

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ
ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО ЭТАПА
(ЗАДАНИЯ ТЕОРЕТИЧЕСКОГО ТУРА)**

Москва
2022

Методические материалы для проведения заключительного этапа
(задания первого теоретического тура)

Андреев М.Н., Бачева А.В., Богородская М.А., Болматенков Д.Н.,
Гаркуль И.А., Долженко В.Д., Дроздов А.А., Ерёмин В.В., Зарочинцев
А.А., Каргов С.И., Качмаржик А.Д., Красильников М.С., Крысанов
Н.С., Курамшин Б.К., Матвеев М.В., Ожималов И.Д., Плодухин А.Ю.,
Романов А.С., Сальников О.Г., Серяков С.А., Трофимов И.А., Трушков
И.В., Тютюнник П.А. Шалыбкова А.А., Ястребова Е.О.

Под редакцией председателя центральной
предметно-методической комиссии
Всероссийской олимпиады школьников по химии,
члена корреспондента РАН, профессора,
декана Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова
С. Н. Калмыкова

Оглавление

<i>Первый теоретический тур</i>	5
Девятый класс	5
Задача 9-1	5
Задача 9-2	6
Задача 9-3	7
Задача 9-4	8
Задача 9-5	9
Десятый класс	11
Задача 10-1	11
Задача 10-2	12
Задача 10-3	14
Задача 10-4	15
Задача 10-5	16
Одиннадцатый класс	19
Задача 11-1	19
Задача 11-2	20
Задача 11-3	22
Задача 11-4	24
Задача 11-5	25
<i>Второй теоретический тур</i>	27
Дорогие участники!	27
Неорганическая химия	28
Задача 1 (для 9класса).....	28
Задача 2 (для 9 и 10 классов)	29

Задача 3 (для 9 и 10 классов)	30
Задача 4 (для 9 и 10 классов)	31
Задача 5 (для 9 и 10 классов)	33
Задача 6 (для 9, 10 и 11 классов).....	34
Задача 7 (для 9, 10 и 11 классов).....	36
Органическая химия	39
Задача 1 (для 9 и 10 классов)	39
Задача 2 (для 9 и 10 классов)	41
Задача 3 (для 9, 10 и 11 классов).....	42
Задача 4 (для 9, 10 и 11 классов).....	44
Задача 5 (для 9, 10 и 11 классов).....	46
Химия и Жизнь.....	49
Задача 1	49
Задача 2	52
Задача 3	55
Физическая химия	60
Задача 1	60
Задача 2	61
Задача 3	63
Таблица ионных радиусов, Å	66
Периодическая система элементов Д. И. Менделеева	69
Электрохимический ряд напряжений металлов	70
Растворимость солей, кислот и оснований в воде	70

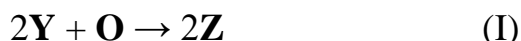
Первый теоретический тур

Девятый класс

Задача 9-1

Одним из устаревающих способов получения крупнотоннажного продукта химической промышленности неорганического вещества **К** из газа **Х** является каталитический цикл с использованием газа **У** – так называемый ... *метод*.

Последовательность реакций в данном цикле с коэффициентами приведена ниже:



Известно, что **G** имеет ионное строение и содержит 4 элемента в своём составе, а **L** – нестабильное соединение, существующее только в растворе.

1) Запишите суммарное уравнение получения **K** (можно использовать буквенные обозначения веществ).

2) Определите неизвестные соединения, представленные на схеме.

Примесным компонентом в получаемом растворе **K** является соединение **P** со схожими химическими свойствами, присутствие которого обусловлено использованием **Y** в качестве катализатора.

3) Определите соединение **P**. Приведите уравнение реакции, объясняющие образование соединения **P** в растворе **K**.

4) Приведите название описанного метода получения **K**.

При использовании стехиометрических количеств реагентов реакции имеют следующие выходы: I – 48%, II – 88%, III – 87%, IV – 74%.

5) Вычислите расход реагентов (в тоннах) на получение 1 тонны чистого **K**. Примите, что вода находится в избытке и ее количество рассчитывать не нужно. Если Вам не удалось установить формулы веществ, вычислите расход реагентов в молях на получение 1 моль **K**.

6) Газ **X** является побочным продуктом другого крупнотоннажного химического производства. Напишите уравнение реакции, ведущей к его образованию.

Задача 9-2

Элемент **X** распространён в природе, входит в состав драгоценных и полудрагоценных камней. При высоких температурах **X** реагирует с водой (*р-ция 1*) и аммиаком (*р-ция 2*) с выделением одного и того же газа. В результате реакций, кроме газа **A**, также образуются вещества **B** и **B**, соответственно.

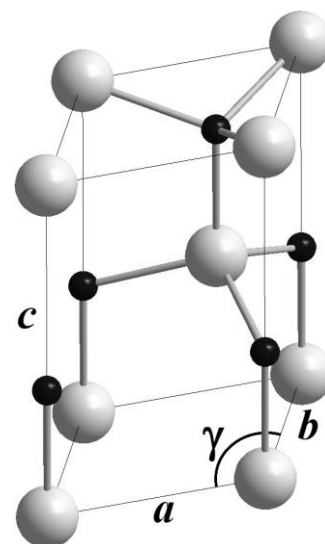
Вещество **B** может быть получено в виде нанотрубок.

Для этого навеску соли **Г** ($m = 991$ мг) растворяют в воде, к полученному раствору добавляют гидроксид натрия до растворения выделяющегося осадка **Д** (*р-ции 3 и 4*), а затем добавляют поверхностно-активное вещество¹, помещают раствор в автоклав и нагревают до 120 °С. При этом образуется **Е** в виде нанотрубок (*р-ция 5*). При медленном нагревании **Е** до 520 °С можно получить нанотрубки вещества **B** ($m = 180$ мг, выход – 86% из **Г** в расчёте на **X**), которые обладают высокой каталитической активностью.

