического определения соединения **B1** к его подщелоченному раствору добавляют избыток раствора иода. Выпавший желтый осадок вещества **C** ($C_{12}H_4I_4O_2$) отфильтровывают и взвешивают. Напишите уравнение реакции, происходящей при гравиметрическом определении вещества **B1**.

Соединение **B1** может быть использовано в качестве реагента при фотометрическом определении железа (III). В мерные колбы емкостью 50.0 мл поместили стандартные растворы железа (III), раствор **B1**, буферный раствор с pH 10.5 и довели дистиллированной водой до метки. Аналогично была подготовлена колба с неизвестным образцом. При фотометрическом определении с использованием светофильтра с длиной волны 400 нм были получены следующие значения оптической плотности A :

m_{Fe} , мкг	0	10	50	70	100	Образец
A	0.010	0.060	0.260	0.360	0.510	0.210

4. Выведите уравнение зависимости оптической плотности A от m_{Fe} в растворе.
5. Определите содержание железа в неизвестном образце (моль/л).
6. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения ε ($л \cdot моль^{-1} \cdot см^{-1}$) комплекса железа(III) с **B1** в указанных условиях, если длина оптического пути кюветы $l = 3$ см.

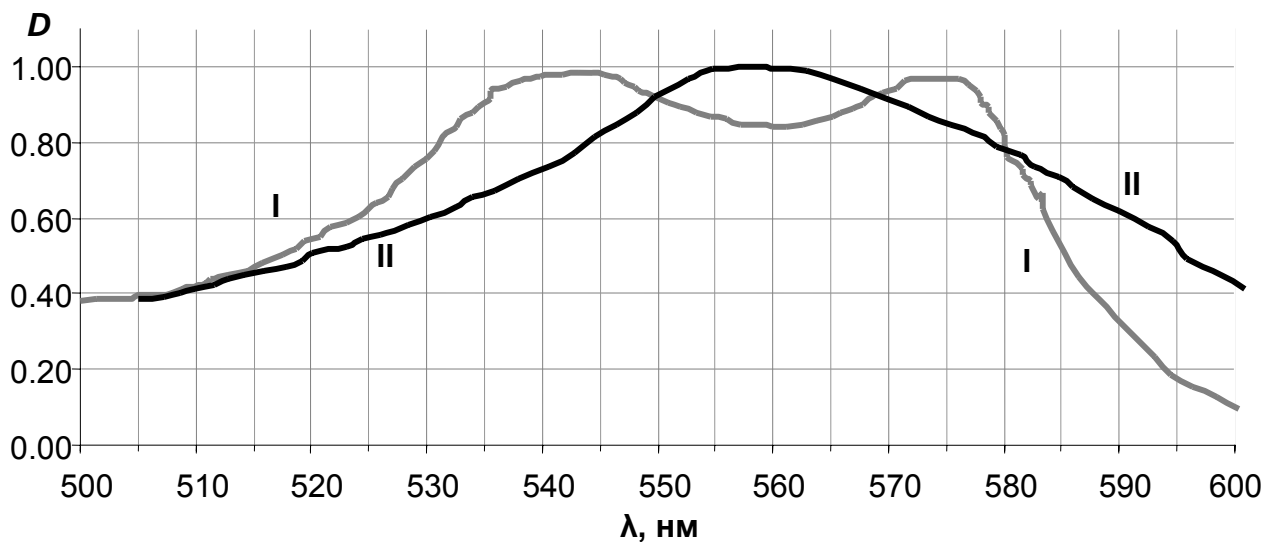
Задача 2

В крови человека присутствуют порфириновые комплексы железа: дезоксигемоглобин (Hb), оксигемоглобин (HbO₂), а также некоторое количество метгемоглобина (MetHb), содержащего железо в степени окисления +3. Оксигемоглобин под действием восстановителей переходит в дезоксигемоглобин. В случае отравления угарным газом присутствует также карбоксигемоглобин (HbCO). Константа связывания CO гемоглобином в 300 раз больше константы связывания O₂.

Для определения CO в крови погибшего человека был проведен следующий анализ. Образец цельной крови (1 мл) перенесли в мерную колбу (100 мл) и довели до метки буферным раствором (pH 7.4), получив раствор А. В кювету спектрофотометра ($l = 10$ мм) внесли 3 – 4 мг дитионита натрия (Na₂S₂O₄ · H₂O), раствор А и закрыли крышкой так, чтобы в кювете не оставалось воздуха, получив раствор В. Кроме того, через раствор А пропустили угарный газ – сначала в течение 5 мин, затем добавили сухой дитионит натрия и насытили CO еще в течение 10 мин (раствор С).

