

## Задания 2 теоретического тура

### Неорганическая химия

#### Задача 1 (для 9 и 10 классов)

Взаимодействие светло-серого металла  $X$  в атмосфере простого вещества  $Y^{**}$  проводили при различных температурах. При  $450^{\circ}\text{C}$  из  $1.00$  г металла получено  $3.50$  г тёмного кристаллического порошка  $X_1$  (*р-ция 1*), при  $600^{\circ}\text{C}$  –  $4.33$  г тёмного кристаллического порошка  $X_2$  (*р-ция 2*), а при  $720^{\circ}\text{C}$  –  $2.67$  г оранжевого порошка  $X_3$  (*р-ция 3*). Весь  $X_3$  растворили в горячем растворе гидроксида натрия (*р-ция 4*), раствор нейтрализовали и добавили нитрат серебра (*р-ция 5*). Выпал желтоватый осадок массой  $1.31$  г. Если реакцию при  $720^{\circ}\text{C}$  проводить в присутствии бромида натрия, то вместо  $X_3$  образуется вещество  $X_4$  (*р-ция 6*), причем теоретически из  $1.00$  г металла можно получить  $3.02$  г  $X_4$ .

$X_1$  и  $X_3$  нерастворимы в воде, а  $X_2$  растворяется.  $X_1$  имеет полимерное строение: в нем каждый атом  $X$  окружен шестью атомами  $Y$ , которые связаны с не более чем двумя атомами  $X$ . В структуре  $X_3$  и  $X_4$ , атомы  $X$  лежат в вершинах одного и того же правильного полиэдра, при этом в  $X_3$  две трети атомов  $Y$  связаны с тремя атомами  $X$ .

Из раствора в тетрагидрофуране (thf) вещество  $X_1$  кристаллизуется в виде продукта  $X_5$  с массовой долей  $Y$   $43.43\%$ . Нагревание  $X_5$  в вакууме приводит вновь к  $X_1$ .

Комплекс  $X_6$ , содержащий  $\sim 25\%$   $Y$ , образуется при кипячении  $X_5$  в толуоле с 1,1,1-трис(дифенилфосфинометил)этаном (tdppme). Его восстановление амальгамой натрия в тетрагидрофуране в атмосфере азота в присутствии 1,1-бис(дифенилфосфино)метана (dppm) (*р-ция 7*) приводит к образованию комплекса  $X_7$ , не содержащего  $Y$  с массовой долей  $X$   $8.47\%$ .

#### **Вопросы:**

1. Определите состав веществ  $X_1$  –  $X_4$ . Ответ обоснуйте, подтвердите расчетом.
2. Запишите уравнения реакций 1 – 6.
3. Изобразите или подробно опишите строение  $X_1$ ,  $X_3$  и  $X_4$ .
4. Определите состав  $X_5$ ,  $X_6$  и  $X_7$ , подтвердите его расчетом.

---

\*\* Далее элементы и простые вещества обозначены одной буквой

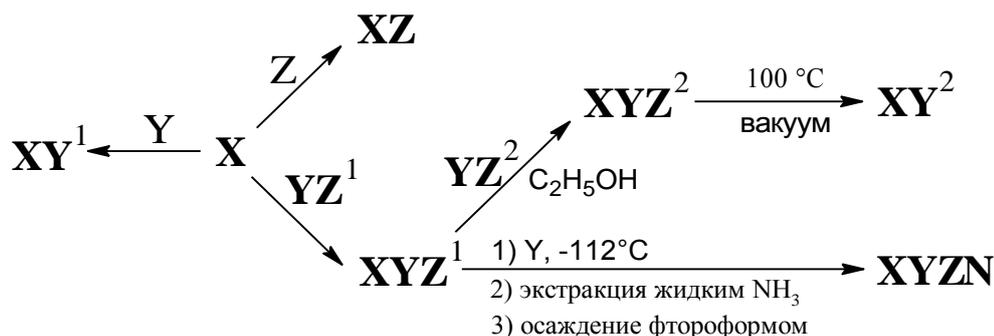
5. Для вещества  $X_5$  изобразите все изомеры.
6. Какой комплекс образуется, если *p-цию* 7 проводить в атмосфере аргона?  
 Ответ обоснуйте.

**Справочные данные:**

1. thf  $C_4H_8O$   $M_r = 72.11$
2. tdppme  $C_{41}H_{39}P_3$   $M_r = 624.67$
3. dppm  $C_{25}H_{22}P_2$   $M_r = 384.39$

**Задача 2 (для 9 и 10 классов)**

Элементы  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  образуют между собой ряд соединений, часть из которых представлена на схеме. Качественный состав вещества отражен в его названии (например,  $XYZN$  состоит из элементов  $X$ ,  $Y$ ,  $Z$  и азота), различные по количественному составу соединения имеют разные индексы. Простые вещества в различных аллотропных модификациях обозначаются одинаково.



Все вещества, содержащие элемент  $X$  – твердые при комнатной температуре и атмосферном давлении, вещества  $YZ^1$  и  $YZ^2$  – жидкие. В соединениях  $XY^1$  и  $XY^2$  средняя степень окисления каждого элемента целая. Потеря массы при переходе  $XYZ^2 \rightarrow XY^2$  (*p-ция* 1) составляет 60.4%.

Вещество  $XY^3$  до настоящего времени не удалось получить в чистом виде.

1) По одной из методик через  $XYZ^1$ , смоченный небольшим количеством аммиака, пропускали газ  $Y$  в течении 15 минут при  $-112\text{ }^\circ\text{C}$  (*p-ция* 2). Затем целевой продукт экстрагировали жидким аммиаком, в котором  $XYZ^1$  не растворим. Раствор в жидком аммиаке вылили во фтороформ, при этом в осадок выпало красное вещество  $XYZN$ , разлагающееся при повышении температуры.

Для установления состава навеску  $XYZN$  нагрели до  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ , при этом начал выделяться газ, который собрали, и измерили его плотность при

нормальных условиях ( $T=273\text{K}$ ,  $p = 1\text{атм}$ ), она составила  $0.872\text{ кг/м}^3$ . После анализа твердого остатка установили, что он содержит в себе 3 вещества:  $\text{XYN}^1$ ,  $\text{XYN}^2$  и  $\text{XYZ}^1$ , которые находятся в мольном соотношении  $1 : 9.59 : 31.8$ . Потеря массы составила  $71.7\%$ .

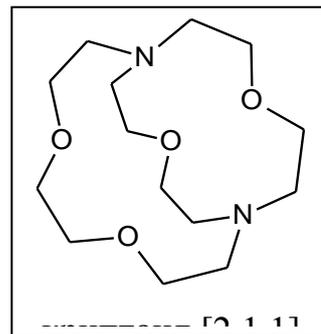
2) В другой работе в аммиачном растворе, содержащем  $\text{XY}^3$ , растворили эквимолярное количество криптанда [2.1.1], а затем раствор упарили при  $-50^\circ\text{C}$ , получив в остатке красное кристаллическое вещество А. Упарив раствор без криптанда при  $-60^\circ\text{C}$ , исследователи обнаружили в твердом остатке только вещество  $\text{XYZ}^1$  (*p-ция 3*).

При облучении легкого стабильного природного изотопа X нейтронами образуются атомы Z и B (*p-ция 4*).

Атомы Z используют в качестве радиоактивной метки. Для введения метки в XZ его выдерживают в атмосфере Z, содержащей радиоактивные атомы. Для направленного синтеза меченных соединений можно использовать продукт реакции меченного XZ с  $\text{AlBr}_3$  (*p-ция 5*).

### Вопросы:

1. Определите элементы X, Y, Z.
2. Определите вещества А-С,  $\text{XY}^{1-3}$ ,  $\text{YZ}^{1-2}$ , Z, XZ, XZ',  $\text{XYN}^{1-2}$  и XYZN, а также состав газа, выделяющегося при разложении XYZN, ответ подтвердите расчетами. Запишите уравнения реакций 1 – 5, укажите условия их проведения.
3. Почему реакция  $\text{XYZ}^1$  с  $\text{YZ}^2$  проводится в этиловом спирте, а не в воде?
4. Для чего  $\text{XY}^2$  используется на космических станциях (запишите уравнение реакции)?
5. Почему исследователи использовали именно криптанд [2.1.1], какую роль он выполнял?
6. Рассчитайте удельную радиоактивность (в Кюри<sup>††</sup> на грамм) вещества С, если период полураспада Z равен 12.3 года. Считайте, что вещество чистое.

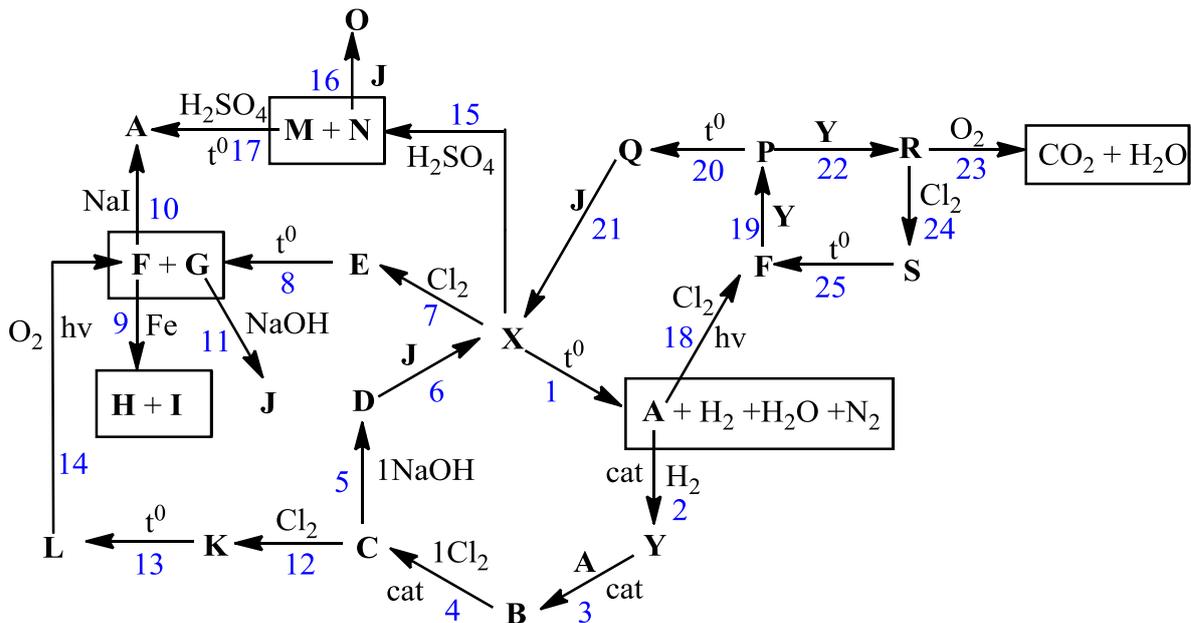


<sup>††</sup> Активность вещества равна 1 Кюри, если в нем каждую секунду происходит  $3.7 \cdot 10^{10}$  радиоактивных распадов.

