

Оглавление

Дорогие участники!	3
Неорганическая химия	5
Задача 1 (для 9 класса).....	5
Задача 2 (для 9 и 10 классов)	6
Задача 3 (для 9 и 10 классов)	7
Задача 4 (для 9 и 10 классов)	8
Задача 5 (для 9 и 10 классов)	10
Задача 6 (для 9, 10 и 11 классов).....	11
Задача 7 (для 9, 10 и 11 классов).....	13
Органическая химия	16
Задача 1 (для 9 и 10 классов)	16
Задача 2 (для 9 и 10 классов)	17
Задача 3 (для 9, 10 и 11 классов).....	19
Задача 4 (для 9, 10 и 11 классов).....	20
Задача 5 (для 9, 10 и 11 классов).....	22
Химия и Жизнь	25
Задача 1	25
Задача 2	28
Задача 3	31
Физическая химия	36
Задача 1	36
Задача 2	37
Задача 3	39

Дорогие участники!

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

- участники из 9 классов выбирают задачи не менее чем из двух (2) различных блоков;

- участники из 10 классов выбирают задачи не менее чем из трёх (3) различных блоков;

- участники из 11 классов выбирают по одной задаче из каждого блока,

Желаем удачи!

Неорганическая химия

Задача 1 (для 9 класса)

В ряду похожих соединений **I**, **II** и **III** вещество **I** не проявляет кислотно-основных свойств, **II** проявляет преимущественно основные свойства, а **III** является амфотерным соединением.

Все три соединения можно получить прямым синтезом из простых веществ, причём в случае **I** реакция требует жёстких условий и катализа, синтез **II** проходит лишь немного легче, а для получения **III** необходимо лишь запустить реакцию, которая далее идёт самопроизвольно.

Данные вещества по-разному реагируют с кислородом. Соединение **I** может образовывать при сгорании до четырёх продуктов, **II** даёт всего два, а **III** не горит, однако известна следующая реакция (без коэффициентов):

Все три соединения попарно реагируют между собой. **I** и **II** в присутствии катализатора и кислорода образуют в качестве основного продукта вещество **A** и **III** (*р-ция 1*). Тот же процесс можно проводить и в отсутствие кислорода; в этом случае побочным продуктом будет вещество **W** (*р-ция 2*).

В случае реакции между **II** и **III** обратимо образуется раствор **T** в качестве единственного продукта (*р-ция 3*).

Взаимодействие **I** и **III**, опять же, требует жёстких условий и даёт два продукта – **N** и **W** в отношении 1 к 3 (*р-ция 4*). Известно, что в присутствии катализатора **N** реагирует с **II** с выделением **III** и образованием вещества **A** (*р-ция 5*), которое способно и дальше реагировать с **II** (*р-ция 6*). Единственным продуктом реакции является соединение **G**.

Все неизвестные вещества образованы элементами малых периодов.

Установите формулы соединений **I**, **II** и **III**.

Приведите формулы четырёх продуктов, которые может образовывать **I** при взаимодействии с кислородом.

Установите формулы соединений **Q**, **A**, **T**, **N**, **W** и **G**.

Запишите уравнения *Реакций 1-6*.

При наличии катализатора реакция взаимодействия соединения **II** с кислородом может пойти по-другому. Запишите уравнения реакций взаимодействия **II** с кислородом в присутствии и в отсутствие катализатора.

Задача 2 (для 9 и 10 классов)

«У тебя всё получится!»

Специфика исследовательской деятельности такова, что нельзя быть точно уверенным будет ли удачным эксперимент или провалится. При неудачном исходе важно находить в себе силы и двигаться к цели. В 30-х годах минувшего века известным учёным было предсказано существование соединения **I** и родственных ему, однако реализовать их синтез не удалось. Спустя 30 лет группа под руководством неизвестного ученого воспроизвела опыт и получила предсказанные ранее соединения.

В настоящее время **I** используют не только как окислитель, не оставляющий твёрдого остатка, но и в качестве дезинфицирующего средства хирургических приборов, благодаря летучести продукта разложения **I**, остающегося в водном растворе после его использования.

При синтезе из простых веществ наряду с **I** образуются примеси **II** и **III** (молярная масса возрастает от **I** к **III**), чтобы избавиться от них продукт счищают со стенок металлического реактора, аккуратно переносят во фтороводород, содержащий небольшое количество воды. Поскольку **II** и **III** мгновенно разлагаются водой до устойчивых продуктов (*р-ции 1 и 2*), это позволяет выделить **I** из раствора в чистом виде, поскольку новых веществ в растворе не обнаружено. Период полураспада **I** в воде (*р-ция 3*) составляет 425 мин, после его распада в растворе остаётся только вещество **IV** массой в 4.225 раза меньше по сравнению с **I**. Твёрдое при н.у. **I** я в парах $>400^{\circ}\text{C}$ двумя путями (*р-ции 4- 5*).

1. Оцените концентрации **I** и **IV** в 2.11% водном растворе **I** спустя сутки после приготовления.
2. Расшифруйте вещество **I**, ответ подтвердите расчётом. Напишите уравнения реакций *1-5*.
3. Нарисуйте структуры **I**, **II**, **III** изобразив в том числе неподелённые пары центрального атома.
4. Назовите «известного» и «неизвестного» ученых, о которых идёт речь в условии.

Вещество **X** = $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ – представитель семейства

высокотемпературных сверхпроводников – имеет структуру перовскита ABC_3 с дефицитом атомов кислорода (позицию В в веществе **X** занимает медь, позицию С анионы и вакансии). Нагревание **X** с **I** приводит к увеличению степени окисления меди и снижению дефицита вакансий в анионной подрешётке С. Степень окисления меди в этих веществах определяют методом йодометрии, используя H_2SO_4 и KI на первой стадии процесса.

Рассчитайте степень окисления Cu в **X** и укажите дефицит атомов кислорода на 1 формульную единицу.

Составьте уравнение взаимодействия **X** с **I**, если в единственном твёрдом продукте **Y** степень окисления меди +2.2, укажите дефицит атомов в анионной подрешётке на 1 формульную единицу продукта. Для веществ **X** и **Y** принято, что формульная единица содержит 1 атом иттрия.

Приведите уравнения реакций **X** (р-ция а) и **Y** (р-ция б) с избытком подкисленного серной кислотой раствора KI . Укажите цвет образующегося осадка.

Задача 3 (для 9 и 10 классов)

Соединения **A – F** имеют в своём составе атомы 4х элементов, один из них – металл **M**. Все они могут быть получены из водных растворов, большинство из них получают гидротермальным способом.

Анализ соединений **A – F** проводили единообразно: для этого навеску г каждого из этих веществ растворили в 20мл соляной кислоты, насыщали раствор хлороводородом, переносили в мерную колбу на 25мл и доводили до метки. Концентрацию **M** определяли спектрофотометрически. В таблице приведена концентрация в ммоль/л в полученном растворе, кроме того, в таблице приведены цвет и потеря массы при прокаливании этих соединений:

	A	B	C	D	E	F
Цвет	Светло-пурпурный	ярко-фиолетовый	фиолетовый	пурпурный	розовый	пурпурный
Потеря массы, %	3.65	6.52	8.95	14.67	28.21	50.87
$C(M)$, ммоль/л	28.4	36.2	29.8	27.9	23.5	13.5

При термическом разложении всех веществ образуется вещество **H**.

Кроме того при разложении 3-х веществ образуются единственное твёрдое вещество **G**, нерастворимое в воде. В состав веществ **A**, **B** и **C** входит два типа анионов, а **D**, **E** и **F** только один.

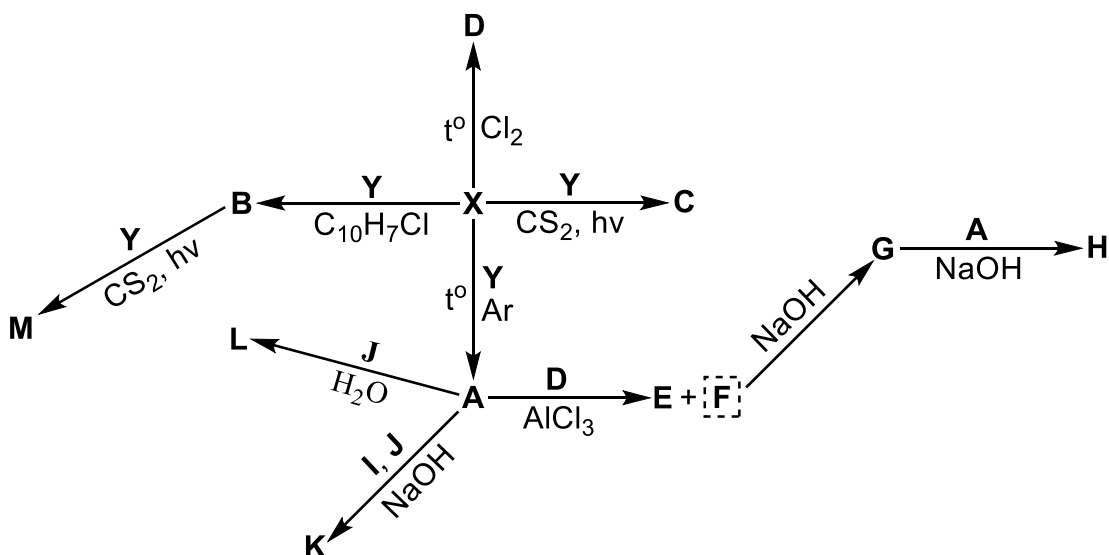
Вопросы:

- 1) Определите неизвестные вещества **A-H**, ответ обоснуйте, подтвердите расчётом.
- 2) Запишите уравнения реакций полного термического разложения **A-F**.
- 3) На примере одного из веществ запишите уравнение реакции, протекающей при растворении в концентрированной соляной кислоте.

Задача 4 (для 9 и 10 классов)

*От перемены мест слагаемых сумма не меняется.
Коммутативность*

Исходя из вещества **X** белого цвета и желтого вещества **Y** можно получить (см. схему) натриевые соли **L**, **K**, **G**, **H** и ряд других соединений. Способы получения этих веществ показаны на схеме.



Получение вещества **B** удобно проводить в среде 1-хлорнафталина а образующееся **B** выпадает в осадок. При этом вещество **B** хорошо растворимо в сероуглероде, что позволяет удобно получить вещество **M** по реакции 22,00 г **B** с 6,400 г **Y** при освещении. Температуры кипения сероуглерода и полученных растворов показаны в таблице ниже. Все

измерения проводились с одним и тем же раствором, содержащим 228 г CS₂.

Состав раствора	Чистый CS ₂	CS ₂ + В	CS ₂ + В + Y
T _{кип} , °C	46,20	47,23	47,48

Рассчитайте эбулиоскопическую константу сероуглерода K_э (кг р-ля·К/моль), если теплота испарения сероуглерода равна -27,51 кДж/моль. Определите формулы веществ X, Y, B, M, ответ подтвердите расчетами.