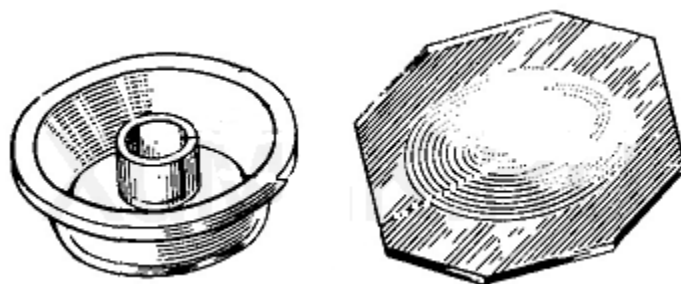
1. Запишите схемы процессов, проходящих при приготовлении растворов В и С, с использованием приведенной в начале задачи символики.

2. Для определения уровня CO была измерена оптическая плотность раствора В относительно воды при двух длинах волн – λ_1 и λ_2 ($\lambda_1 < \lambda_2$), а раствора С – только при λ_1 . Известно, что при λ_2 растворы HbCO и Hb одинаковой концентрации имеют одну и ту же оптическую плотность. Предположите, какие длины волн λ_1 и λ_2 были выбраны для анализа. Приведены спектры поглощения растворов HbCO (II) и Hb (I) равных концентраций. Воспользуйтесь основным законом светопоглощения $D = \varepsilon \cdot l \cdot c$ (ε – молярный коэффициент поглощения)



3. Значения оптических плотностей растворов **B** и **C**, полученные при анализе, оказались равными $D_{\lambda_1}(\mathbf{B})$, $D_{\lambda_1}(\mathbf{C})$ и $D_{\lambda_2}(\mathbf{B})$. Выведите формулу для расчета отношения P количества HbCO к общему количеству гемоглобина в крови, если из спектра следует, что отношения молярных коэффициентов поглощения равны: $\varepsilon_{\lambda_1}(\text{Hb}) / \varepsilon_{\lambda_2}(\text{Hb}) = 1.070$; $\varepsilon_{\lambda_1}(\text{HbCO}) / \varepsilon_{\lambda_2}(\text{Hb}) = 0.698$.

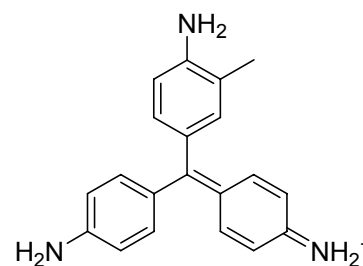
4. Часто оказывается достаточным лишь качественное обнаружение CO в крови. Одним из самых чувствительных методов является микродиффузионный анализ. Прибор для микродиффузии представляет собой сосуд, внутри которого имеется камера меньшего размера (см. рис.)



Во внешнюю (кольцевую) камеру вносят 1 мл крови и 1 мл 10%-й H_2SO_4 , а во внутреннюю (круговую) – 2 мл 0.1%-го PdCl_2 в 0.1 М HCl . Прибор плотно закрывают крышкой и оставляют на 1 ч при комнатной температуре. Запишите уравнения процессов, происходящих в камерах прибора. Что будет критерием присутствия CO в исследуемой крови?

Задача 3

При обработке красного раствора пара-фуксина раствором диоксида серы образуется раствор бесцветной фуксинсернистой кислоты – реактив Шиффа, применяемый для спектрофотометрического определения альдегидов, с которыми он образует окрашенный продукт, светопоглощение которого при 560 нм пропорционально концентрации альдегида.



1. Для определения содержания ацетальдегида в этаноле в две колбы емкостью 25.0 мл ввели по 10.0 мл исследуемого образца. Во вторую колбу дополнительно ввели раствор стандартного образца, содержащий 1.0 мг ацетальдегида. В каждый из растворов добавили по 10 мл реактива Шиффа, разбавили до метки 50%-ным этанолом (не содержащим альдегида) и через 15 мин фотометрировали. Поглощение

раствора в первой колбе составило 0.235, во второй – 0.745. Определите содержание ацетальдегида в спирте (в моль/л).

В свою очередь, альдегиды используют при определении концентрации диоксида серы, применяемого в качестве консерванта и дезинфектанта пищевых продуктов, в частности, белых вин. В водных растворах устанавливается равновесие: $\text{SO}_{2(\text{p})} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-}$. Ион HSO_3^- в нейтральной среде взаимодействует с альдегидами RCHO , образуя аддукт **A**. При обработке **A** 2 М раствором NaOH сульфит-ион регенерируется, и становится возможным его определение по реакции с ионом I_3^- .

2. а) Определите формы, доминирующие при pH 2 и 8 в растворе H_2SO_3 ($\text{pK}_1 = 1.86$; $\text{pK}_2 = 7.17$). б) Напишите уравнения реакций образования и разложения аддукта **A**.