**Задача 2 (для 9 и 10 классов)**

**«Пристегнись крепче»**

В первой половине прошлого века использование **X** позволяло автомобилям на дорогах общего пользования достигать «космической» скорости 430 км/ч, а позднее и 450 км/ч. Это оказалось возможным благодаря тому, что **X** не потребляет кислород при сгорании. Для предотвращения детонации **X** при хранении использовали топливную смесь, содержащую 4 масс. % **Y**. Схема превращений веществ с участием **X** и **Y**:



**Примечания к схеме:**

1) Если продукты реакции выделены в рамку, то в данной реакции других веществ не образуется.

2) **O** бесцветный газ тяжелее кислорода. В реакции **15** **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>** – реагент, а в реакции **17** выступает в качестве катализатора.

3) В реакции **9** образуется жидкость **H** и твердый продукт **I**. **J** можно отыскать в таблице растворимости.

4) **B**, **C**, **K**, **M** являются кислотами, **L** не содержит кислород и используется в качестве растворителя.

**Задание:**

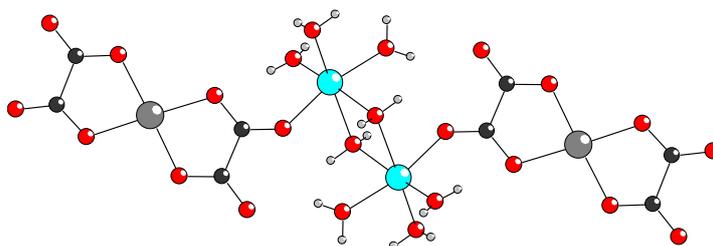
Составьте полные уравнения всех **25** реакций, аргументируйте свой выбор реагентов для них.

#### Задача 4 (для 9 и 10 классов)

##### Предшественники биметаллических систем

В 2019 г. в Институте неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН синтезированы соединения **C**, **E** и **H**, которые при температуре 300–400 °С разлагаются с образованием биметаллических продуктов. Полученные таким способом образцы состоят из частиц размером от 5 до 50 нм. В последние годы такие соединения, получившие название наносплавы, стали широко использоваться в катализе, обгоняя по эффективности своих монометаллических аналогов. Ниже описана схема получения наносплавов **D**, **F** и **I**, а также их предшественников **C**, **E** и **H**.

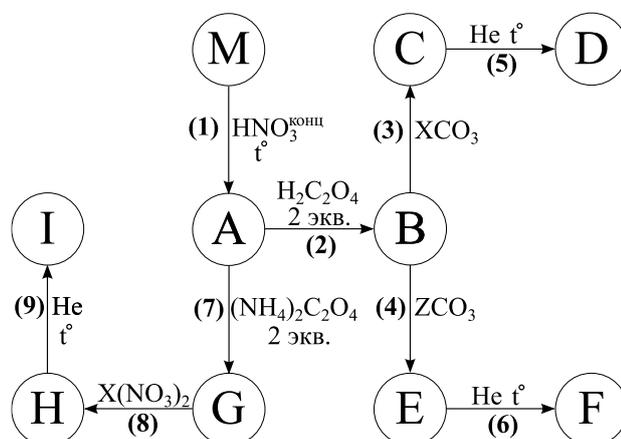
Благородный металл **M** растворяется в концентрированной азотной кислоте при нагревании (*p-ция 1*) с образованием соединения **A**. При взаимодействии **A** с двумя эквивалентами щавелевой кислоты (*p-ция 2*) получается соединение **B**. Если к полученному раствору **B** добавить свежесоаженные карбонаты металлов  $XCO_3$  или  $ZCO_3$ , то при аккуратном упаривании раствора образуется двойная комплексная соль **C** (*p-ция 3*) или мономолекулярный четырёхъядерный комплекс **E** (*p-ция 4*), соответственно. Известно, что массовое содержание воды в соединении **C** составляет 34,55 %, а в соединении **E** – 39,53 %. По данным рентгеноструктурного анализа олигомер **E** имеет следующее строение (показана структура координационного узла без учета внешнесферной воды).



При нагревании **C** в атмосфере гелия образуется твердый раствор **D** (*p-ция 5*), в котором массовая доля **M** составляет 64,36 %. При нагревании **E** в атмосфере гелия образуется интерметаллид **F** (*p-ция 6*), в котором массовая доля **M** 61,94 %. Мольное соотношение металлов в соединениях **C**, **D**, **E** и **F** одинаковое.

Если к соли **A** добавлять вместо щавелевой кислоты два эквивалента оксалата аммония, то образуется оранжевая соль **G** (*p-ция 7*).

При взаимодействии раствора **G** с раствором нитрата  $X(NO_3)_2$  после медленного упаривания кристаллизуется соль **H** (*р-ция 8*), в которой массовое содержание воды составляет 23,71 %. Разложение соли **H** в инертной атмосфере, приводит к образованию биметаллического твердого раствора **I** (*р-ция 9*), в котором массовая доля **M** составляет 73,04 %.



Будучи благородным металлом, **M** обладает высокой стоимостью, поэтому все содержащие его растворы необходимо собирать, а затем перерабатывать и тщательно очищать. Для такой тонкой очистки удобно использовать приведенный ниже подход. Соединение **J** образуется при взаимодействии раствора **A** с избытком концентрированного раствора аммиака (*реакция 10*). Затем раствор **J** аккуратно упаривают и добавляют концентрированную соляную кислоту до  $pH \sim 1$ , при этом количественно осаждается соединение **K** (*реакция 11*). Металл **M** можно выделить в чистом виде восстанавливая **K** водородом при нагревании (*реакция 12*).



Если к раствору **A** добавить сначала концентрированную соляную кислоту, а затем аккуратно добавлять раствор аммиака образуется осадок соединения **L**. Дополнительно известно, что содержание всех элементов в **L** такое же, как в соединении **K**.

### Вопросы:

1. Определите металлы **M**, **X** и **Z**, а также формулы соединений **A** – **I**.  
Напишите уравнения реакций **1** – **9**, приведенных на схеме.

2. Приведите уравнения двух реакций **различных** процессов, в которых в качестве катализатора используется металл **М** в виде простого вещества или в составе соединений.
3. Как называется процесс тонкой очистки и выделения благородных металлов?
4. Приведите координационные формулы соединений **Ж** и **К**. Напишите уравнения реакций **10** – **12**.
5. Соединение **К** может существовать в виде двух изомеров. Приведите структурную формулу **К**, а также кратко (1-2 предложения) поясните, почему именно этот изомер образуется в реакции **11**.
6. Напишите координационную формулу соединения **Л**. Приведите тривиальное название **Л**, а также назовите его по систематической номенклатуре.

**Задача 5 (для 9, 10 и 11 классов)**

***«Ты носи меня река...»***

Металл **Х**, существование которого было предсказано Менделеевым, обнаружен в начале 20 века в основном силикате бериллия, собственных месторождений **Х** почти не образует. Будучи тугоплавким (по температурам кипения и плавления уступает лишь вольфраму) и стойким к коррозии, **Х**, несомненно, нашел бы широкое применение, если бы не его редкость, а значит и высокая стоимость. На данный момент основная часть металла идет на производство катализаторов риформинга нефти, а также на разнообразные сплавы.

При сжигании металла **Х** (**р-ция 1**), а также его сульфидов, присутствующих в природе, образуется летучий высший оксид **А**, который кристаллизуется в виде светло-желтых гигроскопичных кристаллов. При взаимодействии металла с избытком хлора (**р-ция 2**) образуются кристаллы вещества **С**, которое в газовой фазе состоит из двух связанных по ребру октаэдров, а вещество **А** – из двух связанных общей вершиной тетраэдров.

Соль **В**, образующаяся при добавлении гидроксида калия к концентрированному водному раствору **А** (**р-ция 3**), не обладает сильными окислительными свойствами, поэтому для получения **Х** в низких степенях окисления используют достаточно сильные восстановители. Так при

восстановлении **В** в растворе 8 – 13 М соляной кислоты йодидом калия (*р-ция 4*) или фосфорноватистой кислотой образуются желто-зеленые кристаллы **Д**, которые также можно получить сплавлением **С** с хлоридом калия (*р-ция 5*).

Из соединения **Д** может быть получен ряд цианидных комплексов металла. К желто-зеленому раствору **Д** в воде добавляют избыток твердого цианида калия, при этом через несколько минут раствор приобретает серо-черную окраску (*р-ция 6*). Спустя 30 минут раствор выливают в этанол, при этом кристаллизуются серо-черные кристаллы **Е**, их перекристаллизовывают из горячего метанола и высушивают. После анализа полученные кристаллы **Е** растворяют в воде и добавляют раствор боргидрида калия (*р-ция 7*). Через 17 часов у раствора появляется заметная голубая окраска, а еще через 24 часа аналогично соединению **Е** из раствора выделяют голубые кристаллы комплекса **Г**.