Очень чистое вещество J получают взаимодействием веществ Y и Z в жидком аммиаке. Для получения I сначала растворяют Z в безводном этиловом спирте, а затем насыщают полученный раствор бесцветным газом, который можно получить взаимодействием J с соляной кислотой. После насыщения раствора газом его отфильтровывают и осаждают I сухим диэтиловым эфиром.

Напишите формулы веществ Z, I, J и описанные уравнения реакций (4 шт).

Получение солей K, H, G требует от химика хорошей сноровки и большого опыта. При взаимодействии A с водным раствором NaOH в растворе образуется сложная смесь солей L, K, G, H, причем отдельно выделить чистыми из этой смеси можно только кристаллогидраты G и H. Чтобы выделить K из смеси поступают несколько иначе. Сначала водный раствор NaOH насыщают бесцветным газом, который получается при взаимодействии J с соляной кислотой, а затем в этот раствор вносят 2,97 г вещества A, затем из этого раствора выделяют твердую смесь солей K и L массой 10,5 г с ω(H₂O) = 43,62 %. Этот продукт растворяют в 10 % растворе J, после чего охлаждают и осаждают спиртом соль K массой 5,0 г. Заметим, что количество молекул воды в H такое же как в K, а в G на 1 молекулу больше, а C содержит 11 атомов.

Напишите формулы веществ A, C – G, K, L, H. Учтите, что реакция A с D является окислительно-восстановительной.

Справочные данные:

Эбулиоскопическая константа для растворителя:

$$K_{\text{э}} = \frac{R \cdot (T_{\text{кип р-ля}}^{\circ})^2 \cdot M(\text{р-ля})}{1000 \cdot \Delta H_{\text{исп}}^{\circ}}$$

Задача 5 (для 9 и 10 классов)

Вещество **X** – бесцветная летучая жидкость, которая самопроизвольно воспламеняется на воздухе (*р-ция 1*) и бурно реагирует с водой со взрывом (*р-ция 2*). В промышленности ее вместе с веществом **Y** используют для низкотемпературной полимеризации этилена и пропена. **Y** дымит на воздухе, а при реакции с водой и последующем прокаливании получается вещество **A**, при этом масса уменьшается в 2.37 раза.

В промышленности **X** получают в несколько стадий из простого вещества **B** и алкилгалогенида **RHal** (70.3% галогена по массе). На первой стадии единственным продуктом является вещество **C**, находящееся в равновесии с продуктами диспропорционирования **D** и **E**. Добавление NaHal к смеси удаляет **D** в виде комплекса **F** (*р-ция 3*) (содержание натрия – 13.4%, углерода – 7.0%), что позволяет отогнать **E** из смеси. Взаимодействие последнего с натрием дает **X** (*р-ция 4*).

Основной метод получения в лаборатории – реакция **B** с соединением **Z** (содержание углерода 10.4%) при 90°C. Ограничением метода является высокая токсичность **Z**, легко проходящего через гемато-энцефалитический барьер.

Вещества **C**, **D**, **E**, **X**, а также высший хлорид **B** в газовой фазе имеют схожее строение.

Интересные кластерные соединения были получены при взаимодействии вещества **X** с метиламином. Аддукт 1:1 разлагается при 70°C, при этом из 1.00г выделяется 270 мл газа и вещество **S** ($100 < D_{H_2} < 150$), а при дальнейшем нагревании до 215°C выделяется еще 390 мл газа и вещество **T** ($220 < D_{H_2} < 260$). Объём измеряли при давлении 1 атм. и температуре разложения.

Вопросы:

1. Определите вещества **A-F**, **X**, **Y**, **Z**, **RHal**; ответы подтвердите расчетом.
2. Напишите уравнения реакций 1 – 4.
3. Нарисуйте строение **X**. Сколько сигналов присутствует в спектре ЯМР 1H вещества **X** при высоких и низких температурах? Ответ обоснуйте.
4. Установите состав соединений **S** и **T**.

Задача 6 (для 9, 10 и 11 классов)

Элемент **X** (серебристо-белый тяжелый металл) относится к очень рассеянным элементам – в самых богатых рудах его содержание не превышает $3 \cdot 10^{-6}$ мольных долей. В 1961 году британские химики в 12-стадийном процессе получили из 60 тонн концентрированных отходов производства **Z** 127 граммов чистого вещества и на протяжении многих лет это был единственный значительный запас **X**. В настоящее время **X** в основном производится как промежуточный продукт ядерного деления в высокотемпературных реакторах **Y**, превращение инициируется облучением последнего нейтронами. Полученный таким способом **X** после очистки имеет плотность 15.51 г/см^3 и тетрагональную сингонию с параметрами $a=392.5 \text{ пм}$ и $c=323.8 \text{ пм}$. Элементы **X**, **Y** и **Z** являются соседями в таблице Менделеева.

Химию водных растворов **X** можно изучать только в присутствии сильных минеральных кислот или комплексообразующих агентов, потому что его соединения очень сильно гидролизуются. Действием аммиачного раствора на азотнокислый раствор **X** в высшей степени окисления осаждается белое вещество **A**, которое при нагревании до $500\text{-}600^\circ\text{C}$ теряет не более 20% своей массы, переходя в белое вещество **B**.

B быстро реагирует с избытком тионилхлорида при комнатной температуре. В результате получается стабильный раствор, который может содержать до 0.5 моль **X** на литр, в то время как водные растворы с концентрацией 10^{-3}M крайне нестабильны. Предполагают, что такая хорошая растворимость связана с образованием соединения **C**, которому приписывается ионное строение. Его удастся выделить при выпаривании раствора под пониженным давлением при 50°C . Последующий анализ показывает частичное разложение вещества: в одной из проб содержание серы составило 2%, что ниже предполагаемого примерно в 2 раза. **C** полностью разлагается при температурах выше 150°C , при этом образуются желтые кристаллы соединения **D**. Последнее можно получить и напрямую из **B** нагреванием при 300°C со смесью $\text{Cl}_2 + \text{CCl}_4$.

Вещество **D** используется как исходное в разнообразных синтезах, в то же время можно работать и с его предшественником – раствором **A** в тионилхлориде. Так для получения схожих по строению веществ **E₁** и **E₂** к раствору **A** в тионилхлориде добавляют **KatCl** при 0°C, а затем выделяют бледно-желтые осадки сероуглеродом. Продукт зависит от соотношения реагентов: для получения **E₁** используется эквимольная смесь, для **E₂** соотношение равно 1 к 3. **KatCl** представляет из себя белое кристаллическое вещество, которое разлагается при 425°C без образования твердых продуктов. Оно растворимо в воде и многих других полярных растворителях. **E₁** содержит 9.3% углерода.

Вопросы:

Определите элементы **X**, **Y**, **Z** и вещества **A**, **B**, **C**, **D**, **E₁**, **E₂**, **KatCl**.

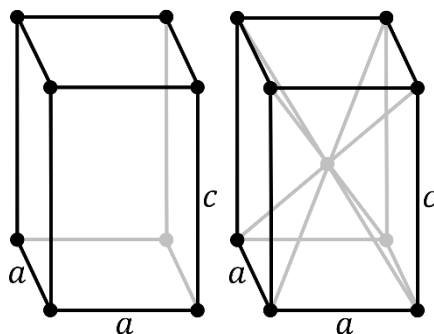
2. Напишите уравнения образования **C** и разложения **KatCl**.

3. Какие процессы протекают при растворении **D** в воде? В 1М HClO₄? Подтвердите ваши предположения уравнениями реакций.

4. Вещество **D** построено из цепей, где центральный атом имеет координационный полиэдр – пентагональная бипирамида. Изобразите несколько соседних звеньев этого соединения.

5. Напишите уравнения ядерных реакций, характеризующих трехстадийное превращение **Y** в **Z** под действием нейтронов.

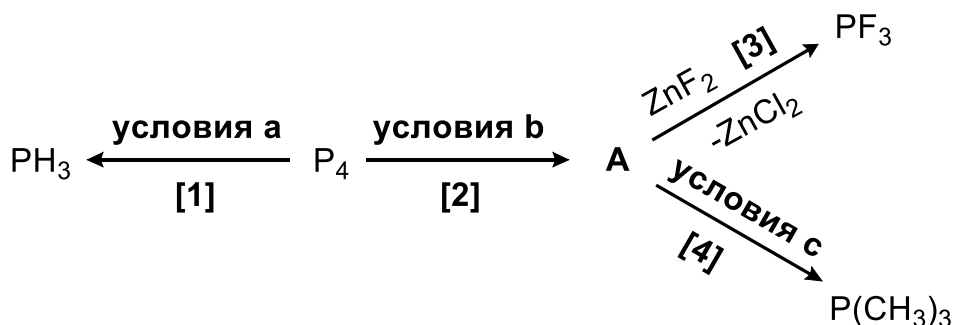
Указание: тетрагональная сингония получается в результате растягивания/сжатия кубической вдоль одного из трех базисных направлений. Выделяют два типа тетрагональных сингоний – примитивная и объемно-центрированная (элементарные ячейки представлены на рисунке ниже).



Задача 7 (для 9, 10 и 11 классов)

Комплексным бывает обед, а числа – комплексные»

Способностью образовывать соединения переходных металлов в степени окисления 0 обладает не только угарный газ (карбонилы металлов), но и другие вещества, например, производные фосфора, такие как PF_3 , $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ и прочие алкил- и арилфосфины. Схема синтеза некоторых фосфинов с неизвестными условиями некоторых стадий приведена ниже.



Дополните приведённую выше схему превращений для получения PH_3 , PF_3 и из белого фосфора, заполнив условия а – в (обязательно указывайте среду) и указав формулу промежуточного соединения А. Напишите уравнения реакций – 4, приведённых на схеме.

Существуют фосфины более сложного строения, которые могут использоваться для получения комплексов, применяющихся в катализе или имеющих необычное строение. Из первых можно привести пример комплекса X, который образуется в растворе при смешивании в метаноле соли п

* и 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана в массовом соотношении 1.000 : 1.140. Этот комплекс является гомогенным катализатором гидрирования кратных связей. Примером необычного фосфинового комплекса является Y. Для его синтеза смешивают растворы в ДМФА, содержащие 130 мг хлорида кобальта,



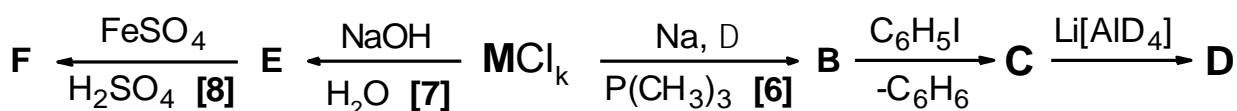
Затем полученный раствор кипятят, после чего при охлаждении из него выпадают крупные жёлто-коричневые кристаллы **Y**. В условиях синтеза теоретически может выпасть до 767 мг осадка.

Изобразите структурные формулы веществ **X** и **Y**. Известно, что **Y** кристаллизуется из ДМФА в виде сольвата (2 молекулы **Y** на 1 молекулу ДМФА). Предложите уравнение реакции **Y** с избытком соляной кислоты при нагревании (*р-ция 5*).