Кулонометрическое определение общего содержания сульфита в белом вине (аддукта **A** и форм, указанных в равновесии) описано ниже. К 9.00 мл вина добавили 0.8 г NaOH и довели общий объем водой до 10 мл, при этом аддукт разрушился. На аноде электрохимически генерировали ионы I_3^- из KI в течение 4.00 мин при силе тока 10 мА, в образовавшийся раствор ввели 2.00 мл щелочного раствора вина, при этом сульфит окислился до сульфата, а часть ионов I_3^- осталась в избытке. Для восстановления этого избытка в раствор ввели 0.500 мл 0.0507 М раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Добавили крахмал и генерировали ионы I_3^- при силе тока 10 мА в течение 131 с до появления синего окрашивания.

3. а) Запишите уравнение генерации иона I_3^- .

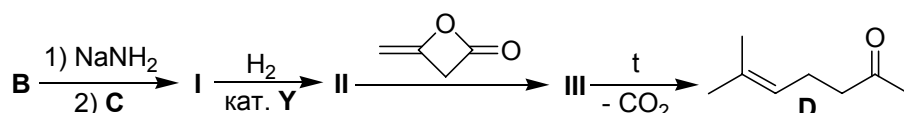
б) Определите общее содержание диоксида серы в вине (в мг/л).

$F = 96485$ Кл/моль.

РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

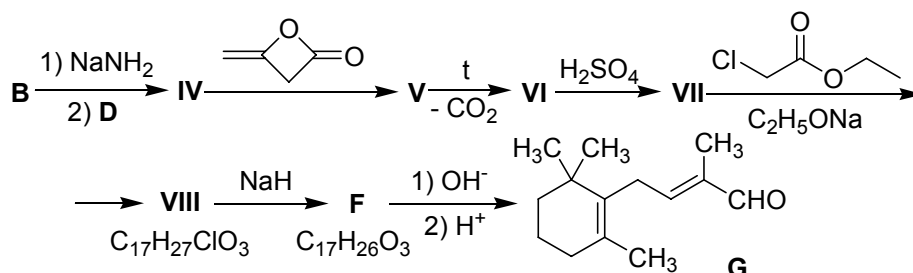
Задача 1

Людам, занимающимся интеллектуальным трудом, не обойтись без каротина, провитамина А, которыми так богаты морковь, абрикосы и другие фрукты и овощи. В нашем организме β -каротин ($C_{40}H_{56}$), имеющий симметричное строение, превращается в две молекулы ретинола (витамина А). Ниже представлены начальные стадии одного из синтезов ретинола из **В** (газ) и **С** (жидкость):



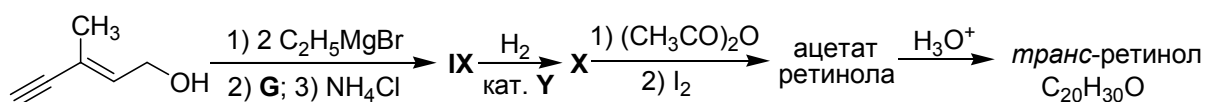
1. Напишите структурные формулы **В** и **С**, если их спектры ПМР имеют по одному синглету, масс-спектр **С** содержит фрагментные ионы 15 и 43, а $M(\text{C}) : M(\text{В}) = 2.23$. Обоснуйте Ваш вывод, заполнив соответствующие поля в листе ответов.
2. Изобразите структурные формулы **I** – **III**. Укажите, какой катализатор **Y** можно использовать для селективного превращения **I** в **II**.
3. Превращение **III** в **D** протекает через образование **E**, который в условиях реакции подвергается декарбоксилированию. Напишите структурную формулу **E**.

Дальнейший синтез ретинола был осуществлен по следующей схеме:



4. Напишите структурные формулы **IV** – **VIII** и **F**, если основная полоса в спектре поглощения **VII**, содержащего ненасыщенный цикл, практически совпадает с основной полосой соединения **VI**; **F** имеет сопряженные связи $C=C$.

Для завершения синтеза ретинола использовались следующие превращения:



5. Изобразите структурные формулы β -каротина, ретинола, его ацетата, соединений **IX**, **X**, если ретинол относится к сопряженным *транс*-полиенам.
6. Для определения структуры полиенов используются электронные спектры поглощения в интервале 200-800 нм (400-800 нм – видимая область). Рассчитайте

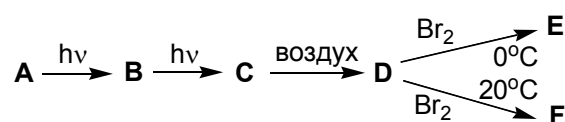
положение максимума полосы поглощения для транс-2,4-диметилгексатриена-1,3,5, ретинола и β -каротина по формуле: $\lambda_{\text{макс}} = 217 + 5 \cdot a + 30 \cdot (b - 2)$, где a – число алкильных заместителей в цепи сопряжения; b – число сопряженных кратных связей.

7. Определите, в какой цвет окрашен β -каротин, если при $\lambda_{\text{макс}} = 400$ нм окраска желтая, 450 – оранжевая, 500 – красная, 550 – фиолетовая.