Вещества **Д**, **Е** и **Г** исследовали с использованием стандартной методики:

*«Навеску соединения металла X массой 1.000 г растворяют в 50 мл воды, добавляют 10 мл 30%-ной перекиси водорода и 5 мл 5М раствора NaOH. Смесь нагревают для удаления избытка перекиси водорода, переносят в мерную колбу на 100 мл и доводят до метки дистиллированной водой. Для дальнейшего анализа отбирают аликвоты объемом 10.00 мл.*

*Аликвоту раствора вносят в 50 мл 20%-ной серной кислоты, нагревают до 80°C и добавляют небольшой избыток нитрона, при этом почти количественно выпадает осадок 1, содержание азота в котором составляет 9,94%.*

*К другой аликвоте добавляют тетрафенилборат натрия, при этом выпадает осадок 2, содержание бора в котором составляет чуть выше 3%.»*

Массы осадков записаны в таблицу, приведенную ниже. В каждом случае проводилось несколько измерений:

	<b>Д</b>	<b>Е</b>	<b>Г</b>
m(осадок 1), г	0.118; 0.117; 0.119	0.115; 0.116; 0.116	0.129; 0.129
m(осадок 2), г	0.149; 0.147; 0.146	0.291; 0.292; 0.289	0.240; 0.243; 0.241

Интересные вещества могут быть получены и из соединения **С**. Действием циклопентадиенила калия в тетрагидрофуране получается вещество **Г**

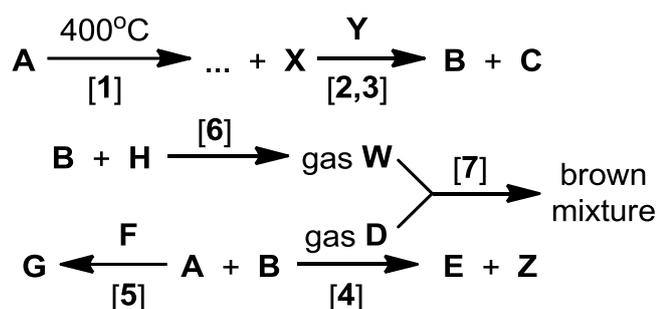


При пропускании газа **D** через раствор соли **A** в жидкости **B**, образуется осадок металла **Z** (*р-ция 4*), газообразных продуктов при этом не выделяется. После вакуумной дистилляции среди твёрдых продуктов также обнаружено вещество **E**, имеющее общий катион с солью **A**.

Добавление к раствору **A** в **B** вещества **F**, приводит к образованию в растворе новой трёхэлементной комплексной соли **G**, которая состоит из изоэлектронных катионов и анионов, каждый из которых содержит 9 плоскостей симметрии и центр инверсии (*р-ция 5*), причем **A**, **B** и **F** вступают в реакцию в соотношении 1:1:1.

Молярная масса соли **H** отличается от **A** на 2 г/моль, при добавлении к ней жидкости **B** происходит выделение бесцветного газа **W** (*р-ция 6*), который при смешивании с **D** образует газовую смесь бурого цвета (*р-ция 7*).

Описанные выше превращения представлены ниже в виде схемы.



1. Расшифруйте неизвестные вещества **A – H** и **W – Z**, напишите уравнения реакций **1 – 7**. Во всех зашифрованных веществах содержится единственный металл.

2. Сравните устойчивость катионов, входящих в состав **A** и **H**.

Газы **I** и **J** можно получить из **D** и **X**, причём **J** – только из **I** в избытке **X** (*р-ция 8*). Газ **J** способен реагировать с раствором иодида натрия с образованием бурого раствора (*р-ция 9*), окраска которого исчезает при взаимодействии с раствором тиосульфата натрия (*р-ция 10*).

3. Изобразите структурные формулы газов **I** и **J**, напишите уравнения реакций **8 – 10**. Укажите применение реакции **10** в химической практике.

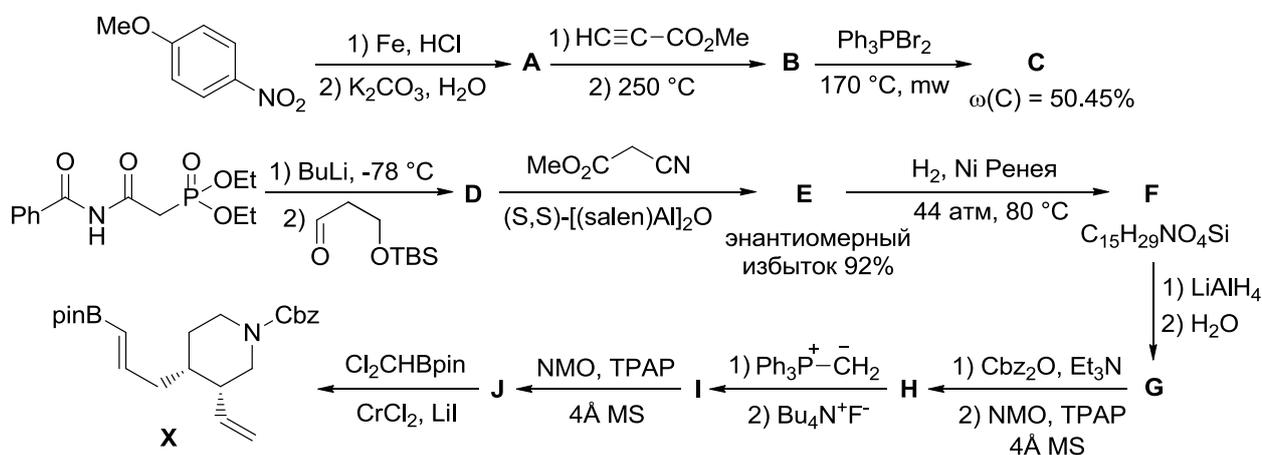
# Органическая химия

## Задача 1

### Такие разные алкалоиды

*Это мелочь, но и мелочи важны, если ты собираешься стать королем.  
Стивен Кинг*

Выдающийся химик-органик Роберт Бернс Вудворд за 30 лет провел около 20 сложных синтезов природных соединений, которые до этого представлялись неосуществимыми. Целью одного из первых в серии проведенных им чрезвычайно сложных и элегантных синтезов был хинин (**Z**) – алкалоид коры хинного дерева с сильным горьким вкусом. Хинин обладает жаропонижающими и обезболивающими свойствами, антиаритмическим действием и до сих пор используется в лечении малярии. Хотя синтез и оказался успешным, он был слишком длинным и трудоемким, чтобы применять его в практических масштабах. Позднее, Э. Якобсену с сотрудниками удалось предложить значительно более простой энантиоселективный синтез хинина с применением эффективных каталитических реакций.



Me - метил

Bu - н-бутил

Et - этил

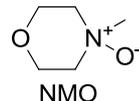
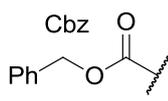
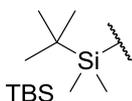
Ph - фенол

Pr - н-пропил

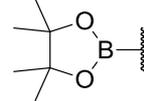
mw - микроволновое излучение

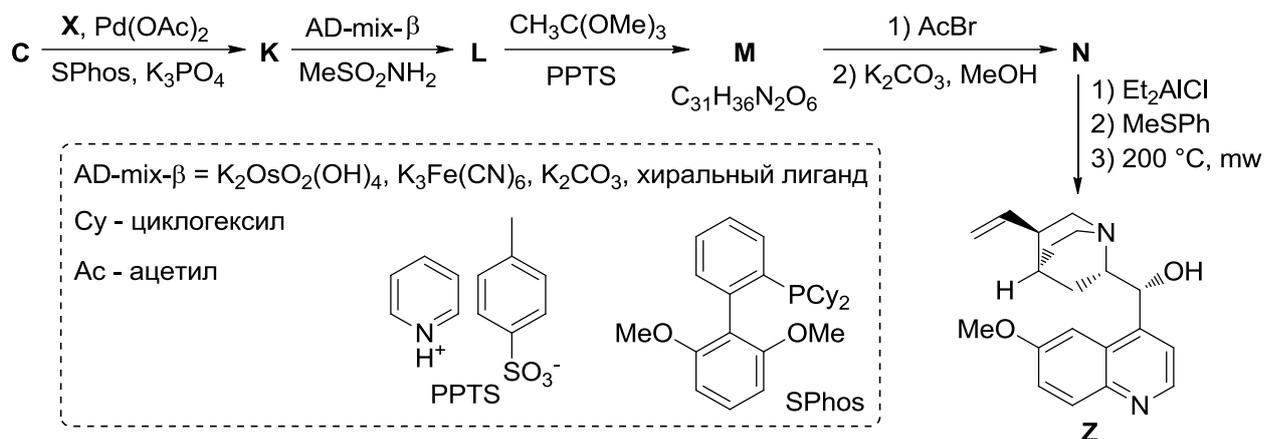
(S,S)-salen - хиральный лиганд

4Å MS - молекулярные сита с диаметром пор 4Å



Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>RuO<sub>4</sub><sup>-</sup>  
TPAP





1. Расшифруйте представленную выше схему превращений, приведя структуры веществ **A–N** (указывать стереохимию не требуется). Дополнительно известно, что в масс-спектре **N** молекулярному иону ( $\text{MH}^+$ ) соответствует пик с  $m/z$  ( $m$  – масса,  $z$  – заряд) 459.2285. Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР вещества **B** содержит следующие сигналы ( $\delta$ , м.д.): 11.8 (1H), 7.84 (1H), 7.52 (1H), 7.48 (1H), 7.27 (1H), 6.00 (1H), 3.82 (3H).

Интересно, что по своей антиаритмической активности хинин значительно уступает своему стереоизомеру хинидину **Z'** и дает гораздо больше побочных эффектов. Поэтому из всех стереоизомеров хинина именно **Z'** в настоящее время используется в качестве антиаритмического средства.