Зачастую синтез карбониллов и комплексов фосфинов происходит либо благодаря присоединению новых молекул к центральным атомам, либо путём замещения. Молекулы лигандов при этом своё строение не меняют (как в случае описанных выше синтезов **X** и **Y**). Однако иногда молекулы лигандов могут подвергаться значительным структурным изменениям, как, например, при получении моноядерного комплекса **B**, где одна из молекул триметилфосфина подверглась превращению для того, чтобы дополнить внешнюю электронную оболочку атома **M** до 18 электронов.

Этот комплекс образуется при обработке смеси некоторого высшего хлорида MCl_k с металлическим натрием и избытком триметилфосфина (*р-ция 6*). Интересные свойства комплекс **B** проявляет при действии иодбензола. При этом образуется соль **C**, которая при обработке $Li[AlD_4]$ превращается в комплекс **D**, довольно быстро превращающийся в смесь своих изомеров.

Хлорид MCl_k представляет собой дымящие на влажном воздухе иссиня-чёрные кристаллы. При обработке его водным раствором щёлочи образуется раствор соли **E**, содержащей металл **M** (*р-ция 7*). При добавлении раствора **E** к подкисленному раствору сульфата железа(II), образуется коричневый осадок **F**, представляющий собой оксид металла **M** (*р-ция 8*). Из 1.00 г хлорида MCl_k можно получить 0.544 г вещества **F** (образец взвешен после полного обезвоживания). Ниже представлена схема описанных превращений:



В структуре комплексов **B – D** содержится трёхчленный цикл,

к

о

о

р

д

Изобразите структурные формулы MCl_k , **B**, катиона соли **C** и **D**. Для простоты изображения обозначайте CH_3 -группы как Me. Напишите уравнения реакций **6 – 8**.

Кратко объясните, о протекании какого процесса свидетельствует постепенное превращение **D** в смесь изомеров (точно такой же процесс происходит и с комплексом **B**). Оцените, какова будет мольная доля **D** в равновесной смеси изомеров. Ваши ответы обоснуйте.

н

о

е

ч

и

с

л

о

а

т

о

м

а

М

в

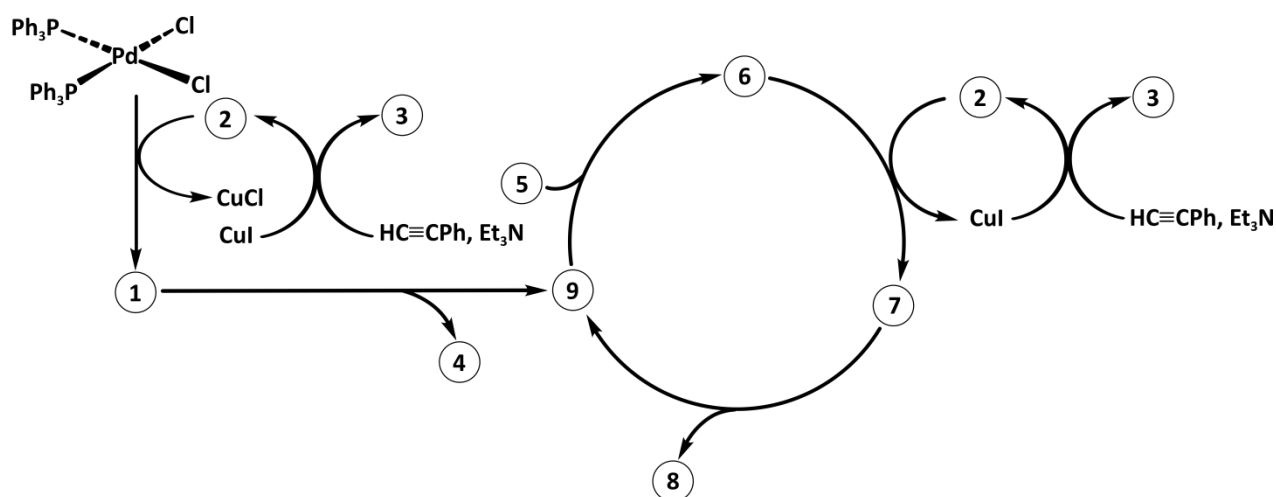
н

Органическая химия

Задача 1 (для 9 и 10 классов)

Реакция Соногаширы

Перед химиками-синтетиками нередко встает задача синтеза сложных молекул, а при наличии нескольких функциональных групп зачастую сложно селективно провести реакцию только по одной из них. Одним из путей решения данной проблемы является применение реакций кросс-сочетания, которые позволяют создавать новые углерод-углеродные связи селективно и в мягких условиях. Одним из примеров таких реакций является катализируемое палладием и медью кросс-сочетание винил- или арилгалогенидов с терминальными алкинами. Данное кросс-сочетание носит название реакции Соногаширы, в честь японского химика Кенкичи Соногаширы, который открыл её в 1975 году. Механизм этого процесса подробно изучен и в классическом варианте описывается схемой, приведённой ниже. Для примера рассмотрим кросс-сочетание иодбензола и фенилацетилена в присутствии *цис*-дихлоробис(трифенилфосфин)палладия, иодида меди(I) и триэтиламина.



Под номерами 1 – 9 зашифрованы следующие вещества: PhI, NHEt_3I , $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})\text{I}]$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$, $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$, $\text{CuC}\equiv\text{CPh}$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{C}\equiv\text{CPh})]$, $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$).

Восстановите схему каталитического цикла, сопоставив вещества с их номерами. Напишите суммарное уравнение реакции, протекающей в данном процессе.

Многие алкалоиды нашли своё применение в качестве лекарственных средств, поэтому задача их синтеза всегда была актуальна. В 2005 году учёные из университета Гейдельберга осуществили синтез двух бензилизохинолиновых алкалоидов – (*S*)-лауданозина (**L**) и (*S*)-ксилопинина (**M**) из вератрола, причём с высоким энантиомерным выходом. Ключевой стадией формирования углеродного скелета в этом подходе является реакция Соногаширы. Синтез этих веществ приведён на схеме ниже.

Приведите структурные формулы соединений **A** – **M**, если известно следующее:

- В спектре ЯМР ^1H соединения **K** содержатся следующие сигналы (δ , м.д.): 2.63 (т, 2H), 3.71 (т, 2H), 3.74 (с, 3H), 3.81 (с, 3H), 3.82 (с, 3H), 3.87 (с, H), 3.97 (с, 2H), 6.64 (с, 1H), 6.74–6.86 (м, 3H), 6.98 (с, 1H) (с – синглет, т – триплет, м – мультиплет).
- В веществе **M** на один цикл больше, чем в **L**.

На схеме указан катализатор Нойори, использующийся для получения *S*-изомеров лауданозина (**L**) и ксилопинина (**M**). Изобразите структурную формулу катализатора для получения *R*-изомеров лауданозина и ксилопинина.

Задача 2 (для 9 и 10 классов)

Сжигание образца смеси **X**, состоящей из двух изомерных ненасыщенных легкокипящих углеводородов, массой 3.00 г приводит к образованию газовой смеси, при пропускании которой последовательно через порошок «ангидрона» (безводный перхлорат магния) и «аскарита» (гидроксида натрия) наблюдаются следующие изменения масс:

Анализатор	$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	NaOH
Изменение массы, г	3.18	9.71

Также смесь **X** анализировали с помощью озонлиза. Другой образец этой смеси массой 0.200 г растворили в ледяной уксусной кислоте и поместили в склянку Дрекселя, затем в течение получаса через неё пропускали озон-кислородную смесь. После окончания реакции масса раствора увеличилась на 0.198 г. Полученный раствор обработали избытком

водного раствора NaOH и перекиси водорода при охлаждении, после чего прибавили избыток соляной кислоты, при этом выделился газ без цвета и запаха. Всего выделилось 101.3 мл газа при 27 °С и 101.3 кПа. В растворе образовалось два вещества: кислота **Y** и не проявляющее выраженных кислотных свойств соединение **Z**.

По данным спектроскопии ЯМР в исходной смеси углеводородов есть всего 7 различных типов атомов водорода и 7 типов атомов углерода.

Определите брутто-формулы углеводородов, входящих в состав смеси **X**. Каково их мольное соотношение в смеси?

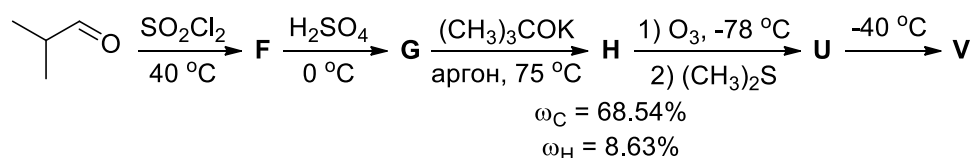
По данным анализа определите структурные формулы исходных углеводородов. Нарисуйте структурные формулы органических соединений **Y** и **Z**, которые образуются при озонолизе смеси **X** с последующей окислительной обработкой пероксидом водорода.

В пунктах 1 и 2 свои ответы необходимо подтверждать расчётами.

Кислота **Y** может быть использована для получения одного из компонентов исходной смеси **X** по приведённой ниже схеме.

Изобразите структурные формулы веществ **A – D**. Какой именно компонент смеси **X** образуется при обработке **D** иодидом натрия в DMF?

В настоящее время реакция озонолиза уже не используется для количественного и структурного анализа, однако применяется в синтетической практике. В частности, ниже приведён пример синтеза интересного соединения **U**, в ходе которого применяется реакция озонолиза. Вещество **U** неустойчиво даже при низких температурах – уже при –40 °С оно начинает довольно быстро разлагаться с образованием единственного газа **V**, который вызывает помутнение баритовой воды. Изначально учёные планировали получить **U** путём озонолиза вещества **E** (массовая доля углерода 57.14%), однако попытки его синтеза оказались неудачными. В итоге его было решено синтезировать путём озонолиза **H**, который был получен из изомаляного альдегида по приведённой ниже схеме превращений.



Нарисуйте структурные формулы веществ **E** – **H**, **U** и **V**. Массовые доли хлора в **F** и **G** одинаковы, в структуре вещества **U** содержится ось симметрии третьего порядка.

Задача 3 (для 9, 10 и 11 классов)

Природные антиоксиданты играют важнейшую роль в функционировании живых организмов, защищая молекулы ДНК, белки и липиды от окислительных повреждений. Одним из наиболее значимых антиоксидантов в организме человека является *α-токоферол*, основной представитель группы липофильных соединений, называемых витамином E. Благодаря своей важной биологической роли *α-токоферол* является интересным целевым соединением для полного синтеза. Так, в 2007 году группа немецких и швейцарских учёных предложила способ энантиоселективного синтеза (*R,R,R*)-*α-токоферола*, основанный на использовании концепции реагент-направляющих функциональных групп. Ниже представлена схема этого синтеза. В данном подходе реагент-направляющая *орто*-дифенилфосфанилбензоильная группа обеспечивает высокую стереоселективность дважды: на стадии превращения **E** в **F** и при получении соединения **P**.