Задача 2

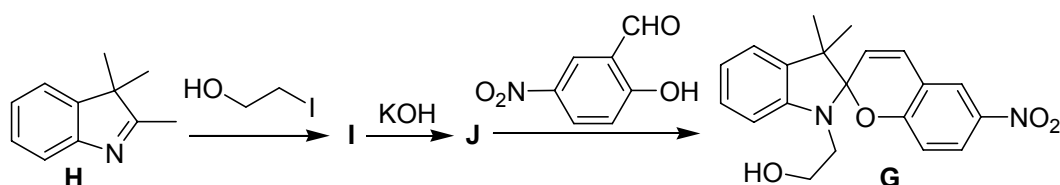
Одним из важных направлений развития органической химии является использование фотохимических процессов, как в синтетических целях, так и для изучения механизмов органических реакций. При этом направление реакции часто зависит от длины волны света, используемого для облучения.

Так, углеводород **A** ($w(\text{C}) = 93.3\%$, $M = 180$ г/моль) при облучении светом одной длины волны превращается в изомерный углеводород **B**, который при облучении светом другой длины волны изомеризуется в соединение **C**. Последнее на воздухе превращается в углеводород **D**. Взаимодействие **D** с бромом при 0°C дает продукт **E**, содержащий 49.7% углерода. При комнатной температуре в реакции **D** с бромом образуется продукт **F**, содержащий 65.4% углерода.



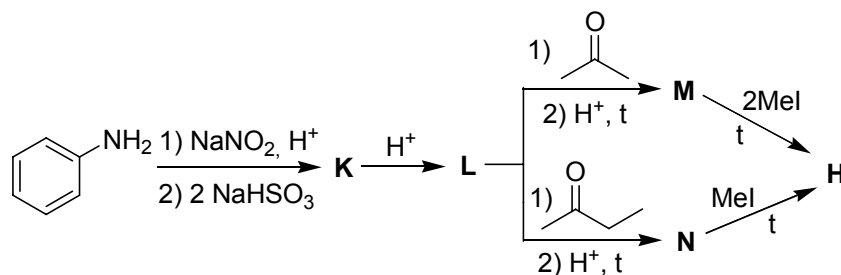
1. Определите структуры соединений **A**, **B**, **C**, **D**, **E** и **F**.
2. Предложите двухстадийный метод превращения **A** в **B**, не включающий фотохимических реакций.

Еще более интересным является соединение **G**, которое при облучении изомеризуется в интенсивно окрашенную цвиттер-ионную форму **G'**. Схема синтеза этого соединения приведена ниже:



3. Напишите структурные формулы соединений **I**, **J** и **G'**, учитывая, что раствор **J** не проводит электрический ток.

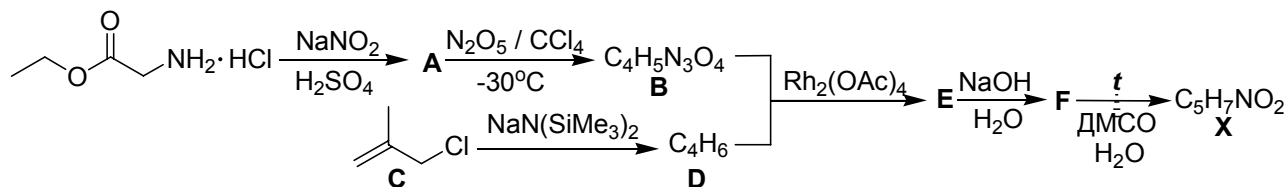
Соединение **H** можно получить несколькими способами, например:



4. Расшифруйте приведенную схему.
5. Какой путь превращения **L** в **H** (через соединение **M** или **N**) является более предпочтительным? Обоснуйте Ваш выбор.

Задача 3

В дизайне высокоэнергетических соединений перспективным является сочетание в молекуле напряженных малых циклов и функциональных групп, таких как NO_2 или N_3 . Вещество **X** впервые было получено в 2001 году и является первым представителем мононитротриангуланов. Триангуланами называются соединения, состоящие из спиросочлененных трехчленных циклов. Синтез соединения **X** был осуществлен по следующей схеме:



1. Расшифруйте предложенную схему и напишите структурные формулы соединений **A**, **B**, **D**, **E**, **F** и **X**.
2. К какому типу реакций относится взаимодействие вещества **B** с веществом **D**?
3. Назовите соединение **X**, используя систематическую номенклатуру ИЮПАК.
4. Напишите структурную формулу тетраацетата диродия, учитывая, что все атомы водорода в этой молекуле эквивалентны.
5. Если вместо соединения **C** использовать 2-(хлорметил)бутен-1 **C'**, продукт **X'** образуется в виде смеси стереоизомеров. Напишите структурную формулу **X'** без учета стереохимии. Какое число стереоизомеров существует для соединения **X'**? Приведите их структурные формулы.