Вещество **Ж** образуется при медленном нагревании 591 мг **X** со стехиометрическим количеством хлорида аммония (*р-ция 6*) до 350 °С в атмосфере аргона (объем реакционного сосуда 30 мл, заполняли аргоном при н.у.). После завершения реакции плотность газовой смеси по аргону в реакционном сосуде составляет 0.0877 . Вещество **Ж** представляет собой чувствительные к влаге кристаллы с ионной структурой, содержащие в составе однозарядные катион и анион. Плотность **Ж** составляет $3,434$ г/см³, объём элементарной ячейки – $356,96$ Å³, число формульных единиц на элементарную ячейку – 2.

Вопросы:

- 1) Назовите металл **X** и вещества **A** – **E**, состав подтвердите расчетом. Все соединения стехиометрические.
- 2) Напишите уравнения реакций 1–5.



идеализированная
гексагональная
элементарная ячейка **B**
 $a=b=3.021$ Å,
 $c=5.082$ Å, $\gamma=120^\circ$

¹ Необходимо для формирования нанотрубок, в реакции не участвует.

- 3) Предложите состав **Ж**. Ответ подтвердите расчётом. Изобразите схематично возможные изомеры катиона и аниона, если координационное число **X** в катионе и анионе равно 6.
- 4) Запишите уравнение реакции образования **Ж** (*р-ция 6*) и взаимодействия **Ж** с водой (*р-ция 7*).
- 5) Рассчитайте давление в реакционном сосуде после завершения реакции образования **Ж** и охлаждения сосуда до 25 °С.
- 6) Вычислите плотность **В**.

Справочная информация:

$R = \frac{a\sqrt{6}}{4}, H = \frac{a\sqrt{6}}{3}$, где R - радиус сферы, описанной вокруг правильного тетраэдра, H – высота тетраэдра, a – длина ребра тетраэдра.

$$1 \text{ \AA} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ м}$$

Задача 9-3

Препарат «Охоне», представляющий собой смесь трёх бесцветных солей **X₁** – **X₃**, применяется в качестве окислителя. Всего в состав смеси входит 4 элемента, при этом **X₁** и **X₂** имеют одинаковый качественный состав. Кристаллики каждой из трёх солей окрашивают пламя в фиолетовый цвет. Некоторые другие свойства солей представлены в таблице ниже.

Соль	X₁	X₂	X₃
Температура плавления, °С	разлагается до плавления	197	1069
Среда водного раствора	нейтральная, меняется на кислую при хранении	кислая	нейтральная

Для количественного анализа смеси приготовили 225.0 мл водного раствора, содержащего 0.901 г «Охоне» (далее **раствор 1**).

Для определения содержания соли **X₁** в смеси использовали следующий метод. К аликвоте 20.0 мл **раствора 1** добавили 10.0 мл серной кислоты и 5.0 мл 20%-го (по массе) раствора иодида калия. После этого полученный раствор бурого цвета титровали 0.0500 М раствором Na₂S₂O₃. На титрование ушло 10.4 мл раствора тиосульфата натрия.

Для определения содержания соли X_2 аликвоту **раствора 1** объёмом 20.0 мл быстро титровали 0.0100 М раствором гидроксида натрия. На титрование уходит 13.0 мл раствора NaOH.

Длительное нагревание третьей порции **раствора 1** объёмом 50.0 мл привело к выделению небольшого количества газа, в котором вспыхивает тлеющая лучина. По окончании выделения газа к полученному раствору добавили избыток раствора нитрата бария, что привело к выпадению осадка, который отфильтровали, промыли раствором соляной кислоты и высушили. Масса осадка после прокаливания составила 0.304 г.

Дополнительно измерили рН 1%-го (по массе) раствора препарата «Охоне» в воде, он оказался равен 2.3.

1. Установите состав солей $X_1 - X_3$ и их массовое содержание (в %) в препарате «Охоне». Свои ответы подтвердите расчётами. Напишите уравнения всех реакций, которые были использованы при количественном анализе.

2. Изобразите структурные формулы кислот, которые образуют соли $X_1 - X_3$ и качественно укажите их силу по каждой ступени (сильная, средней силы или слабая).

3. Определите объём газа (при н.у.), который выделился при длительном нагревании 50 мл **раствора 1**.

Примечание: в расчётах используйте молярные массы с точностью до сотых долей г/моль.

Задача 9-4

С твердым бинарным веществом X коричневого цвета провели ряд опытов, заключающихся в нагревании его в токе различных газов. Опыты сведены в таблицу с изменением массы полученного твёрдого остатка и наблюдениями.

№ опыта	условия	изменение массы, %	цвет продукта
1	Ar, 1000°C	0	черный
2	Cl ₂ , 800°C	-31.8	белый*
3	H ₂ O, 500°C	+36.4	белый
4	NH ₃ , 800°C	+6.1	серый**
5	O ₂ , 800°C	?	белый
6	H ₂ , 400°C	0	без изменений
7	SO ₃ , 700°C	+36.4	белый

* в холодной части прибора сконденсировалась бесцветная жидкость **Y**, дымящая на воздухе

** в холодной части прибора сконденсировалась бесцветная жидкость

При взаимодействии **Y** с SO_3 при 300°C образуется бесцветная жидкость (*р-ция 8*), наименее летучий компонент **Z** которой содержит 5.61% кислорода по массе. Вещество **X** взаимодействует с раствором гидроксида натрия (*р-ция 9*) и раствором азотной кислоты (*р-ция 10*).

Вопросы:

1. Предложите, как изменится масса навески в **5** опыте. Ответ обоснуйте.
2. Определите неизвестные вещества (**X**, **Y**, **Z**), ответ подтвердите расчетом.
3. Запишите уравнения реакций, протекающих в описанных опытах. Образование продуктов обоснуйте, подтвердите расчётом.
4. Запишите уравнения реакций **8 - 10**.

Задача 9-5

Энергетика организма

Физиологические потребности в энергии взрослого человека, находящегося в полном покое в тёплой комнате, составляют около 2100 ккал/сутки.

Указание: в ответах на вопросы обязательно приводите формулы, используемые вами для расчётов, и расчёты. Учтите, что ответ без расчётов не засчитывается.