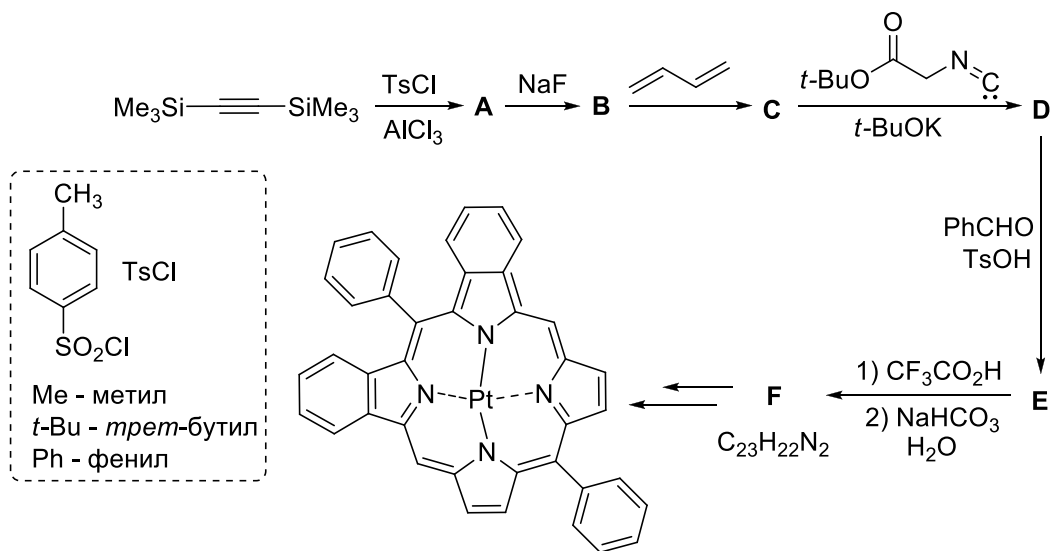
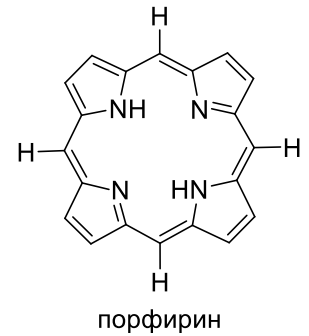
Приведите структурные формулы (без учёта стереохимии) соединений **A** – **P**. Учтите, что в спектре ЯМР ¹H соединения **F** присутствует сигнал при 9.58 м.д. (1H, триплет), а в соединении **K** присутствуют два шестичленных цикла.

Объясните, за счёт чего реализуется реагент-направляющий эффект *орто*-дифенилфосфанилбензоильной группы на стадии **E** → **F**.

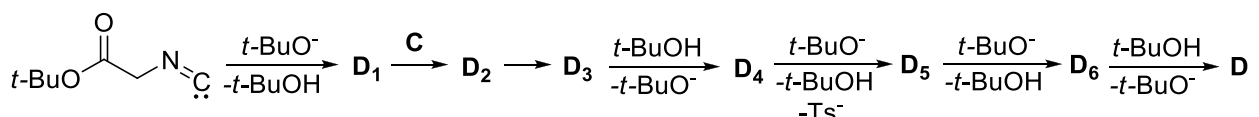
Задача 4 (для 9, 10 и 11 классов)

...право на «непонимание» даётся каждому человеку во время его рождения, впрочем, как и право на то, чтобы когда-нибудь «всё понять»
«Волнение», И.А.Вырыпаев

Порфирины являются производными ароматического азотсодержащего гетероцикла пиррола, в которых четыре молекулы пиррола или его производного соединены в цикл метиновыми СН или СR мостиками. В последние годы значительно возрос интерес к исследованию комплексов порфиринов с атомами металлов. Такие комплексы являются перспективными агентами для фотодинамической терапии опухолей, поскольку многие металлопорфирины при фотовозбуждении достаточно эффективно переходят в триплетное состояние, реагирующее с триплетным кислородом с образованием цитотоксичного синглетного кислорода. Также такие соединения демонстрируют достаточно сильную флуоресценцию при накоплении в тканях, что может быть использовано для визуализации опухолей. Ниже представлены начальные стадии синтеза одного из представителей металлопорфиринов.

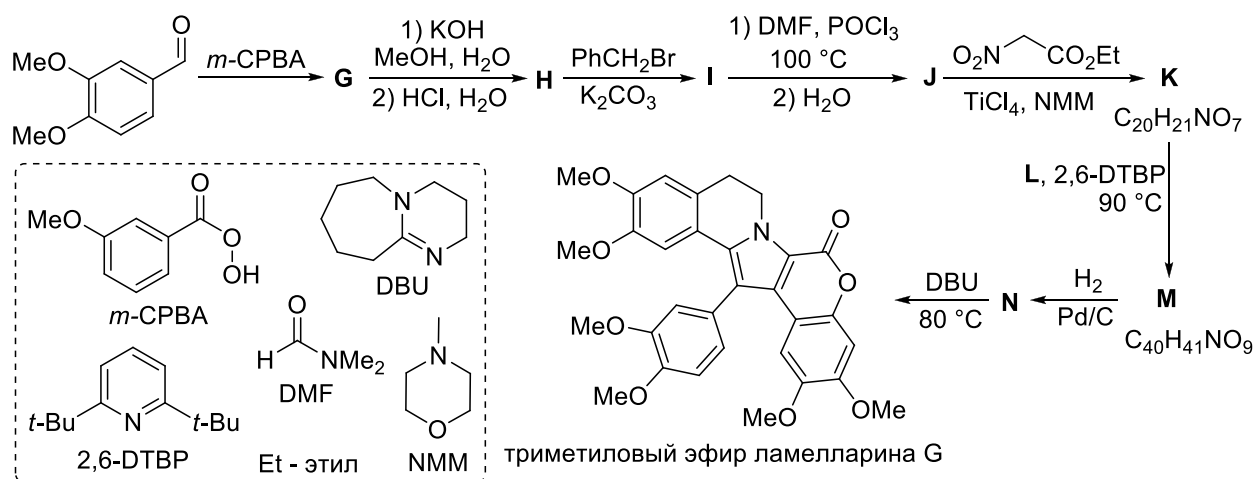


Для синтеза пиррольного фрагмента на стадии превращения **C** в **D** в этой стратегии была использована реакция Бартона-Зарда, детальный механизм которой зашифрован в схеме ниже.



Расшифруйте начальные стадии синтеза металлопорфирина, написав структуры соединений **A – F**, а также интермедиатов **D₁ – D₆** в реакции Бартона-Зарда. Учтите, что в спектре ЯМР ¹H соединения **A** присутствует только четыре сигнала (δ, м.д.): 7.91 (2H), 7.40 (2H), 2.48 (3H), 0.22 (9H). В реакции Бартона-Зарда замыкание пятичленного цикла происходит на стадии

Помимо порфиринов, фрагмент пиррола также присутствует во многих алкалоидах – биологически активных органических соединениях, которые выделяют из живых систем. Так, существует обширная группа алкалоидов ламелларинов, которые содержат пиррольный цикл с гидроксид- или метоксифенильными заместителями. Ламелларины были впервые обнаружены в моллюсках рода *Lamellaria* и в настоящее время активно изучаются по причине своей разнообразной биологической активности. Например, ламелларины проявляют анти-ВИЧ активность и ингибируют ферменты протеинкиназы и топоизомеразы I. Ниже представлен метод синтеза триметилового эфира ламелларина **G**, предложенный в 2008 году учёными из университетов Майнца и Гамбурга.



Дополнительно известно, что:

- Соединение **K** образуется в виде смеси *E*- и *Z*-изомеров, которая вводится в последующую реакцию без разделения (в качестве верного ответа засчитывается любой из двух стереоизомеров).
- Соединение **L** представляет собой гетероциклическое соединение, которое образуется под действием $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ (Tf_2O) в присутствии

третичного амина DIPEA (*N,N*-диизопропилэтиламина) на эквимолярную смесь 2-(3,4-диметоксифенил)этанола (**X**) и 2-(3,4-диметоксифенил)ацетонитрила (**Y**) при 80 °С. По данным элементного анализа **L** содержит 70.36% углерода и 6.79% водорода по массе и не содержит фтор.

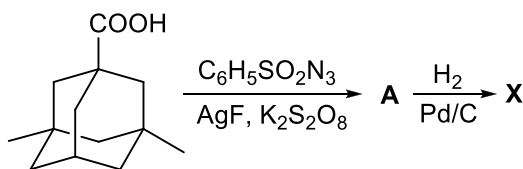
Приведите структурные формулы соединений **G – N**, **X** и **Y**.

Задача 5 (для 9, 10 и 11 классов)

*«Единственное сокровище человека – это его память.
Лишь в ней – его богатство или бедность»
Адам Смит (1723–1790)*

Болезнь Альцгеймера (сенильная деменция) является одним из заболеваний, налагающих большую нагрузку на общество в развитых странах. Как правило, болезнь начинается с малозаметных симптомов, но с течением времени прогрессирует. Наиболее часто на ранних стадиях распознаётся расстройство кратковременной памяти – неспособность вспомнить недавно заученную информацию. С развитием болезни происходит потеря долговременной памяти, возникают нарушения речи и когнитивных функций, пациент теряет способность ориентироваться в обстановке и ухаживать за собой.

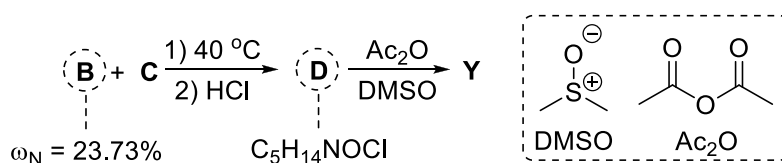
Несмотря на то, что лекарство от болезни Альцгеймера до сих пор не найдено, существует множество веществ, облегчающих протекание сенильной деменции у пациентов. Среди них – мемантин **X** (C₁₂H₂₁N), схема синтеза которого приведена ниже.



Приведите структурные формулы веществ **A** и **X**.