6. Предложите схему синтеза металлилхлорида (С) из *трет*-бутилового спирта (не более 3 стадий).

РАЗДЕЛ IV. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Смесь зеленого Me_2O_n и черного простого вещества **A**, хорошо проводящего ток, нагрели до 750°C и пропустили Cl_2 до полного протекания реакции. Из 2.3499 г смеси образовалось 3.8006 г розово-фиолетового вещества **F** и выделилось 0.8400 л (н.у.) газа **B**. Вещество **F** растворили в воде в присутствии следов $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{(n-1)+}$ и получили светло-зеленый раствор, при охлаждении которого цвет изменяется до фиолетового, а при нагревании до желто-зеленого. При добавлении к этому раствору аммонийной соли одноосновной карбоновой кислоты алифатического ряда – **G**, образуется фиолетовый раствор, цвет которого не зависит от температуры. Из этого раствора можно выделить как фиолетовую соль **D**, так и темно-зеленую соль **E**. Элементный состав этих солей одинаков (21.56% **Me**; 19.90% **C**; 4.90% **Cl**; 4.97 % **H**; 48.67% **O**), а содержание H_2O разное (19.92% в **D** и 22.41% в **E**). В 1970 г Chang и Jeffrey структурно охарактеризовали **E**.

Длина связи Å (число связей)				Средний валентный угол			
Me–O _a	Me–O _b	Me–O _c	C–O	Me–O _a –Me	O _a –Me–O _c	O _a –Me–O _b	O _b –C–O _b
1.89	1.98	2.05	1.27	120	177	95	119
(3)	(12)	(3)	(12)				

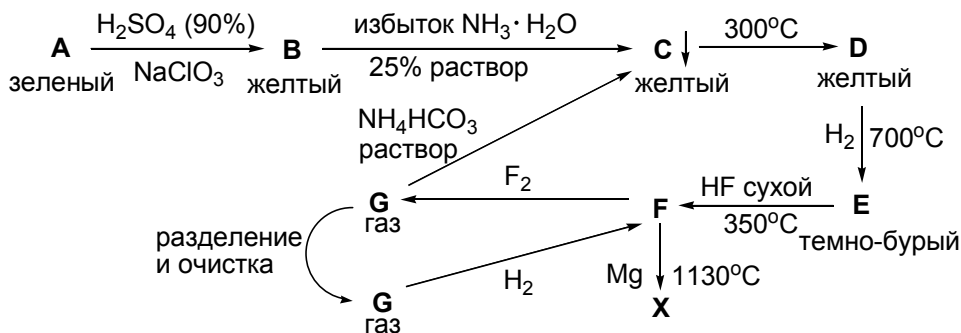
1. Расшифруйте Me_2O_n , **A**, **F** и **B**, если в молекуле **B** имеется тройная связь.
2. Изобразите структурную формулу **B** и фрагмента слоистой структуры из шести атомов для **A**.
3. Вычислите выход **F**, если имелись потери механические.
4. Расшифруйте кислоту **G** и соли **D** и **E**, если **D** переходит в **E** при старении.
5. Изобразите структурную формулу катиона соли **E**.
6. Укажите формулы катионов в фиолетовом, светло-зеленом и желто-зеленом растворах **F**, если их электропроводности соотносятся как в растворах Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ и $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, а координационное число **Me** равно 6.
7. Предложите механизм действия $\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6^{(n-1)+}$, если на I стадии растворения на поверхности **F** образуется ассоциат с мостиком Cl .

8. Выведите формулу для расчета pH в растворе аммонийной соли (у **G** $K_{a1} = 1.74 \cdot 10^{-5}$, а у аммиака $K_{a2} = 5.75 \cdot 10^{-10}$). Вычислите pH в растворе.

Задача 2

Памяти ликвидаторов аварии на химкомбинате «Маяк» посвящается

Узбекистан обладает крупнейшими месторождениями металла **X** на территории СНГ. По одной из современных технологий, сырьём для его производства служит оксид **A** (84.8% **X**), в составе которого **X** находится в двух степенях окисления (одна из которых – максимальная для **X**). В промышленности металл **X** получают по схеме:



Четырехзарядный комплексный анион кислоты **B** содержит только **X**, кислород, три сульфат-иона; средняя соль **C** содержит азот, кислород, водород и **X** ($n(\text{X}) : n(\text{N}) = 1 : 1$). Из 1.000 г очищенного **G** может быть получено не менее 0.891 г, но не более 0.892 г **F**. Вещества **D** – **G** бинарные, изменение степени окисления **X** сопряжено с изменением окраски соединений.

1. Установите состав соединений **A** – **X**. Приведите уравнения всех реакций, представленных на схеме.
2. Какова цель этапа разделения и очистки **G** при производстве **X**?
3. Приведите структуры соединений состава $\text{XC}_{20}\text{H}_{20}$ и $\text{XC}_{16}\text{H}_{16}$, в которых степень окисления **X** одинакова (и совпадает с одной из проявляемых металлом **X** в оксиде **A**); в каждом из указанных соединений по отдельности все атомы углерода эквивалентны и принадлежат ароматическим системам.