- 1) Предполагая, что основная часть этой энергии выделяется в виде теплоты, рассчитайте излучаемую человеком теплоту в ваттах ($1 \text{ Вт} = 1 \text{ Дж/с}$).
- 2) Предполагая, что эта энергия образуется за счёт окисления глюкозы до диоксида углерода и воды, рассчитайте минимально необходимую массу глюкозы, расходуемой в сутки.
- 3) Сколько молей кислорода требуется для окисления этой массы глюкозы в сутки?
- 4) Сколько вдохов в минуту минимально требуется человеку для такого окисления? Считайте, что дыхательный объём лёгких человека при спокойном дыхании составляет 0.5 л и что воздух имеет давление 1 атм и температуру 25°C .

Учтите, что только 25 % кислорода, содержащегося во вдыхаемом воздухе, поглощается лёгкими.

5) Какую работу (в Дж) за минуту совершают мышцы грудной клетки при дыхании для расширения на 0.5 л против внешнего давления 1 атм при минимальном числе вдохов?

6) Какую массу воды теряет человек с воздухом в процессе дыхания при минимальном числе вдохов за 1 час? Считайте относительную влажность вдыхаемого воздуха равной 40 %, а выдыхаемого воздуха – 100 %. Температуру вдыхаемого и выдыхаемого воздуха примите равной 25 °С и 37 °С, соответственно. Изменением объёма воздуха при нагревании пренебрегите. Давление насыщенного пара p_s воды при 25 °С и 37 °С равно 3.17 кПа и 6.28 кПа соответственно.

Справочная информация:

1 кал = 4.184 Дж.

Содержание кислорода в воздухе составляет 21 % по объёму.

Энтальпии образования:

Вещество	$\Delta_f H$, кДж/моль
Глюкоза $C_6H_{12}O_6$	-1260
CO_2 (г)	-394
H_2O (ж)	-286

Работа расширения равна произведению давления, против которого происходит расширение, на изменение объёма при расширении.

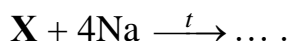
Относительная влажность воздуха (φ) – это отношение парциального давления водяного пара в воздухе к равновесному давлению насыщенного водяного пара при данной температуре.

Десятый класс

Задача 10-1

Азы получения одного металла

Получение тугоплавкого металла **М** обычно проводят восстановлением его соединения **X** магнием: $X + 2Mg \xrightarrow{t} \dots$, хотя исторически первым способом его выделения в чистом виде было взаимодействие с натрием, в ходе которого реакционная смесь сильно нагревается (в реакции с 10 г **X** выделяется 49.9 кДж теплоты):



Кроме того, были попытки его получения из **X** восстановлением водородом по реакции: $X + 2H_2 \xrightarrow{t} \dots$

Все эти реакции проводятся при высоких температурах (выше 700 °С). Температурный режим проведения процессов термодинамически определяется изменениями энергии Гиббса этих реакций (в Дж/моль), которые зависят от температуры (в К) следующим образом (порядок зависимостей не совпадает с порядком описания реакций в тексте):

$$\Delta G^\circ = 366900 - 150T, \quad \Delta G^\circ = -540600 + 188T, \quad \Delta G^\circ = -946400 + 273T.$$

1. Соотнесите зависимости энергии Гиббса от температуры с описанными в задаче реакциями. Ответ объясните.
2. Определите металл **М** и соединение **X**. Ответ объясните расчётом.
3. Какой из трёх процессов требует наибольшей температуры? Рассчитайте, при какой минимальной температуре он будет протекать при стандартных давлениях компонентов.

В качестве альтернативного лабораторного способа получения небольших порций **М** предложена реакция оксида **М** с твердым веществом **Y**. В твердой смеси продуктов присутствует **М** и основной оксид, использовавшийся ещё в Древнем Риме для получения цемента, его удаляют промывкой смеси соляной кислотой. Также при взаимодействии 1.000 г оксида **М** с 1.054 г **Y** образуется 0.241 л газа (при 900°С и 10 атм).

4. Определите формулу **Y**, запишите уравнение реакции получения **М**. Ответ объясните расчётом.

Получение восстановлением водородом этого металла не является предпочтительным, так как **M** способен образовывать довольно устойчивые гидриды нестехиометричного состава MH_x . Образец MH_x массой 5.00 г полностью растворили в избытке соляной кислоты (*реакция 1*). Образовавшийся в результате окрашенный раствор со временем на воздухе побледнел (*реакция 2*). Для количественного определения содержания **M** в этом растворе побледневший раствор выдержали некоторое время над металлическим цинком (*реакция 3*), после чего отобрали из полученного раствора одну десятую часть и оттитровали раствором перманганата калия (*реакция 4*). На титрование ушло 19.68 мл 0.1024 М раствора $KMnO_4$.

5. Рассчитайте состав MH_x . Запишите уравнения *реакций 1–4*. Ответ подтвердите расчётом.

Задача 10-2

Повесть о далёком страннике...

The mountains are calling and I must go.

John Muir

Комплексные соединения играют в современной неорганической химии поистине огромное значение и не перестают поражать учёных своим разнообразием. Для получения одного из примечательных представителей



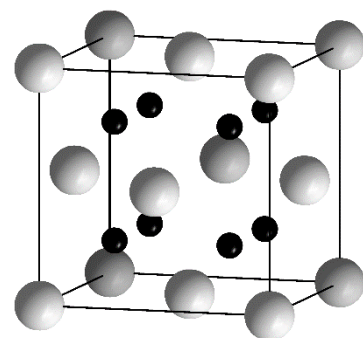
данного класса - вещества **Z** - можно использовать следующую схему, выбрав в качестве исходных соединений простые вещества **X** и **Y**.

Виновный, согласно легенде, в отравлении сотен норвежских плавильщиков руды серебристый металл **X** вводят в реакцию с хлором при температуре 800°C , при этом образуется бинарное вещество **A** голубого цвета (*р-ция 1*), взаимодействие которого с газообразным аммиаком, сопровождающееся увеличением массы образца на 78,5%, приводит к кристаллическому соединению **B** (*р-ция 2*), содержащему 30,612% хлора по массе и являющемуся исходным для синтеза многих комплексных соединений данного элемента.