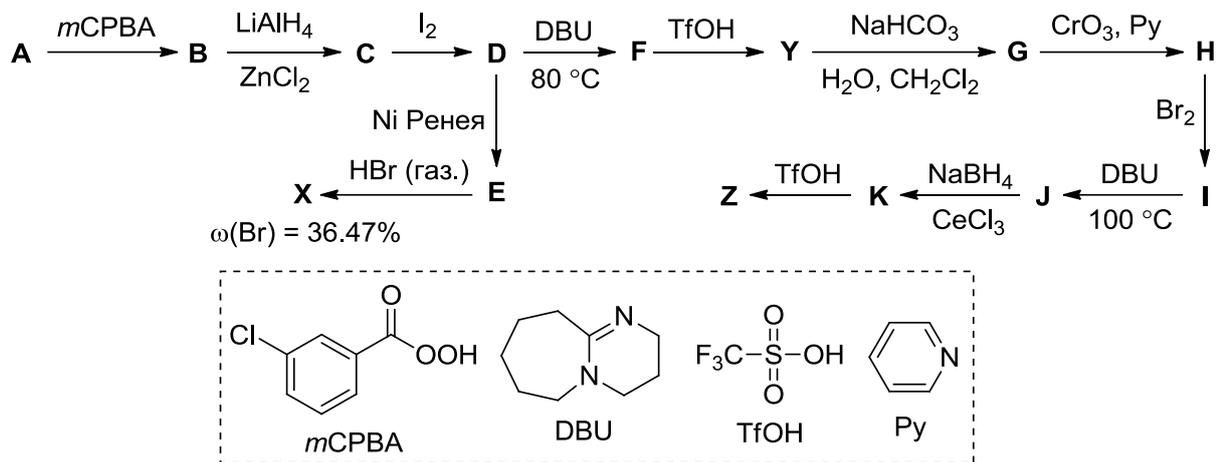
2. Сколько всего стереоизомеров имеет хинин? Определите конфигурацию хиральных центров в его молекуле по (*R,S*)-номенклатуре.

3. Приведите структурную формулу хинидина **Z'**, если известно, что для его получения можно использовать приведенную выше схему синтеза хинина **Z**, заменив реагент AD-mix- $\beta$  на AD-mix- $\alpha$ . Эти реагенты отличаются тем, что в качестве входящего в них хирального лиганда используются разные энантиомеры.

## Задача 2

### Необычные соли

В 2008 году группа американских учёных из калифорнийского университета в Дэйвисе осуществила синтез органических солей **X**, **Y** и **Z**, имеющих необычное строение. В качестве исходного вещества был использован углеводород **A**, содержащий 89.94% углерода по массе и дающий всего 2 сигнала в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ . Схема данного синтеза приведена ниже.



1. Определите структуру соединений А–К и солей X, Y и Z, принимая во внимание, что:

- Массовая доля кислорода в веществе В составляет 11.75%, при этом его молярная масса не превышает 200 г/моль.
- Вещество D содержит в своей структуре пятичленный гетероцикл, атомы углерода которого не участвуют в образовании связи C–I.
- Катионы, входящие в состав солей X и Z, а также углеводород А (в наиболее устойчивой конформации) имеют ось симметрии третьего порядка.
- Соединение G даёт 5 сигналов в спектре ЯМР  $^{13}\text{C}$ .
- В масс-спектре соединения I молекулярный ион проявляется в виде трёх пиков с соотношением интенсивностей 1:2:1, а в масс-спектре J – в виде одного пика при  $m/z = 148$ .

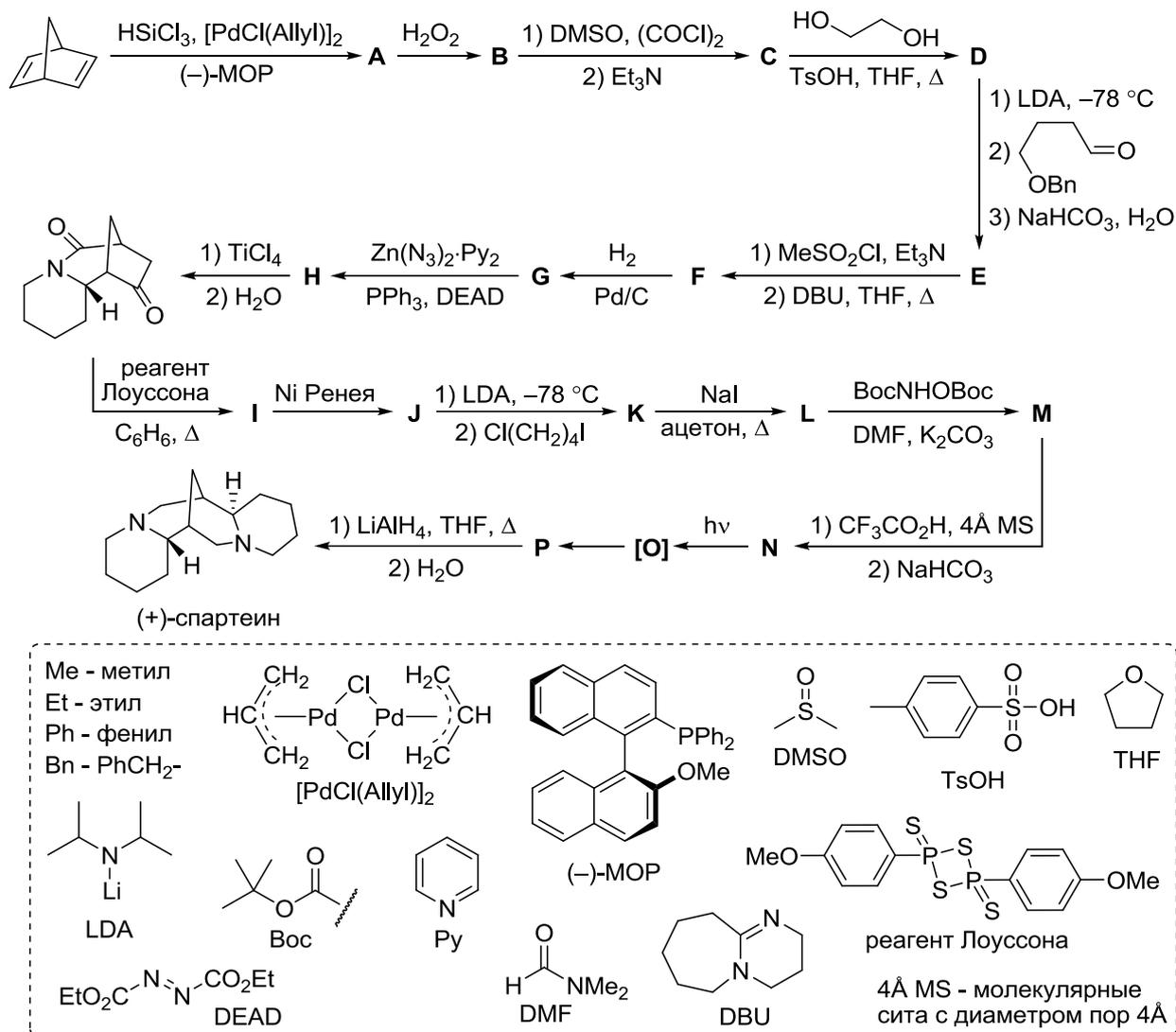
2. Существует более простая соль, относящаяся к тому же типу, что и вещества X, Y и Z. Данная соль даёт лишь один сигнал в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$ , а массовая доля углерода в ней равна 24.36%. Определите состав данной соли и укажите, с какой целью она используется в органическом синтезе.

### Задача 3

#### Спартеин

Оптически активный алкалоид (–)-спартеин (другое название – пахикарпин) содержится в ряде растений, в частности, дерезе обыкновенной (*Spartium scopartum*) и софоре толстоплодной (*Sophora pachycarpa*). Данное вещество имеет некоторое значение в медицине и применяется в качестве лекарства против аритмии. Для исследования свойств (+)-спартеина, оптического антипода природного алкалоида, был осуществлён синтез данного

соединения согласно представленной ниже схеме. На первой стадии было проведено энантиоселективное Pd-катализируемое гидросилилирование обеих двойных связей норборнадиена.



1. Расшифруйте схему синтеза (+)-спартеина, указав структуры соединений А–Р, если известно, что:

- Вещество А имеет ось симметрии второго порядка.
- В масс-спектрах веществ I и N пики молекулярных ионов (MН<sup>+</sup>) наблюдаются при  $m/z = 210$  и  $249$ , соответственно.
- В спектре ЯМР <sup>13</sup>С вещества N присутствует сигнал при 158.6 м.д., а также набор сигналов от остальных атомов углерода в диапазоне химических сдвигов от 24.4 до 70.1 м.д.
- Соединение Р и интермедиат О, образующийся в ходе фотохимической перегруппировки, являются изомерами N. Также известно, что в структуре О содержится фрагмент трёхчленного гетероцикла.

2. Гидросилилирование норборнена, содержащего единственную двойную связь, приводит к образованию продукта с энантиомерным избытком  $ee = 93\%$ . Предполагая, что энантиоселективность гидросилилирования обеих связей  $C=C$  норборнадиена совпадает с таковой для норборнена, вычислите, какой энантиомерный избыток наблюдается для продукта **A**. Учтите, что гидросилилирование обоих углеводородов протекает только с образованием продуктов с *экзо*-расположением силильной группы.

3. Сколько стереоизомеров существует у молекулы спартеина?

4. Биосинтез (–)-спартеина начинается с действия декарбоксилазы на одну из природных  $\alpha$ -аминокислот и образования кадаверина ( $C_5H_{14}N_2$ ). Напишите структурные формулы кадаверина и исходной аминокислоты.

*Справочная информация:*

Энантиомерный избыток рассчитывается по формуле

$$ee = ([R] - [S]) / ([R] + [S]) \cdot 100 \%,$$

где  $[R]$  и  $[S]$  – концентрации двух энантиомеров.