Задача 3

Уж если золото ржавеет, что о железе говорить...

Джеффри Чосер. Пролог к «Кентерберийским рассказам»

В 1842 году выдающийся английский математик и астроном сэр Джон Гершель изобрел альтернативный фотографический процесс, названный им *цианотип* (другие названия – *blue print*, *синекопия*). В основе этого процесса лежит фотохимическая реакция, происходящая при засвечивании светло-зеленых кристаллов комплексной соли **A**, нанесенных из раствора на любую поверхность. Известно, что 1.997 г **A**

обесцвечивают 56.1 мл подкисленного 0.1 М раствора KMnO_4 . Получают **A** действием дикарбоновой кислоты **B** и соли этой кислоты **C** на осадок **D**. Последний образуется в результате приливания избытка аммиака к раствору некоторой соли. Соединение **D** не проявляет кислотных свойств. При длительном прокаливании масса **D** уменьшается на 25.27% за счет удаления воды. Нагревание бесцветных кристаллов **B** выше 100°C дает три газа; если привести их к нормальным условиям, то газовая смесь потеряет в весе 42.85%. Нагревание соли **C** дает четыре газа.

1. Определите формулы **A**, **B**, **C**, **D**. Запишите уравнение реакции получения **A**.
2. Запишите уравнение реакции, происходящей при засвечивании **A** (при этом молекулярная масса комплексного иона уменьшается в 1.38 раза и в составе нового комплекса присутствует прежний лиганд).
3. Предложите реагенты и реакции для проявления негативного и позитивного изображения.

В *хризотип-процессе* (от греческого хризос – золото) изображение составлено частицами коллоидного золота. Для этого бумагу, пропитанную солью **A**, после экспонирования помещают на краткое время в проявитель – нейтрализованный содой раствор золота в царской водке. Этот процесс, разработанный в свое время Гершелем, имел существенный недостаток, связанный с протеканием конкурирующей реакции, приводящей к равномерному выделению золота по всей площади снимка.

4. Запишите основную и конкурирующую реакцию хризотип-процесса. Укажите требования, предъявляемые к проявителю.

Для преодоления указанного недостатка в 1987 году английский фотохимик Майкл Вэр предложил добавлять в раствор хлораурата лиганд, получаемый взаимодействием сульфида натрия и β -бромпропановой кислоты. Оптимальные свойства проявителя наблюдаются при мольном соотношении хлораурат : лиганд = 1 : 3, при этом в продуктах реакции взаимодействия хлораурата и лиганда (выход 100%) появляется 1 моль соответствующего сульфоксида (органического соединения с группой >S=O).

5. Запишите реакцию приготовления проявителя и саму реакцию проявления в модифицированном Вэром хризотип-процессе.

РАЗДЕЛ V. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

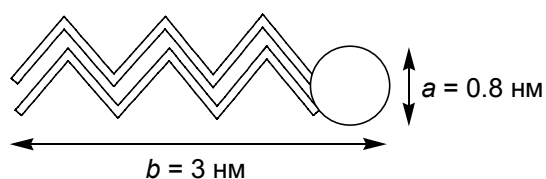
При изучении реакции $Tl^{*3+} + Tl^+ \rightarrow Tl^{*2+} + Tl^{3+}$ ($C_{Tl^{*3+}} = C_{Tl^+} = 10^{-4}$ моль/л) с использованием радиоактивных изотопов было установлено, что в интервале $pH = -1 \dots 0$ скорость не зависит от $[H^+]$ и предложили два возможных механизма реакции: А – с переносом двух электронов $Tl^{*3+} + Tl^+ \rightarrow Tl^{*2+} + Tl^{3+}$ (k_1); В – с переносом одного электрона $Tl^{*3+} + Tl^+ \rightleftharpoons Tl^{*2+} + Tl^{2+}$ ($k_1; k_{-1}$) и $Tl^{*2+} + Tl^{2+} \rightarrow Tl^{*+} + Tl^{3+}$ (k_2). В 1961 году Gilks и Nord-Waind расширили диапазон pH до +1 и показали, что реакция идет по разным потокам от разных частиц $Tl^*(III)$, а $k_{эксп} = \frac{k_1 \cdot [H^+] + k_2 \cdot K_a}{K_a + [H^+]}$ зависит от pH (k_1 и k_2 константы скорости по разным потокам; K_a – константа равновесия между двумя частицами $Tl^*(III)$ в интервале $pH = -1 \dots 1$).