Многие вещества, прописываемые пациентам с болезнью Альцгеймера, имеют схожий механизм действия. Он заключается в обратимом ингибировании работы фермента γ -эстеразы, что способствует накоплению

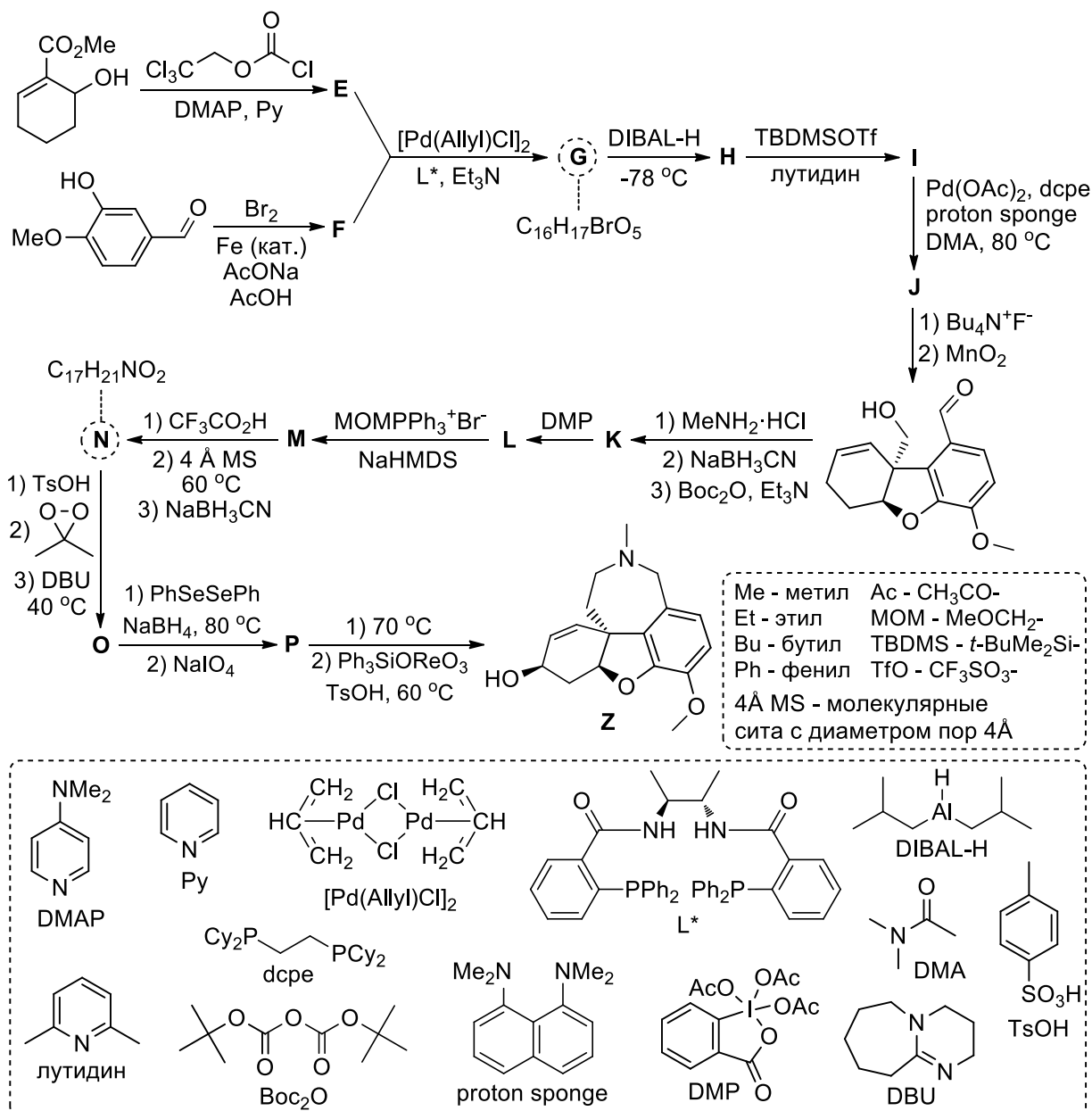
нейромедиатора **Y** и длительному сохранению когнитивных способностей пациента. Вещество **Y** можно получить по нижеприведённой схеме из амина **B**.



Приведите структурные формулы веществ **B** – **D** и **Y**. Как называется нейромедиатор **Y**? Известно, что в спектре ЯМР ¹³C вещества **D** присутствует только три сигнала.

Способностью ингибировать работу **Y**-эстеразы обладают некоторые природные соединения. Обладающий таким свойством алкалоид галантамин **Z** был впервые выделен в 1951 году из луковиц подснежника Воронова (лат. *Galanthus woronowii*). Интересно, что полезные свойства галантамина могли быть обнаружены гораздо раньше, возможно, ещё в первом тысячелетии до н.э. В древнегреческом эпосе об Одиссее есть история о волшебнице Цирцее, которая могла заставить людей забывать о том, кто они и откуда. Согласно легенде, Одиссею помогает древнегреческий бог Аполлон, дав ему белые цветы – подснежники. После того, как пленники Цирцеи съели луковицы цветков, к ним вернулась память. Вероятно, это является первым устно документированным случаем полезных свойств луковиц, содержащих галантамин.

В 2005 году учёные из Стэнфордского университета в Калифорнии под руководством авторитетного химика-синтетика Барри Троста предложили полный синтез галантамина из глутарового альдегида, который затем превращают в стартовое вещество в представленной ниже схеме превращений.



Расшифруйте схему синтеза галантамина **Z**, изобразив структурные формулы веществ **E** – **P**. Учтите, что в спектре ЯМР ^1H соединения **F** присутствуют два дублета в ароматической области, а в спектре ЯМР ^1H соединения **O** нет сигналов в области от 5 до 6 м.д.

Химия и Жизнь

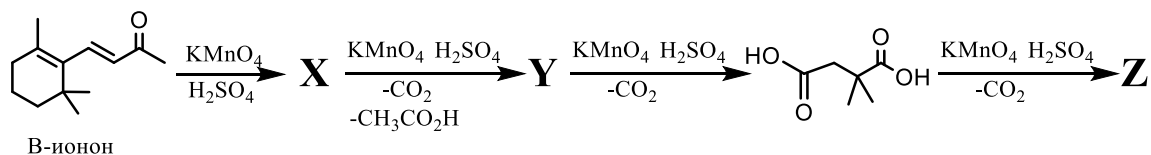
Задача 1

Ретиналь

Человеческий орган зрения является основным источником поступления информации об окружающей среде в головной мозг, поэтому здоровье глаз и острота зрения определяют качество жизни человека. В глазу человека содержатся два типа светочувствительных клеток: высокочувствительные «палочки», функционирующие даже при низкой освещенности, но воспринимающие только монохромное черно-белое изображение, и три вида менее чувствительных «колбочек», максимумы чувствительности которых приходятся на красный, зеленый и синий участки спектра. Для нормального функционирования этих рецепторов необходимо поступление в организм витамина А, представляющего собой ретиноиды различных форм, поскольку его производные участвуют в молекулярных механизмах фототрансдукции, а в отсутствии нормального количества этого витамина у человека развивается заболевание – куриная слепота.

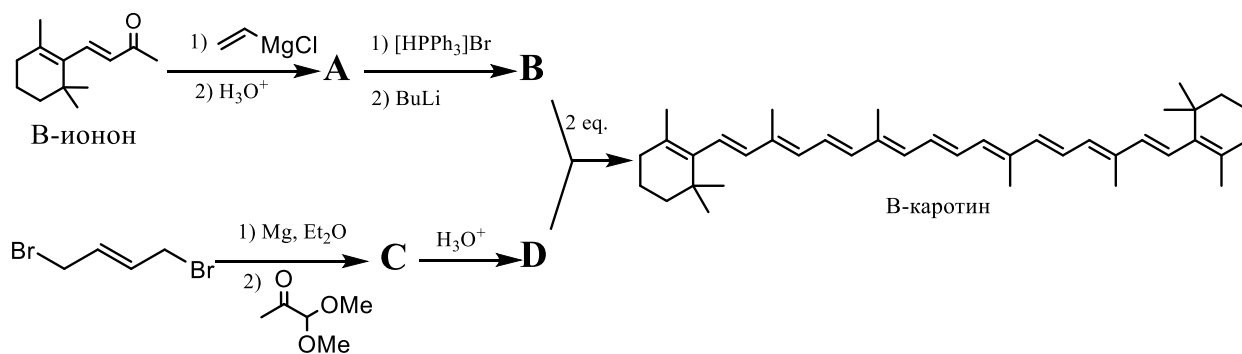
Достаточное количество витамина А можно получить, потребляя в пищу зеленые и желтые овощи и морковь, в которой содержится много β -каротина. И ретиноиды, и каротиноиды относятся к классу биологических соединений, называемых изопреноидами, поскольку их углеродный скелет представляет собой несколько соединенных между собой звеньев изопрена (2-метил-1,3-бутадиен).

Важным шагом в понимании структуры каротина было получение β -ионона, продукта окисления каротина кислым раствором перманганата калия, который при дальнейшем окислении дает смесь веществ **X-Z** с характерным ароматом цветов фиалки.



1. Определите структурные формулы веществ **X-Z**, учитывая, что в ходе первой реакции побочно образуется молекула пировиноградной кислоты), а **X** не содержит циклов.

Наиболее удобным и быстрым методом синтеза β -каротина является способ, разработанный в 1957 после открытия реакции Виттига. Этот способ заключается в генерации илида фосфора на основе β -ионона, причем стадия образования **B** происходит с аллильным сдвигом.

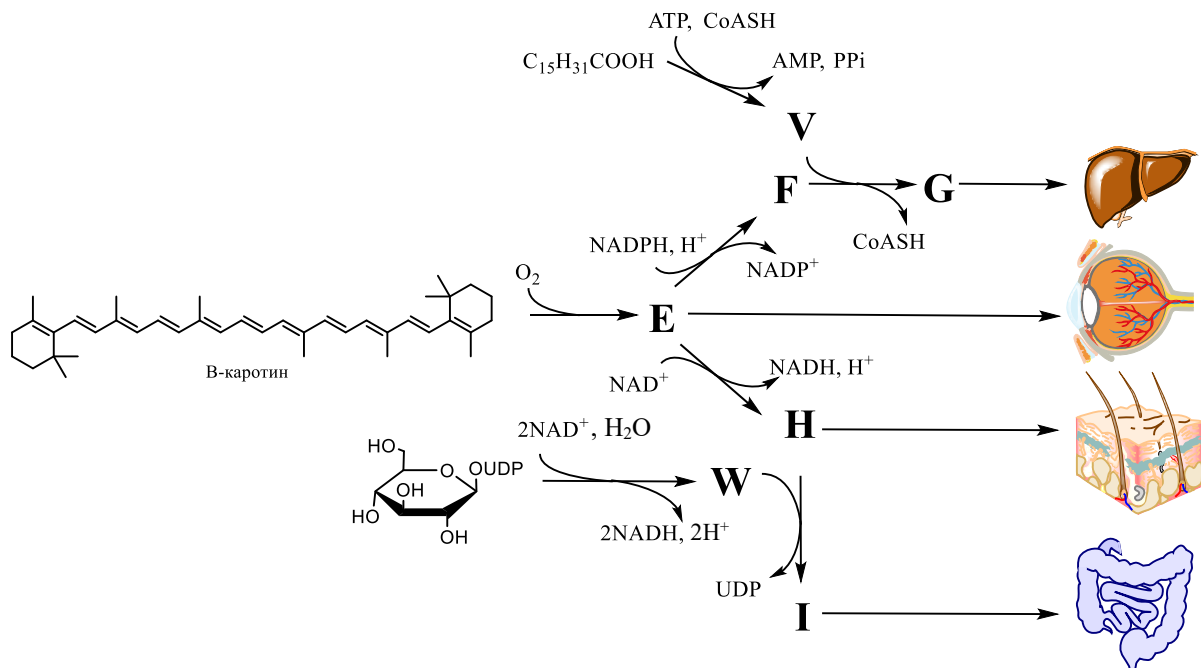


2. Определите структурные формулы веществ **A-D**.

3. Какое количество изопреноидных звеньев входит в состав β -каротина?