При длительном пропускании кислорода через водный раствор **B** и хлорида аммония в присутствии активированного угля (катализатор) образуется вещество **C** (*p-ция* 3), выделяющееся из раствора в виде оранжево-жёлтых кристаллов. Интересно, что в отсутствии катализатора осадок не выпадает, а при подкислении соляной кислотой этого раствора кристаллизуется красно-розовое соединение **D** (*p-ция* 4). Известно, что при добавлении к равным объёмам изомолярных растворов **C** и **D** избытка нитрата серебра в первом случае масса выделяющегося белого осадка в 1,5 раза больше, чем во втором.

Окисление тяжёлого серебристого металла **Y** на воздухе при повышенной температуре приводит к бинарному веществу **E** (*p-ция* 5), которое кристаллизуется в кубической элементарной ячейке, представленной на рисунке ($a = 5,3947\text{Å}$, $\rho = 11380\text{ кг/м}^3$). Твердофазное взаимодействие **E** и надпероксида калия при высокой температуре позволяет получить соединение **F** (*p-ция* 6), содержащее 26,956% калия по массе, при растворении которого в воде образуется зелёный раствор вещества **G** (*p-ция* 7), анион которого имеет форму искажённого октаэдра и обладает нулевым дипольным моментом.

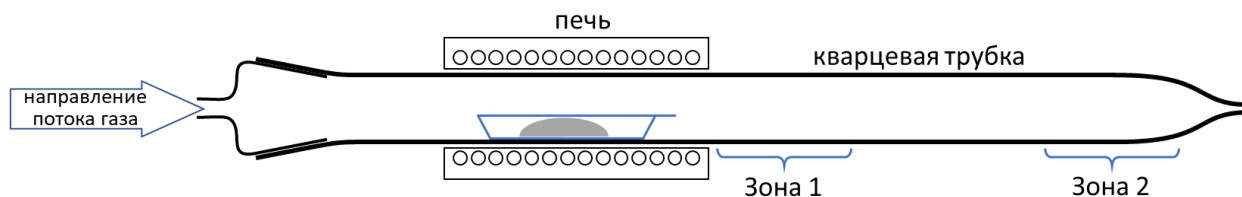
Для получения игольчатых кристаллов соединения **Z**, содержащих 11,078% металла **X** по массе, к 0,005 M раствору **G** в 4,9 M LiOH добавляли избыток 0,100 M водного раствора вещества **C** и выдерживали в холодильнике 24 ч.



Вопросы и задания:

- 1) Установите формулы веществ **A-G** и комплексного соединения **Z**, определите металлы **X** и **Y**. Ответ подтвердите расчётами.
- 2) Напишите уравнения реакций **1 – 7**.
- 3) Определите координационные числа (к.ч.) и координационные полиэдры (к.п.) атомов в кристаллической структуре **E**.
- 4) Приведите структурную формулу аниона вещества **G** и изобразите все возможные его изомеры.

Задача 10-3



С твердым бесцветным кристаллическим веществом **X** провели ряд опытов. Для этого навески этого вещества помещали в лодочку внутри трубчатой печи (см. рисунок), в которой постепенно повышали температуру, доводя ее до указанной. Затем печь охлаждали в инертной атмосфере, лодочку вынимали и фиксировали изменение массы. В ходе описанных опытов материал лодочки никак не изменяется. Было проведено 6 опытов, отличающихся газовой атмосферой внутри печи и максимальной температурой нагрева. В **опыте 4** в печь в токе нагретого инертного газа подавали пары серы. Результаты опытов сведены в таблицу:

№ опыта	условия	изменение массы, %	Наблюдения		
			остаток в лодочке	Зона 1	Зона 2
1	Cl ₂ , 800°C	-100	–	коричневые кристаллы	оранжевые кристаллы
2	O ₂ , 1200°C	-83.7	черный	–	тёмно-серые кристаллы
3	H ₂ , 500°C	-88.2	серый	–	тёмно-серые кристаллы
4	Ar, S, 300°C	-81.4	черный	–	тёмно-серые и жёлтые кристаллы
5	HF, 800°C	-80.2	белый	–	тёмно-серые кристаллы
6	Ar, 200°C	-34.6	белый*	–	–

* при сгорании в кислороде газа на выходе из реактора образуется смесь веществ, часть из которых поглощается раствором Ca(OH)₂.

Вопросы:

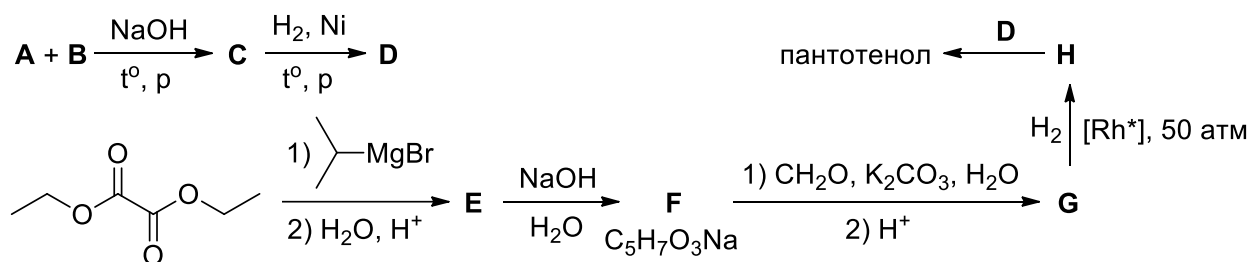
1. Определите состав соединений, остающихся в лодочке после проведения опытов 2 – 6, состав коричневых кристаллов в опыте 1, а также вещество **X**. Ответ подтвердите расчётами.
2. Запишите уравнения реакций, протекающих в опытах 1 – 6.
3. Запишите уравнения реакций, последовательно происходящих в водном растворе вещества **X** при постепенном добавлении хлорной воды. Какова будет окраска конечного раствора?