$[H^+]$, моль/л	10	7.5	5.0	2.5	1.0	0.75	0.50	0.25	0.10
$k_{эксп} \cdot 10^5$, л/(моль · с)	7.405	7.406	7.410	7.420	7.449	7.464	7.492	7.567	7.727

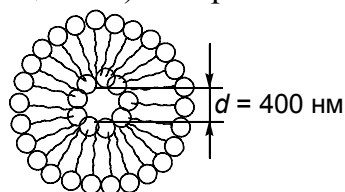
- Используя стационарные приближения, выведите кинетические уравнения для механизмов А и В.
- Укажите более вероятный механизм, если для реакций $Me^{2+} + Tl^{3+}$, идущих через Tl^{2+} , величина $k_{эксп} > 10^{-2}$ л/(моль · с).
- Предложите уравнения для расчета мольных долей (α_i) ионов $Tl(III)$ в растворе, если K_B для $Tl(OH)_3$: $K_1 = 6.61 \cdot 10^{-13}$; $K_2 = 4.79 \cdot 10^{-13}$; $K_3 = 1.74 \cdot 10^{-13}$.
- Вычислите α_i для $[H^+]$: 10; 5.0; 1.0; 0.50 и 0.10 моль/л и изобразите график зависимости α_i от pH .
- Укажите две частицы $Tl(III)$, в виде которых $Tl(III)$ преимущественно существует при $pH = -1 \dots 1$. Напишите уравнение равновесия между этими частицами, которое описывается константой K_a .
- Вычислите K_a , k_1 , k_2 и скорость реакции при $pH = 0.42$.
- Предложите двухпоточный механизм реакции, если оба потока относятся к типу А.
- Методом стационарных приближений выведите кинетическое уравнение, которому отвечает выражение $k_{эксп}$.
- Оцените выражение ЭДС (E^0) этой реакции в стандартных условиях.
- Напишите уравнение реакции, объясняющее невозможность дальнейшего расширения диапазона pH или повышения $C_{Tl^{3+}}$.

Задача 2

Схематическое строение молекулы липида (лецитина) изображено на рисунке:



Молекула липида



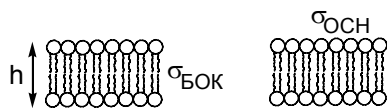
Липосома (вид проекции на плоскость листа)

Неполярный «хвост» липидной молекулы, в отличие от полярной «головки», нерастворим в воде. Поэтому молекулы липида, находясь в водном окружении, организуются в особые структуры – липосомы (см. рисунок).

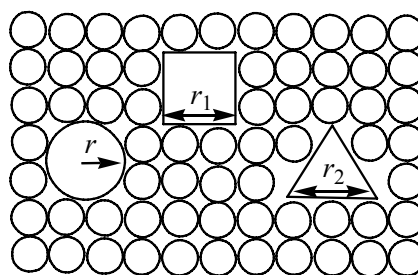
Строение липосомы позволяет минимизировать контакт между водой и гидрофобными «хвостами» липидов. Для приготовления раствора, содержащего липосомы диаметром $d = 400$ нм, 1 мг липида с молекулярной массой 780 г/моль был растворён в 1 мл воды.

1. Рассчитайте, сколько липосом содержит приготовленный раствор.
2. Рассчитайте, какая доля воды от общего количества (в %) находится внутри липосом.

Мембрана липосом широко используется в качестве модели мембраны живых клеток. Например, образование пор в мембране хорошо изучено на липосомах. Энергия образования (E) поры произвольной формы в мембране липосом равна $E = S_{\text{БОК}}\sigma_{\text{БОК}} - S_{\text{ОСН}}\sigma_{\text{ОСН}}$, где $S_{\text{БОК}}$, $\sigma_{\text{БОК}}$ и $S_{\text{ОСН}}$, $\sigma_{\text{ОСН}}$ – соответственно площадь и поверхностное натяжение боковой части поры и ее оснований:



Пора (вид сбоку)



Поры разных форм в мембране (вид сверху)

3. Найдите зависимость E от r (радиуса поры) для цилиндрической поры. Изобразите эту зависимость графически.
4. Рассчитайте критический радиус поры (r_{X}), выше которого происходит необратимое увеличение размеров этой поры и разрушение липосомы. Примите отношение $\sigma_{\text{БОК}} / \sigma_{\text{ОСН}}$ равным 10.
5. Выведите зависимость E от r для: а) квадратной поры (r_1 – сторона квадрата), б) треугольной поры (r_2 – сторона равностороннего треугольника).

6. Как соотносятся критические радиусы в одной мембране для пор цилиндрической (r), квадратной (r_1) и треугольной (r_2) формы?