#### Задача 4

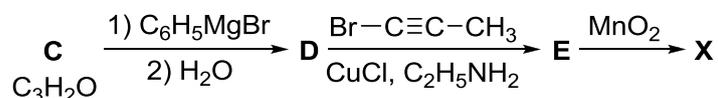
*Nulla dies sine linea.*

*Плиний Старший*

В 1869 году немецким химиком Карлом Глазером в ходе изучения реакции окислительной димеризации на воздухе медной соли **A** некоторого алкина (массовая доля углерода в котором равна 94.12%) было получено первое соединение **B** с полииновым структурным фрагментом.

1. Приведите структурные формулы веществ **A** и **B**, подтвердив ответ расчётом. Молярная масса **A** не превышает 200 г/моль.

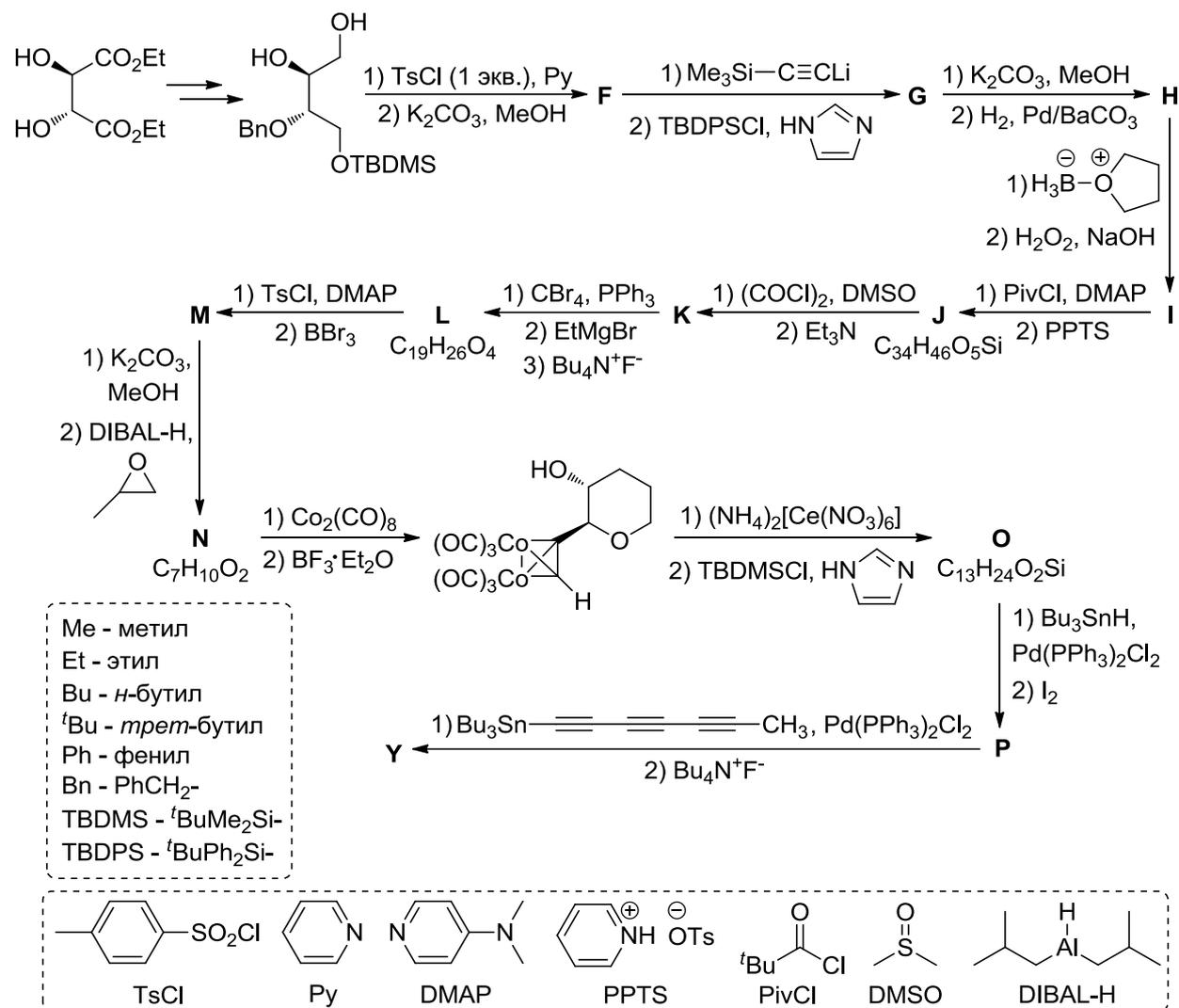
В настоящее время для получения молекул, содержащих полииновый фрагмент, применяют различные реакции. Среди них можно выделить реакцию Кадио-Ходкевича, катализируемую солями  $Cu(I)$  в основной среде. В 1965 году эта реакция была использована для синтеза капиллина **X**, который можно выделить из эфирного масла некоторых видов полыни.



2. Приведите структурные формулы веществ **C–E** и **X**. Учтите, что в

спектре ЯМР  $^1\text{H}$  вещества **C** присутствуют только два сигнала.

Полииновый фрагмент достаточно часто встречается в структуре природных соединений, представляющих большой интерес для химиков-синтетиков. Так, в 2001 году японскими учёными был осуществлён полный синтез ихтиотереола **Y**, ихтиотоксичного соединения, встречающегося в некоторых растениях рода *Ichthyothere*, произрастающих в Южной и Центральной Америке, из диэтилового эфира *L*-винной кислоты.



3. Расшифруйте схему синтеза ихтиотереола **Y**, приведя структурные формулы веществ **F–P** и **Y**. Учтите, что в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  соединения **H** присутствует только один сигнал в области около 0 м.д., а **N** является единственным зашифрованным соединением на схеме, не содержащим ни одного шестичленного цикла.

4. Объясните, с какой целью на стадии получения вещества **N** был добавлен пропиленоксид.

# Химия и Жизнь

## Задача 1

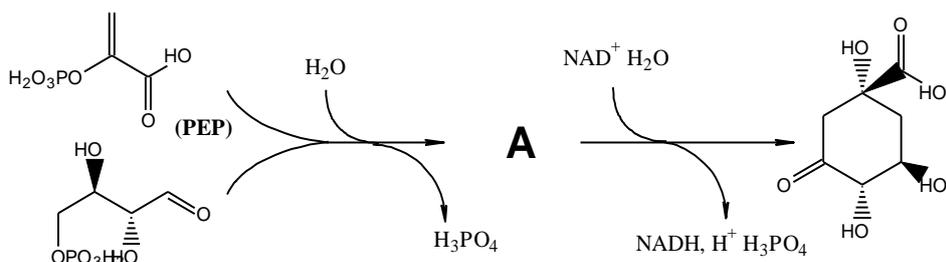
### Убивая сальмонеллу

Антибиотики – одни из самых важных лекарственных препаратов при борьбе с бактериальными заболеваниями человека. Они делятся на множество классов в зависимости от характера действия. Представителем одного из классов таких веществ, обладающих антибактериальной активностью, является хлорамфеникол, который был впервые выделен и изучен в 1947 году из культурной жидкости актиномицета *Streptomyces venezuelae*. Хлорамфеникол является действующим веществом препарата «Левомицетин», применяемого при лечении брюшного тифа, паратифа, сальмонеллеза и других заболеваний бактериальной природы, возбудители которых устойчивы к пенициллину. Однако теперь используют это лекарство довольно редко, в связи с серьезным побочным действием на костный мозг, вызывающим апластическую анемию.

Хлорамфеникол является продуктом многостадийного превращения хоризмовой кислоты – важнейшего метаболита шикиматного пути, от которого начинается синтез разнообразных биологически важных молекул. Шикиматный путь – один из самых древних метаболических путей биосинтеза ароматических ядер, реализуемый прокариотическими клетками и клетками некоторых эукариот (грибы, растения, протисты).

1. Какие аминокислоты могут быть синтезированы через шикиматный путь? Перечислите их.

Шикиматный путь начинается с образования 3-дегидрохинной кислоты из фосфоенолпирувата (PEP) и D-эритрозо-4-фосфата, через промежуточный метаболит **A** по схеме:

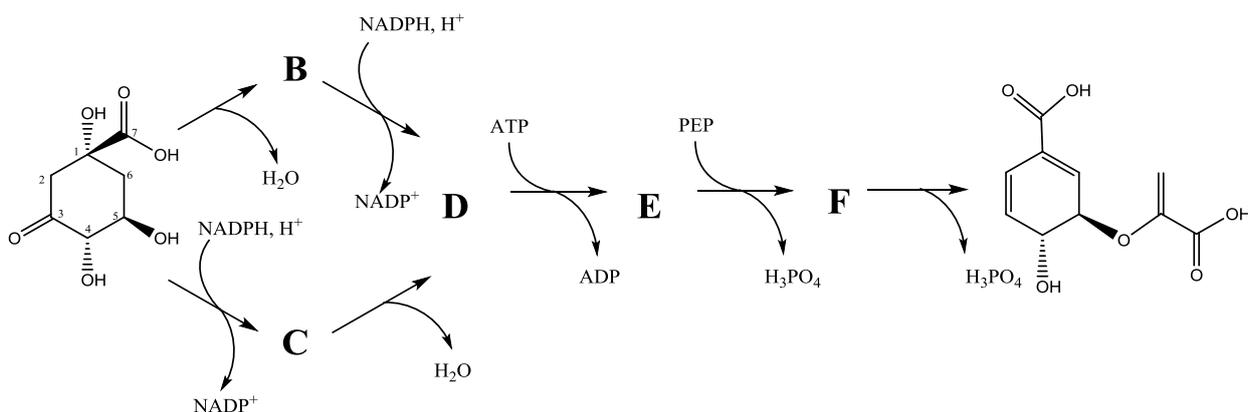


2. Приведите структурную формулу вещества **A** в линейной форме.

Активный центр фермента, осуществляющего вторую стадию шикиматного пути, имеет сродство к веществу **A** только в циклической пиранозной форме.