Задача 10-4

Для лечения повреждений кожи широко применяется препарат *Пантенол*, действующим веществом которого является декспантенол, или пантотенол – (*R*)-2,4-дигидрокси-*N*-(3-гидроксипропил)-3,3-диметилбутанамид. Данное соединение является производным витамина В5 – пантотеновой кислоты. Препараты данной группы интенсивно исследуются с момента их открытия в 1934 году.

1. Приведите структурную формулу пантотенола.

В настоящее время существует несколько подходов к синтезу пантотенола. Один из них, основанный на доступных реагентах, приведён ниже.



[Rh*] - хиральный комплекс родия

Известно, что эквимолярная газообразная смесь реагентов **A** и **B** имеет плотность по водороду 17.75, а соединения **G** и **H** – гетероциклические.

2. Приведите структурные формулы соединений **A** – **H**.

Приведённый на схеме способ асимметрического гидрирования **G** на хиральном комплексе родия был предложен японскими исследователями в 1985 году. Этот подход приводит к преимущественному получению **H** с *R*-конфигурацией асимметрического центра, хотя на стадии гидрирования

неизбежно образуется небольшая примесь *S*-изомера **Н**. На этапе очистки исследователи оценивали соотношение энантиомеров, измеряя угол вращения плоскости поляризации плоскополяризованного света α (при фиксированной концентрации 10 г/л) и вычисляя энантиомерный избыток *ee*.

Этап очистки	α	<i>ee</i>
I	-40.8°	80.5%
II	-47.7°	94.27%
III	-49.87°	?

3. Рассчитайте энантиомерный избыток продукта после третьего этапа очистки.

4. Каков будет угол поворота плоскости поляризации α : а) у 100% *R*-энантиомера **Н**; б) у 100% *S*-энантиомера **Н**; в) у эквимольной смеси энантиомеров **Н**; г) у смеси с *ee* = 20%?

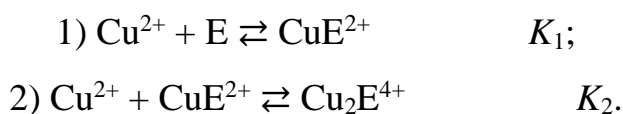
Примечания: Энантиомерный избыток – характеристика смеси энантиомеров, рассчитываемая по формуле: $ee(\%) = 100 \cdot \frac{\chi_R - \chi_S}{\chi_R + \chi_S}$, где χ – мольная доля соответствующего энантиомера.

Задача 10-5

Жизненно важная неорганика

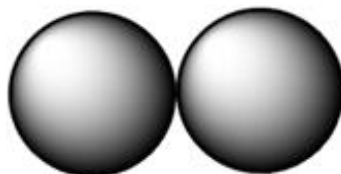
Живые организмы состоят, помимо воды, в основном из органических веществ. Однако многие исключительно важные ферментативные процессы протекают только в присутствии неорганических ионов, а некоторые процессы осуществляются самими ионами металлов в составе ферментов.

Выделенная из организма быков супероксиддисмутаза – фермент, представляющий собой белковую молекулу с четырьмя местами связывания ионов металлов, с двумя из которых эффективно связываются ионы меди, вступая в равновесия:



В первом приближении можно считать, что молекула **E** состоит из двух одинаковых соприкасающихся шарообразных субъединиц (см. рисунок), каждая

из которых содержит по одному эффективному для связывания меди сайту. Большое расстояние между ними обуславливает независимость связывания ионов меди с каждым из них. Молекулярная масса E составляет $3.2 \cdot 10^4$ г/моль.



1. Используя характерную для белков плотность (1.3 г/см³) и приведенное описание формы белка, оцените максимально возможное расстояние между центрами связывания меди (в нм). Считайте, что они расположены на поверхности белка. Приведите расчёты.

Хотя связывание белка с ионами меди двумя одинаковыми сайтами происходит независимо, из-за статистических факторов термодинамически стадии (1) и (2) различны: при 25 °C $\Delta_r G_1^\circ$ на 3.43 кДж/моль меньше, чем $\Delta_r G_2^\circ$.

2. Во сколько раз K_1 больше K_2 ? Приведите рассуждения и расчеты.

В раствор при постоянной температуре 25 °C ввели ионы Cu^{2+} (начальная концентрация 100 мкмоль/л) и некоторое количество фермента E . После установления равновесия концентрация ионов меди, не связанных с ферментом, оказалась в 3500 раз меньше начальной, а несвязанного с медью фермента осталось 1.7 % от начальной его концентрации.

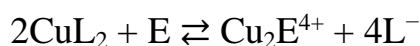
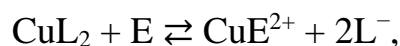
3. Рассчитайте константы связывания K_1 и K_2 и начальную концентрацию фермента в растворе.

В серии экспериментов с различной начальной концентрацией ионов меди (c_{Cu}) добавляли такое количество фермента, чтобы после установления равновесия в каждом эксперименте равновесная концентрация $[E]$ была одинакова. После установления равновесия измеряли также $[\text{Cu}^{2+}]$, которая оказывалась в каждом эксперименте различной. Данные о зависимости c_{Cu} от $[\text{Cu}^{2+}]$ также позволяют определить константы связывания.

4. В каких координатах зависимость c_{Cu} от $[\text{Cu}^{2+}]$ оказывается линейной? Качественно изобразите эту линейную зависимость и запишите выражения для точек пересечения с осями координат.

Медь связывается ферментом почти полностью, что затрудняет исследование равновесий (1) и (2). Для преодоления этого затруднения вместо самих ионов меди (II) берут достаточно устойчивый комплекс CuL_2 , что уменьшает эффективность связывания меди, но увеличивает точность измерения равновесных концентраций.

5. Выразите константы равновесия реакций



через константы равновесия K_1 , K_2 и константу устойчивости комплекса² CuL_2 (β).

Справочная информация:

Объём шара радиусом r : $V = \frac{4}{3}\pi r^3$.

Стандартное изменение энергии Гиббса реакции $\Delta_r G^\circ$ связано с константой равновесия:

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K.$$

² Константа устойчивости – константа равновесия образования комплексного соединения из иона металла и лигандов в растворе.