В энтероцитах кишечника человека β -каротин может расщепляться в ходе диоксигеназной реакции на две одинаковые молекулы ретиналя (**E**), из которого далее в разных тканях могут образовываться метаболиты с абсолютно разными функциями. В частности, ретиналь в комплексе с опсином формирует белок родопсин, участвующий в передаче сигнала от светочувствительных клеток палочек в сетчатке глаза.

Соединение **F**, образующееся при восстановлении ретиналя коэнзимом является антиоксидантом, а его конъюгированная (т.е. этерифицированная насыщенной неразветвленной жирной кислотой) форма **G** депонируется в печени. При действии кофермента NAD^+ ретиналь превращается в продукт **H**, являющийся важным транскрипционным фактором и участвующий в нормальном обновлении клеток эпидермиса, а также в процессах развития эмбриона. Избыток витамина А выводится в форме соединения **I** через желудочно-кишечный тракт.



Общая схема метаболизма витамина А представлена выше, где:

$NADPH$ и $NADP^+$ – восстановленная и окисленная формы никотинамидадениндинуклеотидфосфата, соответственно;

$NADH$ и NAD^+ – восстановленная и окисленная формы никотинамидадениндинуклеотида, соответственно;

$CoASH$ – кофермент А в SH-форме;

PP_i – неорганический пирофосфат;

- ATP и AMP - аденозинтрифосфат и аденозинмонофосфат, соответственно;

- UDP – уридиндифосфат.

4. Определите структурные формулы веществ **E-I**, **V**, **W**. Введенные в условии обозначения (CoA , NAD , U и т.п.) можно использовать в оформлении ответов.

5. Почему для выведения из организма метаболитов витамина А подходит только форма **I**? Объясните.

За счет полиеновой системы ретиналь способен поглощать кванты света с длиной волны в области видимого излучения (380-760 нм). Для оценки длины волны поглощаемого кванта света можно использовать представление о движении электронов в замкнутом потенциальном ящике π -сопряженных связей ретиналя. В такой модели кинетическая энергия π -электрона на молекулярной орбитали n-ого уровня определяется как:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

n – энергетический уровень молекулярной орбитали ($n=1, 2, 3 \dots$)

h

m

L – длина потенциального ящика, определяемая как сумма длин связей сопряженной системы:

($C-C=0,154\text{нм}$; $C=C=0,133\text{нм}$; $C=O=0,121\text{нм}$)

При поглощении кванта света молекула ретиналя становится возбужденной, значит электрон переходит с высшей занятой молекулярной орбитали на низшую свободную молекулярную орбиталь, то есть на новый энергетический уровень ($n+1$). Количество энергетических уровней определяется как количество сопряженных кратных связей.

6. Вычислите энергию, необходимую для возбуждения молекулы ретиналя. Вычислите длину волны кванта света, необходимую для возбуждения ретиналя.

Однако такая модель не учитывает влияния окружения белка на молекулу ретиналя. В экспериментах максимум поглощения в комплексе с белками йодопсинами, отвечающих за цветное зрение, смещается (в зависимости от типа белка) в область 420, 530 и 560 нм.

7. Соотнесите максимумы поглощения йодопсинов с конкретными цветами видимой области спектра.

k

Задача 2

=

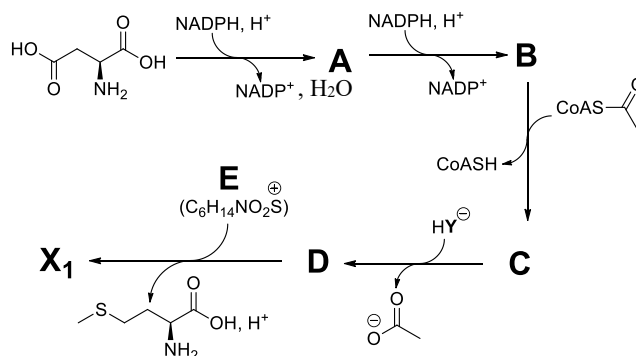
Неканонические аминокислоты: польза и вред

Из 1-го курса биологии мы узнали, что белки в организме синтезируются из 20 канонических α -аминокислот, а копнув чуть глубже, выяснили, что существуют ещё 21-й и 22-й «кирпичики» — селеноцистеин и пирролизин. Но арсенал природы на этом не заканчивается: существует целый ряд α -аминокислот, способных встраиваться в белковую цепь при синтезе. Какие-то из них безвредны и даже полезны в микроколичествах, однако большинство оказывают токсический эффект, нарушая нативную

конформацию белков.

Полезный представитель данного ряда природных соединений, неканоническая аминокислота **X₁**, встречается в природе главным образом в спарже, капусте и бобовых, и считается одной из наиболее биодоступных и наименее токсичных форм элемента **Y**, играющего важную роль в антиоксидантной защите организма. Кроме того, это соединение было первой аминокислотой, искусственно встроенной в структуру белка. Про **Y** известно, что он устойчив только в чётных степенях окисления, а простое вещество, образованное им, обычно окрашено в серый или красный цвет в зависимости от аллотропной модификации.

Один из возможных биосинтетических путей получения **X₁** использует аспарагиновую кислоту:

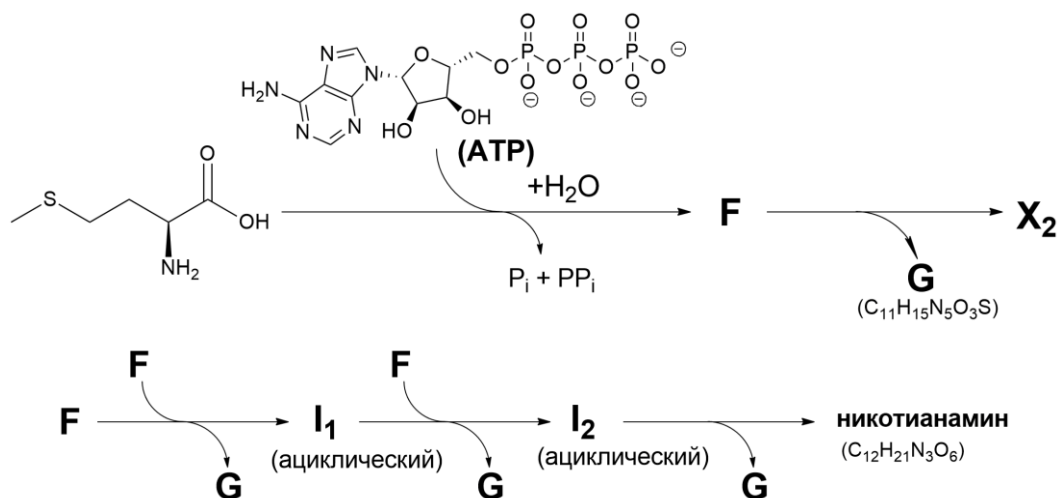


Назовите элемент **Y**, приведите структурные формулы соединений **A-E** и аминокислоты **X₁**. Приведите название канонической аминокислоты, которую (в силу своего структурного сходства) заменяет в белках. Учтите, что α -амино- и α -карбоксильная группы не участвуют в указанных превращениях.

Однако, к сожалению, большинство небелковых аминокислот токсичны для человека, в том числе насыщенная циклическая небелковая α -аминокислота **X₂**, которой богата сахарная свекла. Соединение **X₂** может встраиваться в белки миелина и замедлять передачу нервных импульсов в головном мозге, что способствует развитию рассеянного склероза и других нейродегенеративных заболеваний.

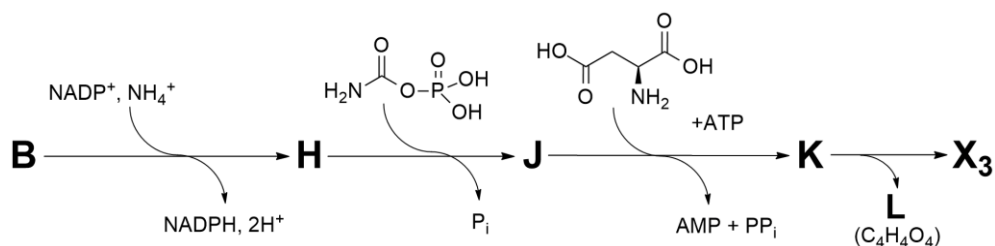
Биосинтез **X₂** использует метионин в качестве субстрата, а фрагмент аминокислоты **X₂** содержится в никотианамине, используемом растением в качестве хелатирующего агента. Для синтеза никотианамина требуется три

молекулы метаболита, образующегося в процессе биосинтеза X_2 , а все три стадии синтеза проходят в активном центре одного и того же фермента — никотианаминсинтазы:



Приведите структурные формулы соединений F , G и аминокислоты X_2 . Известно, что аминокислота X_2 содержит вторичную аминогруппу. Приведите название канонической аминокислоты, которую X_2 (в силу своего структурного сходства, в частности вторичной аминогруппы) замещает в белках. Приведите структурные формулы интермедиатов I_1 , I_2 и никотианамина с указанием стереохимии. Дополнительно известно, что I_1 содержит две карбоксильные группы, а I_2 и никотианамин — три. Остаток аденозина допустимо обозначить как **Ad-** и в решении не расшифровывать.

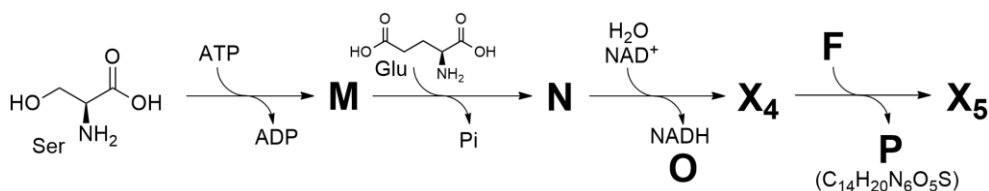
Разумеется, подобные токсичные аминокислоты возникают в организмах не просто так, а несут защитную функцию. Так, некоторые бобовые синтезируют аминокислоту X_3 , которая встраивается в белки личинок, поедающих растение, что приводит к гибели личинок. Биосинтез данного соединения вновь использует аспарагиновую кислоту как основной субстрат, но первые две стадии идентичны синтезу X_1 , поэтому начнём с соединения V :



Приведите структурные формулы соединений H - L и аминокислоты X_3 . Приведите название канонической аминокислоты, которую X_3 (в силу своего

структурного сходства) заменяет в белках. Учтите, что α -амино- и α -карбоксильная группы не участвуют в указанных превращениях, как и в превращениях в пункте 1. Дополнительно известно, что аминокислота **H** содержит фрагмент гидроксиламина, **K** — фрагмент гуанидина, а **L** участвует в цикле трикарбоновых кислот (в цикле Кребса).

Некоторые неканонические аминокислоты особо опасны для человеческого организма. Так, целый ряд диаминокарбоновых кислот обладает выраженным нейротоксическим действием. Из них наиболее распространёнными являются аминокислоты **X₄** и **X₅**. В одном из описанных биосинтетических путей для их получения используются серин и глутаминовая кислота:



4. Приведите структурные формулы соединений **M-P** и аминокислот **X₄**, Известно, что соединение **O** входит в цикл Кребса.