**3.** Приведите структурную формулу вещества **A** в циклической пиранозной форме в проекции Хеуорса.

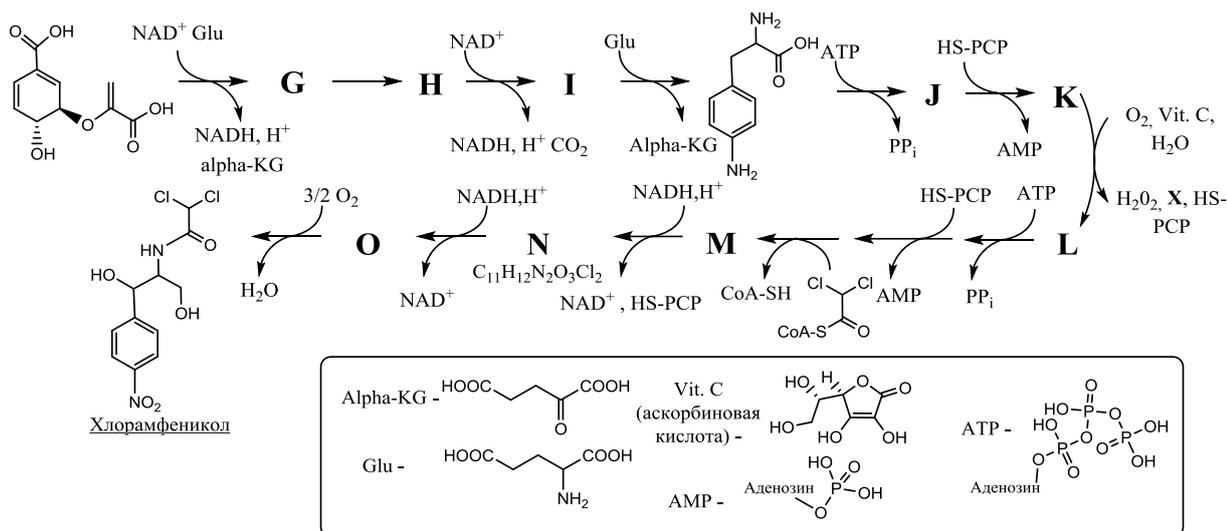
Последующие стадии, ведущие к хоризмовой кислоте, проходят по следующей схеме, где **D** – шикимовая кислота, в честь которой и назван весь метаболический путь:



Приведите структурные формулы веществ **B-F**, учитывая, что активный центр фермента таков, что фосфорилирование идет по третьему атому углерода.

Одной из ветвей шикиматного пути является синтез хлорамфеникола, схема которого приведена ниже, где

- NADPH и  $NADP^+$  – восстановленная и окисленная формы никотинамидадениндинуклеотидфосфата, соответственно;
- CoA-SH – кофермент А с –SH группой;
- $PP_i$  – неорганический пирофосфат
- HS-PCP – пептидил-переносящий белок, отвечающий за перенос групп между доменами белков, связывая молекулу через тиоэфирную связь (энергия для связывания в большинстве случаев берется за счет активации карбоксильной группы с помощью AMP);
- механизм стадии превращения **G** → **H** аналогичен механизму перегруппировки Кляйзена;
- витамин С (аскорбиновая кислота) превращается в дегидроаскорбиновую кислоту – **X**.



Приведите структурные формулы веществ **G-O** (стереохимию не учитывать).

4. Приведите структурную формулу **X** - дегидроаскорбиновой кислоты.

Механизм действия хлорамфеникола основан на ингибировании работы пептидил-трансферазных центров рибосом путём связывания с 23S р-РНК в 50S субъединице рибосомы бактерии, что происходит за счет обратимого связывания вещества в щели, образованной гетероциклическими основаниями нуклеотидов U2504, A2451 и C2452. Эффективность хлорамфеникола объясняется высокой константой связывания с бактериальной рибосомой ( $K=5 \cdot 10^5$ ) и жирорастворимостью, что позволяет свободно проходить сквозь мембрану.

Юный микробиолог работал с культурой палочковидной бактерии *Salmonella* (длина 5 мкм, ширина 0,5 мкм), для которой приготовил питательный раствор объемом 10 мл. Он отобрал одну единственную бактерию, чтобы узнать, насколько эффективны бактериостатические свойства хлорамфеникола.

5. Рассчитайте массу хлорамфеникола, которую необходимо взять, чтобы снизить эффективность биосинтеза белка в 5 раз, учитывая, что в среднем в бактериях присутствует порядка 20 000 рибосом, каждая рибосома содержит всего лишь один сайт связывания с хлорамфениколом. Форму бактерии можно считать цилиндрической, толщиной мембраны пренебречь. Считайте, что эффективность биосинтеза белка пропорциональна количеству сайтов трансляции рибосом.

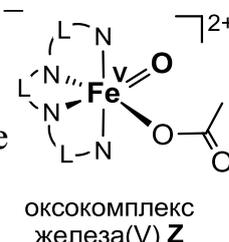
## Задача 2

### Вдохновение природой...

«Природа так обо всем позаботилась, что повсюду ты находишь, чему учиться.»  
Леонардо да Винчи

«Когда тебе плохо — прислушайся к природе. Тишина мира успокаивает лучше, чем миллионы ненужных слов.»  
Конфуций

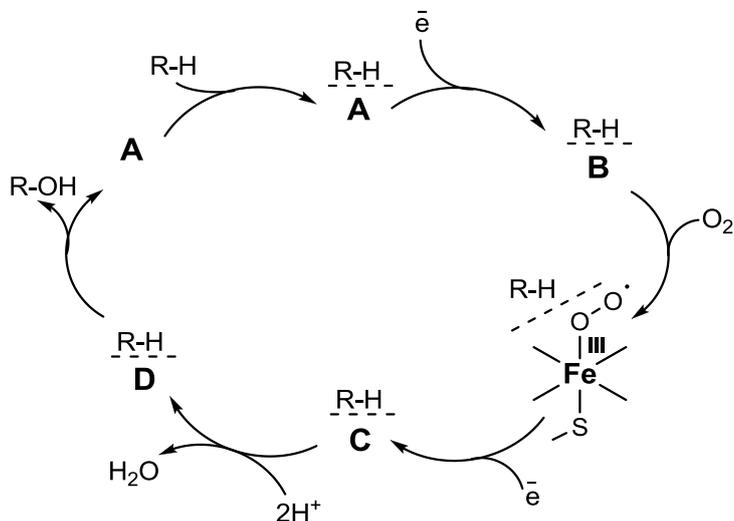
Разработка эффективных методов селективного окисления органических соединений представляет собой важную задачу химической и фармацевтической промышленности. В биологических системах подобные превращения в мягких условиях выполняют природные ферменты-оксигеназы. В активный центр многих из них входит комплекс железа, а роль активных частиц окисления выполняют высоковалентные оксокомплексы железа. В настоящее время наиболее подробно изучено биологическое окисление различных органических веществ под действием цитохрома P450 – гемовой монооксигеназы, которая присутствует во всех живых организмах, кроме анаэробных. Каталитический цикл окисления C–H связи этим ферментом приведен на схеме. В активный центр фермента входит гем – комплекс железа с плоским органическим лигандом (порфирином). Железо находится в центре и образует четыре координационные связи с порфирином, одну с аминокислотным остатком белка (цистеином), и еще одна связь образуется с внешним лигандом либо остается вакантной. Буквами на схеме



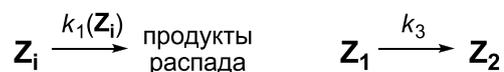
оксокомплекс железа(V) Z

обозначены комплексы железа в разных степенях окисления и с различными внешними лигандами.

Вдохновившись высокой селективностью и эффективностью, присущей ферментативным системам, исследователи предложили



биомиметический подход, который заключается в моделировании каталитических свойств природных ферментов синтетическими металлокомплексами. В последние 20 лет достигнут значительный прогресс в исследовании негемовых каталитических систем на основе синтетических комплексов железа(III). В таких системах в 2015 году впервые при помощи метода ЭПР<sup>‡‡</sup> была обнаружена нестабильная активная частица **Z**. Ее период полураспада при  $-75\text{ }^\circ\text{C}$  составляет 6.4 мин, а концентрация не превышает 1% от общего количества железа ( $[\text{Fe}]_0 = 0.04\text{ M}$  в самом начале ЭПР эксперимента). Данная частица была сгенерирована следующим образом. Вначале к 0.02 M раствору исходного комплекса **X** (не дает сигналов в ЭПР спектре) в  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  добавили уксусную кислоту при комнатной температуре, в результате чего в спектре ЭПР наблюдался один интенсивный сигнал стабильного комплекса **Y**. Затем к полученному раствору добавляли пероксид водорода при температуре  $-75\text{ }^\circ\text{C}$ , что приводило к образованию оксокомплекса **Z**. Интересно, что при замене лиганда в комплексе **X** на родственной, в аналогичных условиях в ЭПР спектрах наблюдалась не одна частица **Z**, а два типа оксокомплексов железа(V) близкого строения – **Z**<sub>1</sub> и **Z**<sub>2</sub>. В начальный момент времени сразу после смешения реагентов их концентрации были равны, а затем **Z**<sub>1</sub> очень быстро превращалась в **Z**<sub>2</sub>. Кинетическая схема, описывающая взаимные превращения частиц, представлена ниже.



1. Установите схематичное строение соединений **A** – **D** и степень окисления железа в них. Дополнительно известно, что в соединениях **A** и **C** степень окисления железа одинаковая.

2. Схематично изобразите строение комплексных катионов **X** и **Y**. Считайте, что в процессе превращений комплекса нейтрально заряженный *N*-

---

<sup>‡‡</sup> электронный парамагнитный резонанс – физическое явление, которое заключается в резонансном поглощении электромагнитного излучения неспаренными электронами.

донорный лиганд и координационное число для железа не претерпевают изменений, а соотношение молярных масс катионов **X**, **Y** и **Z** составляет 1.848 : 1 : 1.028.