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

«Цепи и кольца»

В реакции ионных при н.у. неорганических веществ **X** и **Y** в эквимольном соотношении основными продуктами являются вещества, имеющие циклическое строение, состоящие из повторяющихся звеньев, включающих три элемента **A**, **B** и **C**. Для синтеза цикла нужного размера подбирают условия реакции (растворитель/температура). Если для реакции брать небольшой избыток **X**, образуются вещества линейного строения, их цепь состоит из тех же звеньев, а начало и конец цепи не замыкаются вследствие присоединения к ним фрагментов молекулы **X**. Если же взять небольшой избыток вещества **Y**, то возможно образование трициклического продукта.

Состав представителя каждого вида продуктов (веществ):

Продукт 1 (X : Y = 1 : 1)	$\omega_A = 61.18\%$	$\omega_B = 12.09\%$	$\omega_C = 26.73\%$
Продукт 2 (в избытке X)	$\omega_A = 70.15\%$	$\omega_B = 7.56\%$	$\omega_C = 22.29\%$
Продукт 3 (в избытке Y)	$\omega_A = 52.92\%$	$\omega_B = 16.26\%$	$\omega_C = 30.82\%$

Вещество **3** содержит на четыре атома **B** больше, чем вещество **1**.

Вещества **1-3** при нагревании с водным раствором КОН образуют смесь неорганических солей **4** (содержит **A**) и **5** (содержит **C**) и газ **6** с резким запахом (содержит **B**). Гидролиз **1** в нейтральной среде протекает ступенчато, без разрушения цикла вплоть до вещества **7** (четырёхэлементное соединение, не содержит **A**). В соли **4** анион тот же, что и в **Y**.

Каждое из веществ **X** и **Y** способно обратимо разлагаться при нагревании, не давая твёрдого остатка.

Вопросы:

1. Определите элементы **A**, **B**, **C** и формулы веществ **X**, **Y**, **1 - 7**. Ответ подтвердите расчётом.
2. Для вещества **1** запишите уравнения реакции синтеза и взаимодействия с избытком **КОН**.
3. Приведите формулу вещества, содержащего *n* атомов **B**, принадлежащего к гомологическому ряду³:
 - а) линейных продуктов (в избытке **X**), б) трициклических продуктов (в избытке **Y**).
4. Изобразите структурные формулы веществ **1**, **2**, **3** и **7**.

Задача 11-2

В очередной раз оказавшись в Стране Чудес, Алиса спешила на чаепитие к своим друзьям. Путь ей преградил столик с тремя баночками с потёртыми наклейками, надписи на которых были одинаковы – «Хлорид молибдена», а рядом нарисованы буквы – **X**, **Y** или **Z**. На бумажке рядом с баночками было написано: «Хлориды содержат одинаковые структурные мотивы. Чтобы попасть на чаепитие к Шляпнику, тебе надо определить состав и строение хлоридов **X – Z**». Рядом стояли уже знакомый ей бутылёк с уменьшающей жидкостью, увеличивающая булочка и лежала мерцающая линейка.



– И что мне со всем этим делать? – задумалась Алиса. Химию она знала прилично, но проводить качественное определение хлоридов молибдена без дополнительных реагентов и данных она не могла никак. Рядом с ней материализовалась улыбка Чеширского Кота, который промурлыкал: «EXAFS».

– А что такое EXAFS? – спросила Алиса. Её пугали такие аббревиатуры – они никогда до добра не доводили.

³ Гомологический ряд - группа химических соединений одного структурного типа, отличающихся друг от друга по составу на определённое число повторяющихся структурных единиц

– Это метод, в котором по поглощению рентгеновских лучей можно измерить расстояния между атомами в кристаллах, жидкостях и даже газах! Так можно понять качественный и количественный состав индивидуальных веществ и смесей.

Поглядев на линейку и бутылёк, Алиса придумала план. Взяв в руки линейку, она выпила порцию жидкости из бутылка, уменьшилась и попала в наномир. Всё резко потемнело, она видела лишь очертания атомов и электронных облаков. Наконец она сориентировалась, достала линейку и начала измерять расстояния между атомами в структуре. Расстояния получились такие:

Типы расстояний в X	Mo – Mo ⁴		Mo – Cl	
Межатомные расстояния, Å	3.84	1	2.24–2.26	4
			2.54	2

1. Рассчитайте координационное число атомов молибдена в хлориде X. Определите формулу X; приведите рассуждения (они будут оцениваться!). Изобразите структурную формулу формульной единицы хлорида X.

2. Предложите условия синтеза X из молибдена, напишите уравнение реакции.

Справившись с X, Алиса отправилась мерить расстояния в Y. Он состоял из крупных молекул; расстояния между атомами молибдена и хлора в их составе оказались следующие:

Типы расстояний в Y	Mo – Mo		Mo – Cl	
Межатомные расстояния, Å	3.67	2	2.20	2
	6.36	2	2.43 – 2.51	4
	7.34	1		

⁴ Здесь и далее приведены только ближайшие межатомные расстояния каждого типа. Справа от расстояний приведено их количество на один атом молибдена. При измерении Алиса выбирала в молекуле один атом молибдена и измеряла ближайшие расстояния каждого типа в пределах данной молекулы (расстояния и их количества приведены в таблицах). Вещества X - Z содержат по одному типу атомов молибдена.

3. Определите формулу хлорида **Y**, приведите рассуждения (они будут оцениваться!). Нарисуйте структурную формулу молекул **Y** (или опишите её словами).

4. Для вещества **Y** характерен полиморфизм⁵. С учётом регулярного полимерного строения второго полиморфа **Y**, предложите возможные структуры для него (укажите строение возможных мономерных звеньев).

5. Предложите способ получения **Y** из **X**, напишите уравнение реакции.

Баночка с веществом **Z** стояла в кристаллизаторе с ацетоном и сухим льдом. Чтобы не замёрзнуть, Алиса быстренько промерила все ближайшие расстояния в **Z**; Mo – Cl были равны ~2.3 Å, Mo – Mo были равны ~6.0 Å. Съев припасённую увеличивающую булочку, Алиса вернулась на столик. В траве рядом она нашла лежащие рядом обрывки записей, описывающие процедуру синтеза **Z**, которые помогли окончательно понять картину:

«Во фторопластовой ампуле охладили жидким азотом 3.0 г трихлорида бора, после чего добавил 0.3 г фторида молибдена. После нагревания смеси до –20 °С и нескольких часов кристаллизации (при этом не протекало газовой выделение) удалось выделить **Z**».