Справочная информация: NADPH и NADP⁺ — восстановленная и окисленная форма никотинамидадениндинуклеотидфосфата соответственно; CoASH — кофермент А; P_i и PP_i — фосфат-ион и пиррофосфат-ион соответственно; ATP, ADP и AMP — аденозинтрифосфат, аденозиндифосфат и аденозинмонофосфат соответственно; NADH и NAD⁺ — восстановленная и окисленная форма никотинамидадениндинуклеотида соответственно.

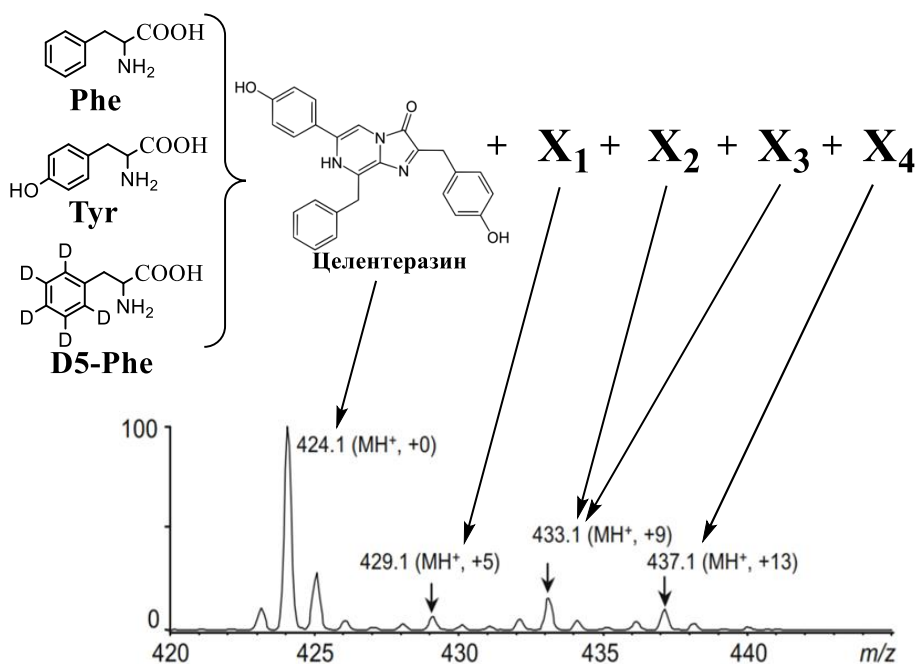
Задача 3

Живой огонек

Биолюминесценция — одно из самых интересных явлений в живой природе, завораживающее загадочностью происхождения света. Механизм свечения основан на работе люциферин-люциферазной системы. Люцифераза — это фермент класса оксидаз, катализирующий реакцию окисления особого субстрата (люциферина), в результате которой выделяется энергия в форме электромагнитного излучения видимого спектра (400-700 нм).

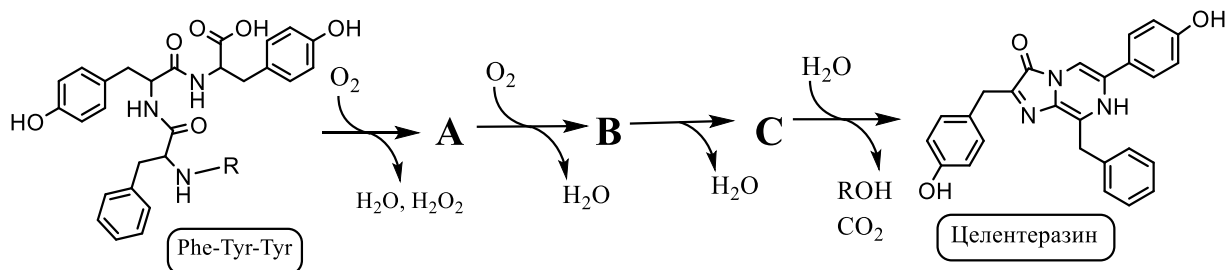
1. Рассчитайте минимальное и максимальное количество энергии, выделяющейся в ходе реакции люминесценции (в кДж/моль).

Существует большое количество различных структур люциферинов, одной из них является целентеразин (M=423 г/моль). До конца механизм его биосинтеза до сих пор не выяснен, однако понятно от чего отталкиваться – в структуре целентеразина явно различимы три аминокислотных фрагмента – фенилаланин (Phe) и два тирозина (Tyr). Чтобы это доказать, ракообразные *pacifica*, использующие именно этот люциферин, были помещены в раствор Tyr и меченого D5-Phe из которых и происходит биосинтез целентеразина. В результате полученную смесь очистили и сняли масс-спектр, часть которого представлена ниже. В этом масс-спектре идентифицируется сам целентеразин (а точнее его протонированная форма) и вещества X₁, X₂, X₃, X₄ (сигналы этих веществ на масс-спектре отмечены стрелками).



2. Предложите структуры X₁, X₂, X₃, X₄, которые отвечают пикам +5, +9, +13. Учтите, что Phe может быть субстратом не только для синтеза целентеразина, но и для всех других метаболических процессов (в том числе и синтеза других аминокислот). Приведите схему реакции, обеспечивающей появление меченных остатков аминокислот в X₂, X₃, X₄. Существует версия, что механизм образования целентеразина включает в

себя стадию образования пептидного фрагмента Phe-Tyr-Tyr, который потом претерпевает стадии циклизации имидопиразинольного центра и окисления. Один из предполагаемых путей образования целентеразина представлен ниже



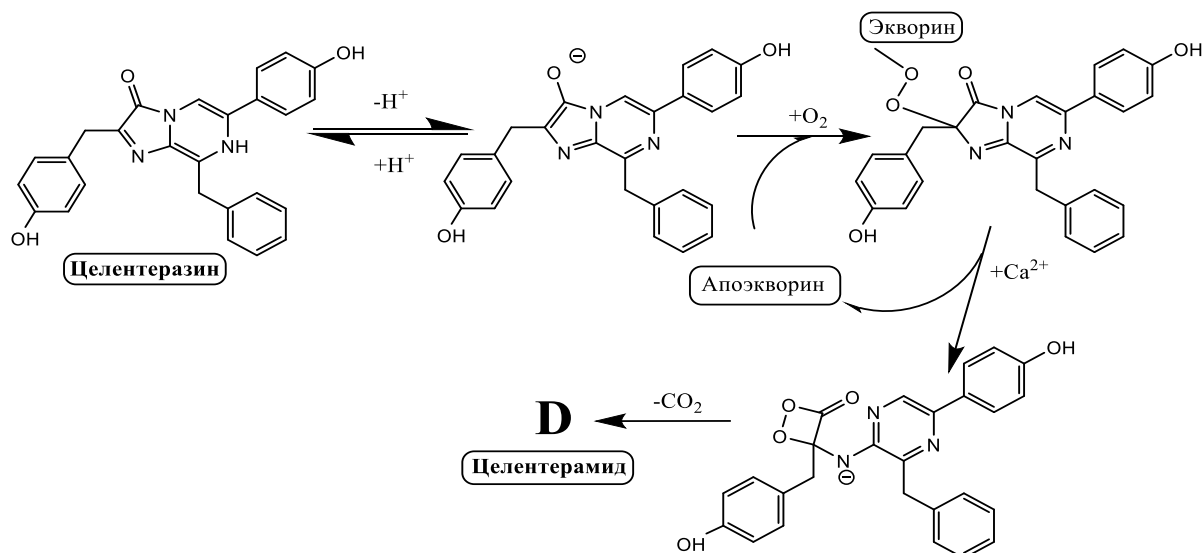
3. Приведите структурные формулы веществ А-С, учитывая что:

- соединение А содержит пятичленный цикл;
- образование В включает гидроксирование А по бензильному положению с последующим окислением гидроксильной группы до карбонильной.

Существует аналогичный целентеразину люциферин, использующийся другим ракообразным *Cypridina noctiluca*, биосинтез которого происходит по такому же механизму, но уже из другого пептидного фрагмента, Arg-Ile-Trp.

4. Приведите структуру люциферина *Cypridina noctiluca*.

Свечение целентеразина происходит при ферментативном окислении до целентерамида кислородом воздуха при помощи Ca²⁺-зависимого белка – апоэкворина с испусканием кванта света с длиной волны 469 нм. Комплекс апоэкворина и целентеразина как его кофактора называется экворинном. После связывания целентеразина не происходит образования продукта до тех пор, пока концентрация Ca²⁺ в клетке не достигнет определенного уровня. Подъем внутриклеточной концентрации Ca²⁺ будет являться сигналом для клетки не только к началу люминесценции, но и другим метаболическим процессам, поскольку Ca²⁺ относится к группе сигнальных молекул. Ca²⁺ активирует экворин, который начинает окисление целентеразина (ионы кальция выступают активаторами ферментативного процесса и не участвуют в непосредственном преобразовании субстрата). Происходит это по следующему механизму:

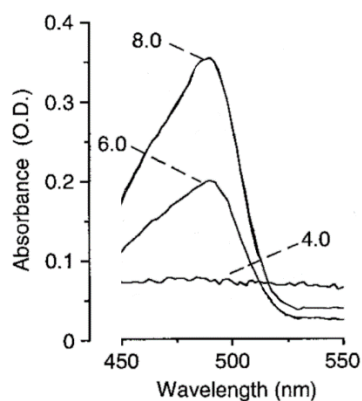


5. Приведите структуру целентерамида **D**

6. Какая из аминокислот апоэкворина может участвовать в катализе первой (обратимой) стадии данного процесса? Почему? Для ответа на этот вопрос проанализируйте таблицу констант кислотности **боковых** радикалов заряженных аминокислот. Учтите, что в клетке $\text{pH}=7,2$.

Аминокислота	pK_a
Lys	10,53
Arg	12,48
His	6,0
Glu	4,25
Asp	3,65

У представителей медуз *Aequorea victoria* часть испускаемого люциферинном излучения преобразовывается под действием зеленого флуоресцентного белка (Green Fluorescent Protein, GFP), меняющего длину волны до 509 нм. Это происходит потому, что одна из форм хромофора GFP имеет максимум светопоглощения именно в той области спектра, в которой испускает апоэкворин. Хромофор внутри GFP имеет следующие переходные формы:



Используя приведенные спектры поглощения (Absorbance) GFP при

A₃₄

C

D

разных значениях pH (отмечены пунктиром и подписаны над каждой кривой),
ответьте на следующие вопросы:

7. Какая форма хромофора GFP должна быть в клетке *Aequorea victoria*, чтобы испускаемый свет успешно преобразовывался?
8. Рассчитайте pK_a гидроксильной группы Тур. Толщину кюветы примите равной 1 см.
13. Подсказка: начните решение этого пункта с записи уравнений оптической плотности раствора при: а) pH=8.0; б) pH=6.0; в) pH=4.0.