3. Оцените константу распада  $k_1(\mathbf{Z})$  частицы **Z** при  $-75\text{ }^\circ\text{C}$ . За какое время она распадется на 99% от начальной концентрации?

4. Экспериментально получено, что кинетическое уравнение зависимости  $\mathbf{Z}_2(\mathbf{Z}_1, t)$  выглядит следующим образом:  $\mathbf{Z}_2 = \text{const} \cdot \mathbf{Z}_1(1 - 0.6 \cdot \exp(-10^{-3}t(\text{c})))$ . Определите константы скорости  $k_1(\mathbf{Z}_2)$  и  $k_3$ .

Чтобы сделать вывод о роли частиц в процессах окисления аренов, было проведено два типа экспериментов. В первом из них к предварительно сгенерированному оксокомплексу железа(V) при  $-75\text{ }^\circ\text{C}$  добавляли арен **S**, после чего фиксировали убыль сигнала нестабильной частицы в ЭПР спектре.

Измеренные таким образом наблюдаемые константы убыли концентрации активных частиц  $k_{\text{eff}}$  приведены в таблице. Для частицы  $\mathbf{Z}_1$  не удалось получить данные по реакционной способности в силу ее быстрого превращения в  $\mathbf{Z}_2$ .

$\mathbf{Z}_1 + \mathbf{S} \xrightarrow{k_2(\mathbf{Z}_1, \mathbf{S})} \text{продукты}$				
[S]/[Fe] <sub>0</sub>		1	5	10
$k_{\text{eff}}(\mathbf{Z}, \mathbf{S}) \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$	S = ацетофенон	1.5	6.1	12
	S = бензол	40	190	400
	S = хлорбензол	24	120	230
[S]/[Fe] <sub>0</sub>		30	50	70
$k_{\text{eff}}(\mathbf{Z}_2, \mathbf{S}) \cdot 10^2 \text{ c}^{-1}$	S = бензол	12	20	30

Второй эксперимент проводился в условиях избытка добавленной уксусной кислоты при  $-75\text{ }^\circ\text{C}$ . Согласно данным спектроскопии ЭПР, в этом случае концентрация **Z** не менялась в течение первых 10 минут и составляла  $2 \cdot 10^{-3}$  М. Добавление в систему большого избытка бензола сразу после генерации частицы приводило к мгновенному исчезновению сигналов **Z** и появлению сигналов соединений железа(III). С другой стороны, методом газовой хроматографии было установлено, что в данном эксперименте фенол являлся единственным продуктом окисления и его концентрация составляла  $1.8 \cdot 10^{-3}$  М.

5. Расположите частицы **Z**,  $\mathbf{Z}_1$  и  $\mathbf{Z}_2$  в ряд по возрастанию реакционной способности по отношению к субстрату. Расположите субстраты в ряд по

увеличению реакционной способности по отношению к частице **Z**. Ответ подтвердите расчетом бимолекулярных констант  $k_2(\mathbf{Z}_i, \mathbf{S})$ .

6. Оцените концентрацию фенола, ожидаемую из ЭПР эксперимента. Сделайте вывод о роли частицы **Z** в окислении аренов. Как Вы считаете, какой тип механизма характерен для окисления аренов частицей **Z**?

Справочная информация:

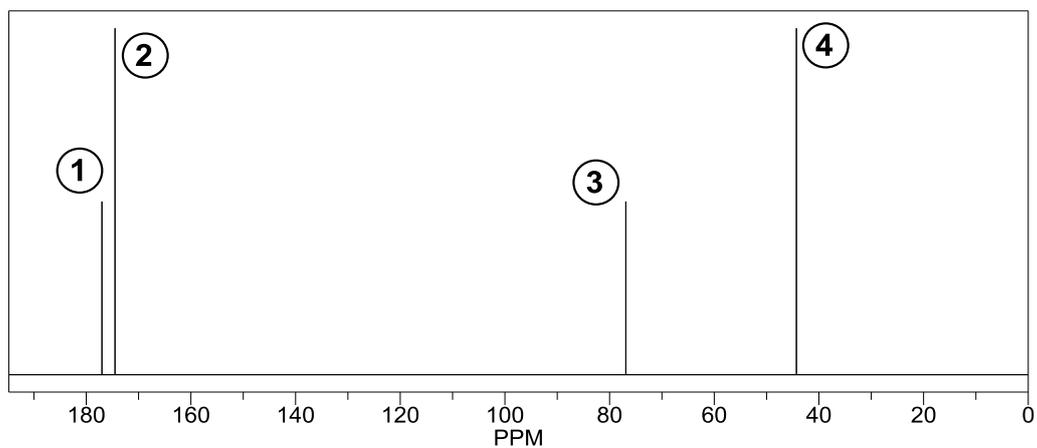
Для кинетической схемы с последовательным  $\mathbf{A} \xrightarrow{k_1} \mathbf{B} \xrightarrow{k_2} \mathbf{C}$  протеканием реакций концентрации **A** и **B** зависят от времени  $t$  следующим образом:  $\mathbf{A} = C_0(\mathbf{A})e^{-k_1t}$  и  $\mathbf{B} = \frac{k_1}{k_2-k_1}C_0(\mathbf{A})e^{-k_1t} + ae^{-k_2t}$ , где  $a$  – некоторая константа.

Задача 3

**Важный метаболит**

Карбоновая кислота  $\text{H}_3\mathbf{A}$ , содержащая 37.51% углерода по массе, является одним из важнейших метаболитов в живых организмах. Она и её соли могут выполнять самые разные функции - от участия в процессе катаболизма до лечения подагры и почечнокаменной болезни. Впервые её обнаружил К. Шееле в 1784 году.

Ниже приведен  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектр кислоты  $\text{H}_3\mathbf{A}$ . Отношение интенсивностей сигналов **1** – **4** равно 1 : 2 : 1 : 2.



1. Определите структурную формулу кислоты  $\text{H}_3\mathbf{A}$ , ответ обоснуйте.
2. В структурной формуле кислоты  $\text{H}_3\mathbf{A}$  около каждого атома углерода

укажите номер сигнала в спектре, который соответствует этому атому.

Для поддержания гомеостаза наш организм вынужден использовать буферные системы, контролирующие уровень pH в жидких средах, таких как кровь (pH = 7.40) и моча (pH = 6.30). Таким образом, при приеме внутрь препаратов, содержащих кислоту  $H_3A$  и её соли, необходимо контролировать определенный уровень кислотности, чтобы избежать нежелательных последствий при их использовании.

3. Рассчитайте константы кислотности этой кислоты, если известно, что:

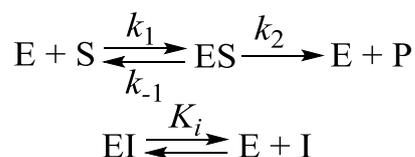
1.  $[H_3A] = [H_2A^-]$  при pH = 3.09;
2.  $[H_3A] = [HA^{2-}]$  при pH = 3.92;
3.  $[H_3A] = [A^{3-}]$  при pH = 4.41.

4. Рассчитайте массу смеси натриевых солей  $Na_3A$  и  $Na_2HA$ , которую можно использовать для приготовления раствора с pH, равным а) 6.30, б) 7.40, если для приготовления смеси использовать 8.31 г моногидрата  $H_3A \cdot H_2O$ .

В живых организмах кислота  $H_3A$  преимущественно присутствует в митохондриях клеток и образуется из щавелевоуксусной кислоты. Следующими метаболитами цикла, в котором участвует кислота, являются соединения **C** и **I**, причем из **I** образуется (2*R*, 3*S*)-изомер **C**.

5. Изобразите структурные формулы соединений **C** и **I**, если известно, что **C** является изомером  $H_3A$ , а молярная масса **I** примерно в 1.1 раз меньше молярной массы  $H_3A$ .

Трифторацетат-ион является сильным ядом для живых организмов, так как он превращается в вещество, которое является конкурентным ингибитором по отношению к ферменту, катализирующему превращение  $H_3A$  в **C**, занимая его активный центр. Влияние ингибитора на протекание реакции можно описать следующей кинетической схемой:



Здесь E – фермент, S – субстрат, ES – фермент-субстратный комплекс,

I - ингибитор, находящийся в равновесии с ферментом и продуктом его присоединения EI,  $K_i$  – константа ингибирования, а величина  $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$  называется константой Михаэлиса. К фермент-субстратному комплексу ES применимо квазистационарное приближение, а к EI – квазиравновесное.

6. Кинетику ферментативных реакций принято представлять в виде следующего выражения для скорости реакции:

$$r = \frac{d[P]}{dt} = \frac{A \cdot [S]}{B + [S]}$$

Выразите скорость реакции  $r$  в присутствии ингибитора и коэффициенты  $A$  и  $B$  через  $[I]$ ,  $[S]$ , общую концентрацию фермента  $[E]_0$ , константу Михаэлиса  $K_M$ , константу ингибирования  $K_i$ , константу скорости  $k_2$ .

7. Рассчитайте, во сколько раз медленнее концентрация субстрата  $S$  уменьшится в три раза при  $[I] = 2.2 \cdot 10^{-4}$  М, чем в отсутствие ингибитора. Известно, что  $K_i = 2.9 \cdot 10^{-4}$  М, начальная концентрация субстрата  $[S]_0 = 3.0 \cdot 10^{-3}$  М,  $K_M = 6.2 \cdot 10^{-4}$  М, а зависимость концентрации субстрата от времени выражается формулой  $A \cdot t = B \cdot \ln \frac{[S]_0}{[S]} + [S]_0 - [S]$ . Коэффициенты  $A$  и  $B$  те же, что и в п.6.

## Физическая химия

### Задача 1

#### Геотермометры и геобарометры

Для определения температуры, при которой происходило образование горных пород, используют геотермометры, а для определения давления – геобарометры. Этими словами называют не какие-то особые приборы, а химические процессы превращения одних соединений в другие, равновесие которых чувствительно к температуре либо давлению.