Разрешив задачку, Алиса смогла добраться до друзей и выпить с ними вкусного чая.

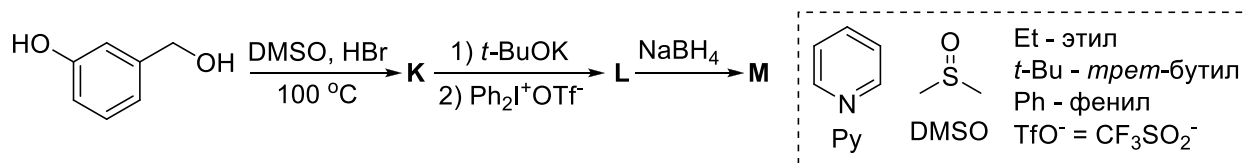
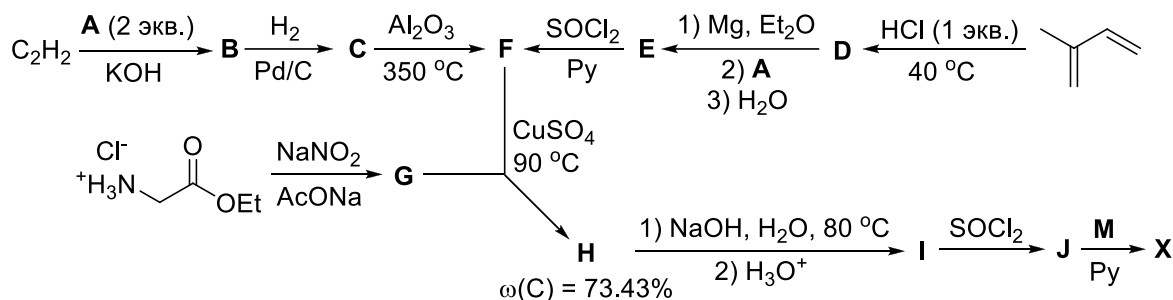
6. Напишите формулу фторида молибдена, который был использован для синтеза **Z**; приведите рассуждения (они будут оцениваться!). Напишите уравнение реакции синтеза **Z**. Предложите метод синтеза этого фторида молибдена из простых веществ, напишите уравнения реакций.

Задача 11-3

Инсектициды – химические препараты, применяющиеся для уничтожения различных видов насекомых, – массово начали использоваться в конце первой половины XX века. В настоящее время известно большое количество классов и поколений инсектицидов. *Фенотрин*, также называемый сумитрином – один из

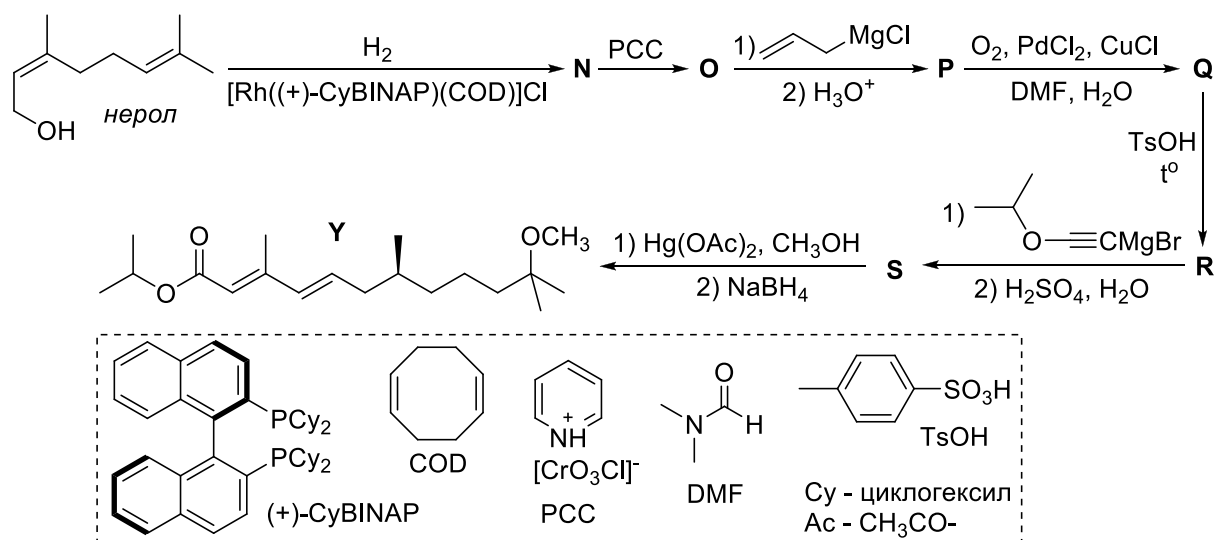
⁵ Полиморфизм – способность вещества существовать в различных кристаллических структурах. Простейшим примером полиморфизма является аллотропия фосфора или серы.

первых инсектицидов, получивший широкое распространение в быту. Он представляет собой синтетический пиретроид первого поколения, который убивает взрослых блох и клещей, проникая в организм насекомого через кожу. Также он использовался для уничтожения головных вшей у людей. *Фенотрин* применяется как компонент аэрозольных инсектицидов и в наши дни, год за годом подтверждая свою эффективность. *Фенотрин* (**X**) может быть получен согласно приведённой ниже схеме.



1. Приведите структурные формулы соединений **A – M** и **X**. Учтите, что соединение **A** даёт один сигнал в спектре ЯМР ¹H и два сигнала в спектре ЯМР ¹³C, а в ИК-спектре соединения **K** присутствует интенсивная полоса при 1668 см⁻¹.