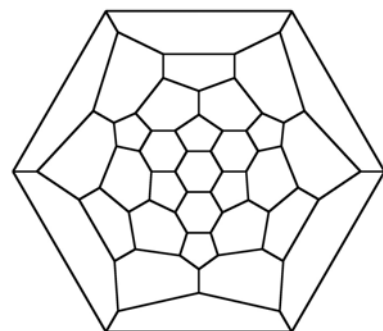
В живых системах между растворами внутри и снаружи мембраны существует разность потенциалов (U), учёт которой дает уравнение:

$$E = S_{\text{бок}} \sigma_{\text{бок}} - S_{\text{осн}} \sigma_{\text{осн}} - S_{\text{осн}} \frac{CU^2}{2} \quad (1)$$

7. Изобразите на одном графике зависимость E от r (форма поры произвольная) для случаев $U = 0$ и $U \neq 0$. Ответ подтвердите расчётами. Величина C в уравнении (1) является постоянной для данной мембраны.

Задача 3

Молекула фуллерена C_{60} имеет форму, близкую к сферической, и характеризуется икосаэдрической симметрией. Ее поверхность состоит из правильных пятичленных и «полуправильных» шестичленных углеродных циклов (с углами 120° , но чередующимися связями разной длины). Все атомы углерода эквивалентны и находятся в sp^2 -гибридном состоянии. Высшие фуллерены (C_{70} и далее) также состоят из пяти- и шестичленных циклов, хотя их форма менее правильна. Удобным способом изображения строения фуллеренов являются диаграммы Шлегеля (на рисунке для C_{60}), т.е. плоские графы, вершины которых отвечают атомам углерода, а соединяющие их ребра – C–C связям.



Согласно теореме Эйлера, для односвязных трехмерных многогранников выполняется соотношение $V + G - P = 2$, где V – число вершин, G – число граней, P – число ребер.

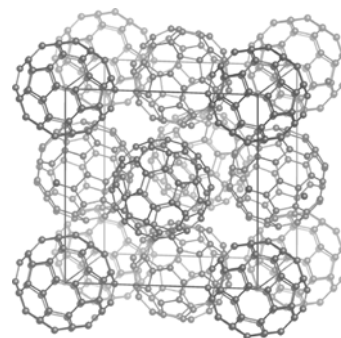
1. а) Как связано число атомов углерода (вершин) в молекуле фуллерена с числом связей (рёбер), с числом пяти- и шестиугольников (граней)? б) Сколько пяти- и шестичленных циклов может в принципе содержаться в молекуле фуллерена из чётного числа N атомов? в) Сколько их имеется в молекулах C_{60} и C_{70} ?

Наиболее устойчивые фуллерены отвечают «правилу изолированных пятиугольников», т.е. не содержат смежные (имеющие общие связи) 5-членные циклы.

2. а) Сколько пятиугольников может соседствовать с шестиугольником в таких молекулах? б) Сколько шестиугольников может соседствовать с пятиугольником? с) Какая наименьшая молекула отвечает указанному правилу?

3. Какова наименьшая молекула, в которой никакие два атома из разных пятичленных циклов не связаны между собой?

Одна из модификаций фуллерита C_{60} (кристаллического фуллерена) представляет собой гранцентрированную кубическую (ГЦК) упаковку молекул C_{60} , в которой все молекулы практически свободно вращаются (см. рисунок). Известно, что расстояние от геометрического центра молекулы C_{60} до ядер атомов углерода составляет 3.57 \AA , а радиус Ван-дер-Ваальса атома углерода – 1.5 \AA .



4. а) Каково координационное число молекулы C_{60} в такой упаковке? б) Рассчитайте параметр (а) ячейки (ребро куба, Å) и в) плотность (г/см^3) фуллерита.

Фуллерен C_{60} образует с Cs ионное кристаллическое соединение **A**, в котором катионы Cs находятся в октаэдрических пустотах фуллерита, а молекулы C_{60} могут свободно вращаться. Энергия ионной решетки определяется как кулоновская энергия взаимодействия всех ионов друг с другом, отсчитанная от состояния, в котором ионы разнесены на бесконечное расстояние (идеальный ионный газ). Она вычисляется, исходя из энергии взаимодействия ближайших ионов противоположного знака. Учет более удаленных ионов производится умножением результата на константу Маделунга, которая зависит от геометрической структуры кристалла.

5. а) Каково количество октаэдрических пустот в расчёте на одну молекулу C_{60} ? б) Укажите стехиометрию соединения **A**. в) С какими известными соединениями будет сходно строение **A** (выберите структурный тип из числа приведенных ниже). г) Оцените энергию (кДж/моль) кристаллической решетки соединения **A**.

Для оценки используйте нужное значение константы Маделунга: CsCl – 1.76267, NaCl (каменная соль) – 1.74756, CaF_2 (флюорит) – 2.51939, $\alpha\text{-ZnS}$ (вюртцит) – 1.64132, TiO_2 (рутил) – 2.408, $\beta\text{-SiO}_2$ – 2.2197, Al_2O_3 – 4.1719.

Ионный радиус Cs^+ составляет 1.67 \AA . Заряд электрона равен $1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$. Электрическая постоянная $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Кл/(В}\cdot\text{м)}$.