Принцип определения температуры и давления основан на использовании уравнений, связывающих изменение энергии Гиббса в ходе превращения с константой равновесия:

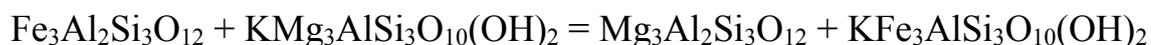
$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

и зависимостей этого изменения от температуры  $T$  и давления  $p$ , которые для твердофазных процессов имеют вид:

$$\Delta G^\circ(p, T) = \Delta G^\circ(p_0, T_0) + (p - p_0)\Delta V^\circ - (T - T_0)\Delta S^\circ$$

Как правило, данные о стандартных энергиях Гиббса в справочных таблицах приводят для  $p_0 = 1$  бар и  $T_0 = 298$  К.

В качестве геотермометра можно использовать равновесие обмена ионами магния и железа между гранатом  $(\text{Mg,Fe})_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , и биотитом  $\text{K}(\text{Mg,Fe})_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ :



В выражение для константы этого твердофазного равновесия входят мольные доли катионов магния и железа в каждом из минералов (от общего количества всех катионов в минерале).

Образец граната содержит 30,12 % FeO и 2,23 % MgO по массе, а образец находившегося в равновесии с ним биотита – 23,54 % FeO и 7,98 % MgO по массе.

Данные о стандартных энтальпиях образования и энтропиях компонентов минералов при температуре 298 К и давлении 1 бар приведены в таблице.

	$\Delta_f H^\circ / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^\circ / \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
$\text{Fe}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	-5267	340
$\text{KMg}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-6210	334
$\text{Mg}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$	-6287	266
$\text{KFe}_3\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	-5142	421

1. Рассчитайте изменение энтальпии, энтропии и энергии Гиббса в вышеприведенном процессе при стандартных условиях ( $p_0$ ,  $T_0$ ). Запишите уравнение температурной зависимости изменения энергии Гиббса.

2. Определите константу равновесия обменного процесса. При какой температуре сформировался образец?

В Мексике в одной из горных пород было обнаружено сразу три кристаллические модификации силиката алюминия  $\text{Al}_2\text{SiO}_5$  – андалузит, силлиманит и кианит, которые во время своего образования находились в равновесии. Это дало уникальную возможность точно определить и температуру, и давление при их образовании, а также проверить точность работы других геотермометров и геобарометров. Данные о стандартных энтальпиях образования и энтропиях кристаллических модификаций при температуре 298 К и давлении 1 бар, а также их плотности приведены в таблице.

	$\Delta_f H^\circ / \text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$	$S^\circ / \text{Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$	$\rho / \text{г}\cdot\text{см}^{-3}$
Андалузит	-2590	91,4	3,14
Силлиманит	-2586	95,8	3,24
Кианит	-2594	82,3	3,67

3. Выведите формулу для зависимости температуры перехода андалузита в силлиманит от давления. Сделайте то же самое для перехода андалузита в кианит.

4. Определите температуру и давление, при которой возможно сосуществование всех трех кристаллических модификаций.

## Задача 2

### Геохронометры

Для установления возраста горных пород используют геохронометры. Этим словом называют не какой-то особый прибор, а два или несколько изотопов тех или иных элементов, способных к радиоактивному распаду или являющихся его продуктами. Величины концентраций этих изотопов в породах изменяются со временем.

Множество минералов и горных пород содержат в тех или иных количествах калий, что позволяет использовать для их датировки калий-аргоновый геохронометр. Его действие основано на радиоактивности калия-40 с периодом полураспада  $1,248 \cdot 10^9$  лет. При его распаде 10,72 % распавшихся атомов превращается в аргон, а оставшаяся часть в кальций. Доля атомов калия-40 в природном калии в настоящее время составляет 0,0117 %. Образующийся при распаде аргон удерживается в кристаллической решетке минералов.

1. Запишите уравнения радиоактивных превращений калия-40.
2. Выведите формулу, связывающую возраст породы  $T$  и отношение  $R$  числа атомов аргона к числу атомов всех изотопов калия в породе.

Формирование Западно-Сибирской платформы сопровождалось очень высокой вулканической активностью. В 1950-е годы для датировки сибирского вулканизма возраст базальтовых отложений был определен калий-аргоновым методом. Аргон, выделившийся при плавлении 20,00 г пробы в вакуумированном сосуде, был отделен от продуктов частичного разложения породы. При 25 °С его давление внутри ампулы объемом 2,20 мл составило 0,023 мм. рт. ст. Методом пламенной фотометрии было установлено, что проба содержит 1,93 %  $K_2O$  по массе.

3. К какому выводу о возрасте базальтов пришли ученые?

Полученный в этом эксперименте результат оказался неверен, что связано с частичной потерей летучего аргона породой с течением времени. Более

совершенным является уран-свинцовый геохронометр. Свинец является конечным стабильным продуктом распада урана. Определение соотношений числа атомов различных изотопов урана и свинца ( $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$  и  $^{207}\text{Pb}/^{235}\text{U}$ ) возможно с помощью метода масс-спектрометрии. Периоды полураспада  $^{238}\text{U}$  (99,27 % атомов современного природного урана) и  $^{235}\text{U}$  (0,72 % атомов) составляют  $4,468 \cdot 10^9$  лет и  $0,704 \cdot 10^9$  лет соответственно.

4. Для датировок уран-свинцовым методом обычно используют распространенный минерал циркон  $\text{ZrSiO}_4$ , содержащий примесь урана. Почему нельзя использовать любые урансодержащие породы, в отличие от калий-аргонового метода, для которого пригодны любые минералы калия?

5. Почему содержание в породе промежуточных продуктов распада урана пренебрежимо мало?

В более поздних исследованиях сибирских цирконов было определено среднее отношение количеств атомов  $^{206}\text{Pb}/^{238}\text{U}$ , равное 0,03922.

6. Какому возрасту платформы оно соответствует?

Возраст цирконов можно также определять по отношению содержаний изотопов  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . При датировке самого массового за всю истории Земли пермско-триасового вымирания живых существ это отношение было определено для образцов, найденных в Китае на границе отложений двух периодов. Оно оказалось равным в среднем 0,0512.

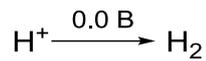
7. Выведите формулу, связывающую возраст породы и отношение  $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ . Вычислите по приведенным данным, когда произошло вымирание.

Примечание. Радиоактивный распад описывается уравнением кинетики реакций первого порядка:  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{N_0}{N}$ , где  $k$  – константа скорости,  $t$  – время с начала наблюдений за процессом,  $N_0$  и  $N$  – начальное и текущее количество атомов распадающегося изотопа.

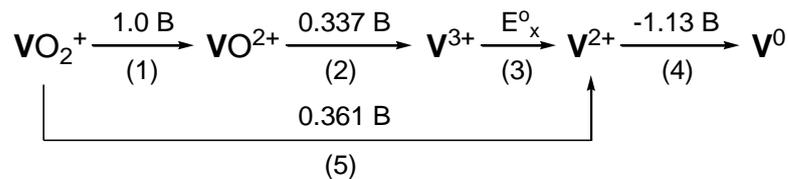
### Задача 3

#### Диаграммы Латимера

Для описания окислительно-восстановительных свойств элементов в различных степенях окисления используют стандартные электродные потенциалы, удобной формой представления которых являются диаграммы Латимера. Пример такой диаграммы при  $pH = 0$ :



Эта запись означает, что для полуреакции  $H^+ + e \rightarrow 0.5H_2$  стандартный электродный потенциал пары  $H^+/H_2$  равен  $E^\circ = 0.0 \text{ В}$ . На диаграмме учтены те формы, в которых элемент в соответствующей степени окисления присутствует в водном растворе при указанном значении  $pH$ . В данной задаче Вам предлагается описать окислительно-восстановительные свойства ванадия и его различных форм, используя диаграмму Латимера (при  $pH = 0$ ):



1. Запишите уравнения полуреакций восстановления (1) – (5), указанные в схеме. Используя диаграмму, определите, будет ли форма  $VO^{2+}$  устойчива по отношению к процессу диспропорционирования. Ответ подтвердите расчётом стандартной энергии Гиббса соответствующего процесса.

2. Рассчитайте недостающее значение стандартного потенциала  $E^\circ_x$ . Возможно ли получить водный раствор  $V^{2+}$  в инертной атмосфере при  $pH = 0$ ? Ответ подтвердите расчётом.

Один из методов получения  $V^{3+}$  в растворе – восстановление водородом  $V$  в высших степенях окисления, например, по реакции:



3. Рассчитайте константу равновесия этой реакции при 298 К и равновесный выход реакции, если через раствор до состояния равновесия пропускают водород при давлении 1.0 бар, а  $pH$  в растворе с помощью

буферных систем поддерживается равным 4.15.

4. При каком максимальном рН можно количественно восстановить  $\text{VO}^{2+}$  до  $\text{V}^{3+}$  при 298 К водородом под давлением 1 бар? Считайте, что количественным можно считать восстановление более, чем 99.5 %  $\text{VO}^{2+}$ .

5. Разность потенциалов  $E^\circ$  этой реакции зависит от температуры линейно с угловым коэффициентом  $-1.75 \cdot 10^{-3}$  В/К. Определите энтальпию реакции и мольную энтропию ионов  $\text{VO}^{2+}$  в растворе при 298 К, если известны стандартные энтропии:

	$\text{H}_2$ (г.)	$\text{H}_2\text{O}$ (ж.)	$\text{V}^{3+}$ (раств.)	$\text{H}^+$ (раств.)
$S^\circ$ , Дж/(моль·К)	130.7	70.0	-307.0	0

**Справочная информация:**

$\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ , где  $\Delta G^\circ$  – стандартная энергия Гиббса,  $E^\circ$  – стандартный электродный потенциал,  $n$  – количество электронов, которое переносится от восстановителя к окислителю в реакции,  $F = 96485$  Кл/моль – постоянная Фарадея.