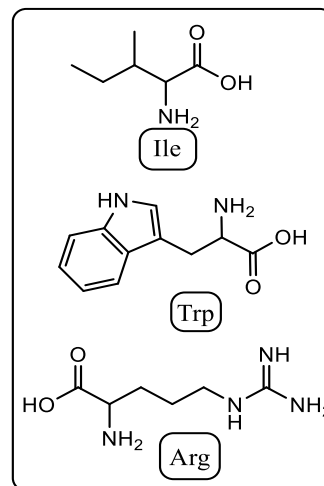
Дополнительная информация:

- Постоянная Планка $h = 6,626 * 10^{-34}$ Дж * с

- Закон Бугера-Ламберта-Бера (закон светопоглощения): $A = \epsilon l c$, где ϵ - коэффициент молярной экстинкции индивидуальный для каждого вещества, l - толщина кюветы (см), c - концентрация светопоглощающего вещества.

Уравнение Гендерсона-Гассельбаха: $pH - pKa = \lg\left(\frac{C_{осн}}{C_{кисл}}\right)$, где

$C_{осн}$ - концентрация сопряженного основания, $C_{кисл}$ - концентрация сопряженной кислоты.



Физическая химия

Задача 1

Физхимия без чисел. Самая простая реакция

Физхимия без чисел – это уравнения, функции и графики. Они характеризуют зависимость свойств химических систем от существенных параметров, в первую очередь, температуры и времени.

Рассмотрим обратимую реакцию изомеризации $A \rightleftharpoons P$, протекающую при постоянной температуре, с поглощением теплоты и увеличением энтропии. Известно, что ΔH° и ΔS° реакции не зависят от температуры, а вначале в системе присутствовал только изомер А. Константу равновесия обозначим K , а температуру, при которой в равновесии количества изомеров равны, T_* .

Как связана T_* с термодинамическими функциями реакции? Приведите выкладки.

Найдите равновесную долю продукта, χ_P . Приведите выкладки.

Как зависит равновесная доля χ_P от температуры? Изобразите качественно график функции $\chi_P(T)$ в диапазоне температур от $T \ll T_*$ до $T \gg T_*$. Объясните особенности графика.

Чему равно предельное значение χ_P при очень высокой температуре? Приведите выкладки.

При какой температуре – очень высокой или очень низкой – реакция $A \rightarrow P$ будет практически необратимой? Объясните.

Для необратимой реакции первого порядка $A \rightarrow P$ выберите любую степень превращения вещества А (обозначьте ее переменной x или выберите число, какое хотите) и определите, как зависит время t_x , за которое будет достигнута эта степень превращения, от температуры. Предложите координаты, в которых эта зависимость будет линейной, и постройте соответствующий график. Чему равен тангенс угла наклона прямой?

В ходе реакции термодинамические функции системы изменяются и, значит,

зависят от времени. Для реакции $A \rightarrow P$ (неважно, обратимой или необратимой) постройте качественный график зависимости полной энергии Гиббса системы $A + P$ от времени. Начальное значение можно выбрать произвольным, поскольку у энергии Гиббса нет единой точки отсчета. Объясните вид графика.

Дополнительная информация

Стандартная энергия Гиббса реакции: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$

Константа равновесия: $K(T) = e^{-\Delta G^\circ/(RT)}$

Уравнение Аррениуса: $k(T) = Ae^{-E_a/(RT)}$

Кинетика реакции 1-го порядка: $n(t) = n(0)e^{-kt}$

Задача 2

Лучшее уравнение

Восьмиклассница Таня, девятиклассник Коля, десятиклассница Лена и одиннадцатиклассник Тимур серьезно готовились к олимпиадам по химии и даже посещали занятия в университете. На одном из занятий при помощи лаборанта они провели опыт по щелочному гидролизу сложного эфира и получили значения констант скорости реакции при двух температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	$k, \text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$
15	0.012
25	0.028

1. Какой порядок имеет изучаемая реакция? Ответ объясните.

На дом ребята получили задание оценить значение константы скорости при третьей температуре, которую им предлагалось выбрать самостоятельно.

Таня, будучи самой юной и неопытной, не придумала ничего лучше, как провести через две уже имеющиеся точки прямую и получить таким образом значение k при третьей температуре.

Девятиклассник Коля совсем не знал кинетику, но слышал про правило Вант-Гоффа, которое гласит, что при увеличении температуры на каждые

десять градусов скорость реакции увеличивается в некоторое число раз, находящееся обычно в пределах от 2 до 4.

Лена, готовящаяся к заключительному этапу Всероссийской олимпиады, уже знала, что правило Вант-Гоффа не очень хорошо подходит для описания температурной зависимости скорости реакции и для этой цели гораздо чаще используется уравнение Аррениуса.

Ну а самый опытный среди ребят Тимур, разумеется, знал и про недостатки правила Вант-Гоффа, и про уравнение Аррениуса, но для себя выбрал самый трудный вариант: уравнение Эйринга. Вот что получилось у ребят:

Ученик	$t, ^\circ\text{C}$	$k,$ $\text{л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{мин}^{-1}$
Таня	?	0.060
Коля	?	0.10
Лена	?	0.05
Тимур	60	?

На следующем занятии Тимур посмотрел на расчёты младшеклассников и обнаружил, что при расчёте Лена допустила одну серьёзную ошибку, которая часто делается учениками при работе с уравнением Аррениуса, и посчитанное ею значение оказалось неверным. При этом Лена рассчитала свою константу скорости при той же температуре, что и Таня.

2. Заполните места, отмеченные в таблице знаком вопроса.

3. Какую ошибку допустила Лена? Ответ подтвердите расчётом. Каким должно быть правильное значение константы скорости у Лены?

Когда ребята разобрались с теорией, любопытная Таня обнаружила под тягой колбу с остатками эфира из аналогичного опыта. По словам лаборанта, опыт проводился студентами ровно три дня назад при равных начальных концентрациях эфира и щёлочи 0.1 М, а температура в лаборатории круглые сутки составляла 20 °С. Ребята решили посчитать, как много эфира осталось в колбе к началу их занятия.

4. Оцените долю эфира, оставшегося в колбе к началу занятия.

Необходимые формулы:

$k = A \cdot e^{-\frac{E}{RT}}$ – уравнение Аррениуса

$k = \frac{\kappa T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$ – уравнение Эйринга; κ , h , ΔH^\ddagger и ΔS^\ddagger – параметры, не

зависящие от температуры.

$\frac{1}{C^{n-1}} = \frac{1}{C_0^{n-1}} + (n-1)kt$ – кинетическое уравнение n -го порядка ($n \neq 1$)

$C = C_0 \cdot e^{-kt}$ – кинетическое уравнение 1-го порядка

Задача 3

Радионуклиды на службе здоровью

Позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) – раздел ядерной медицины, использующий позитронные излучатели для диагностики заболеваний. Искусственные радионуклиды (распадающиеся с испусканием β^+ -частиц – позитронов) получают в результате ядерных реакций при бомбардировке материнских ядер заряженными частицами: протонами (1_1p), дейтронами (2_1d),

т

р

и

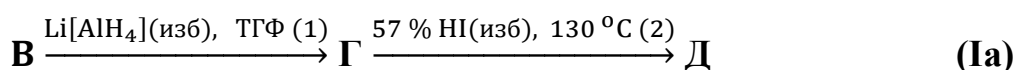
т Основным инструментом ядерной медицины являются радиофармпрепараты (РФП) – диагностические или лечебные средства, содержащие радиоактивные атомы. Молекулы, содержащие такие атомы, называются мечеными, а их поведение в организме не отличается от поведения нерадиоактивных аналогов. Диагноз врача основан на различиях в поведении РФП в организме пациента при нормальном и патологическом состоянии. РФП получают в результате ядерных реакций при бомбардировке мишеней (ядрами гелия 4_2He). При этом образуются дочерние радиоактивные ядра, которые используются в РФП – частоты (меченой, природной или искусственной). В большинстве случаев, и в условиях давления 12 атм находятся два газа, входящие в состав воздуха – А (99.95 об. %) и Б (около

изотопного состава элементов **X** и **Y** соответственно.

Целевой радионуклид получается в ядерной реакции одного из изотопов **X** с протонами. Газ **B** необходим, чтобы получающиеся «горячие» (в прямом и переносном смысле) атомы элемента $*Z$ стабилизировались в удобной для дальнейшей химической переработки, термодинамически устойчивой форме – газообразном соединении **B**. На момент окончания бомбардировки активность газа **B** составляет $6.7 \cdot 10^{10}$ Бк (1 беккерель = 1 распад/с).

К сожалению, ядра самого распространенного нуклида элемента **Y** вступают в аналогичную ядерную реакцию, в результате которой образуются радиоактивные ядра элемента **X** ($*X$). При этом выгоранием ядер элемента **Y** можно пренебречь.

После завершения облучения содержимое мишенной камеры переносится током инертного газа в автоматический модуль синтеза РФП, где радиоактивный газ **B** очищается от примесей и в результате цепочки химических реакций превращается в радиоактивный предшественник **D**.



Время получения **D** составляет 5 мин, химический выход – 80 %. Далее происходят синтез и очистка аминокислоты **З**:

Е

Вещество **Е** – гидрохлорид тиолактона, содержит азот, массовая доля углерода составляет 31.26 %. Время синтеза и очистки аминокислоты **З** - 17 мин, химические потери на этих стадиях – 45 %.

Значительные потери активности происходят за счет радиоактивного распада на стадиях транспорта радионуклида, получения предшественника, синтеза, очистки и кондиционирования РФП. Кроме того, при высокой температуре в щелочной среде происходит заметная рацемизация аминокислоты **З**. Поэтому был предложен другой путь синтеза. На стадии (I) добавляется реакция (5), которая происходит за 10 мин с выходом 85 %.

Д Д

Зато на стадии (IIб) реакция введения метки (6) и очистка завершаются за

g 40

Q

o

мин с выходом 95 %, причем с меньшими на порядок количествами **Е**.

Е

Вопросы вб. NaOH, *to* (3) **Ж Н**, ацетон, 60 оС (6) **З** (Шб)

1. Назовите элементы **X**, **Y** и **Z** и перечислите их стабильные изотопы.
2. Определите радионуклиды ***Z** и ***X**.
3. Напишите уравнения радиоактивного распада ***Z** и ***X**.
4. Определите вещества **A**, **B**, **B**, **Г**, **Д**, **Е**, **Ж**, **З** и **Н**. Назовите аминокислоту **З**.
5. Напишите уравнения ядерных реакций, происходящих при бомбардировке протонами ядер изотопов **X** и **Y**.
6. Напишите уравнения химических реакций (1-4).
7. Рассчитайте активность продукта на момент окончания синтеза и радиохимический выход при реализации обоих методов (**а**) и (**б**)

Справочные данные.

Период полураспада радионуклида ***Z** равен 20.39 мин.

Основной закон радиоактивного распада:

$$N_t = N_0 \cdot e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot t} \quad A = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot N \quad A_t = A_0 \cdot e^{-\frac{\ln 2}{T_{1/2}} \cdot t}$$

где N_t и N_0 – количество радиоактивных ядер в начальный момент и момент времени t , $T_{1/2}$ – период полураспада, A_t и A_0 – активность (Бк или распадов в секунду) в начальный момент и момент времени t .

Радиохимический выход РХВ – отношение активности продукта к активности **B** на момент окончания бомбардировки.

AgOTf – трифлат серебра $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$.