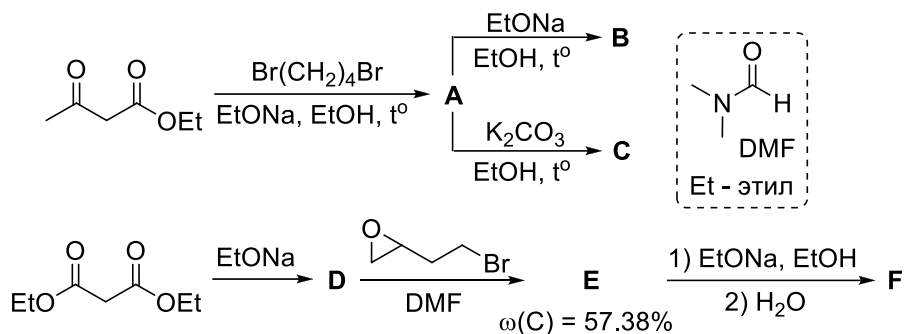
Фенотрин часто используют в аэрозолях в смеси с *метопреном* – регулятором роста насекомых, который прерывает биологический жизненный цикл насекомого, убивая яйца. Схема синтеза *метопрена* (**Y**) из терпеноида нерола приведена ниже.



2. Приведите структурные формулы соединений **N – S**.

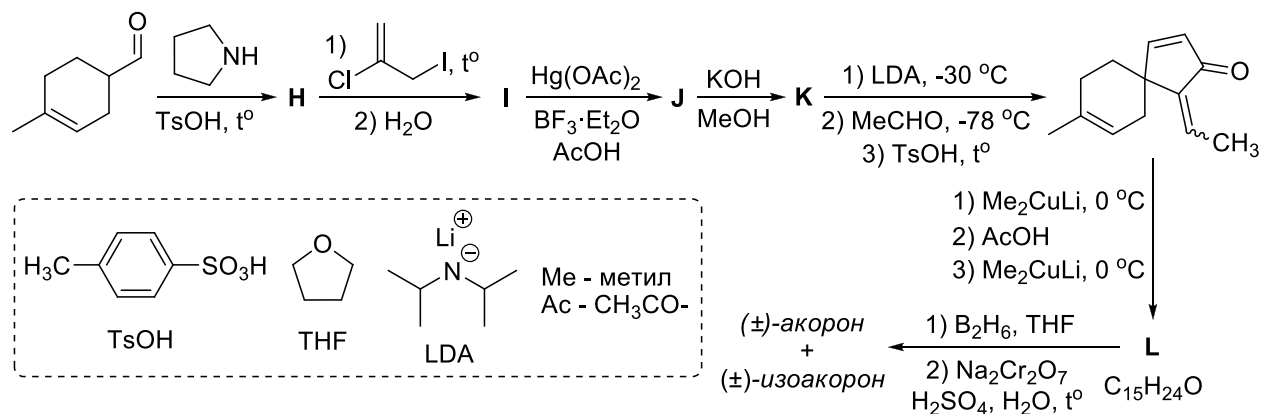
Задача 11-4

В органическом синтезе существует много методов построения функционализированных циклопентановых систем. Первые такие методы основывались на модификации ацетоуксусного и малонового эфиров. Примеры использования этих методов приведены ниже. Учтите, что при нагревании вещества **C** в щелочном растворе иода выпадает жёлтый осадок **G**.



1. Расшифруйте представленные схемы, изобразив структурные формулы веществ **A – G**.

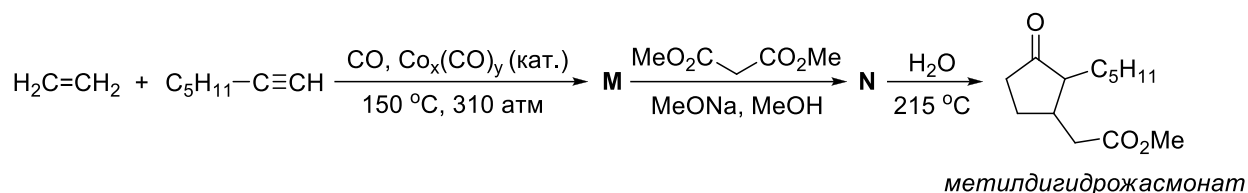
Более популярный метод получения циклопентановых систем основан на замыкании дикетонов с помощью реакций конденсации. Такой подход использовался при синтезе диастереомерных сесквитерпенов (\pm)-акорона и (\pm)-изоакорона из 4-метилциклогекс-3-енкарбальдегида американскими учёными в 1978 году. Схема этого синтеза приведена ниже.



2. Изобразите структурные формулы веществ **H – L** и (\pm)-акорона без учёта стереохимии.

В начале 1970-х годов Посоном и Кхандом были проведены исследования аддуктов алкинов с простейшим карбонилем кобальта $\text{Co}_x(\text{CO})_y$. Из таких аддуктов можно получать важные соединения по реакции, названной в честь этих исследователей. Например, из этилена и гептина-1 с выходом 48% можно

получить вещество **M**, содержащее пятичленный цикл – предшественник важного для парфюмерной промышленности душистого вещества *метилдигидрожасмоната*.



3. Определите индексы *x* и *y* в формуле простейшего карбонила кобальта, зная, что он удовлетворяет правилу 18 электронов.

4. Изобразите структурные формулы веществ **M** и **N**.

Задача 11-5

Активированный уголь против парниковых газов

Один из способов связывания парниковых газов – адсорбция на активированном угле. Последний представляет собой высокопористое вещество, получаемое из природного сырья путем карбонизации и активации. При карбонизации (пиролизе) происходит удаление кислорода и водорода из органических веществ, а оставшиеся атомы углерода образуют конденсированные ароматические фрагменты, имеющие плоское строение. Эти фрагменты перекрываются и накладываются друг на друга, образуя многочисленные поры (рис. 1).

1. Предположите, какие газы из перечисленных – водород, метан, угарный газ, углекислый газ, фтор – хорошо адсорбируются активным углем? Кратко объясните.

Будем считать, что активированный уголь имеет структуру графита, искаженную многочисленными порами. Плотность графита 2.23 г/см^3 , плотность угля 0.80 г/см^3 .

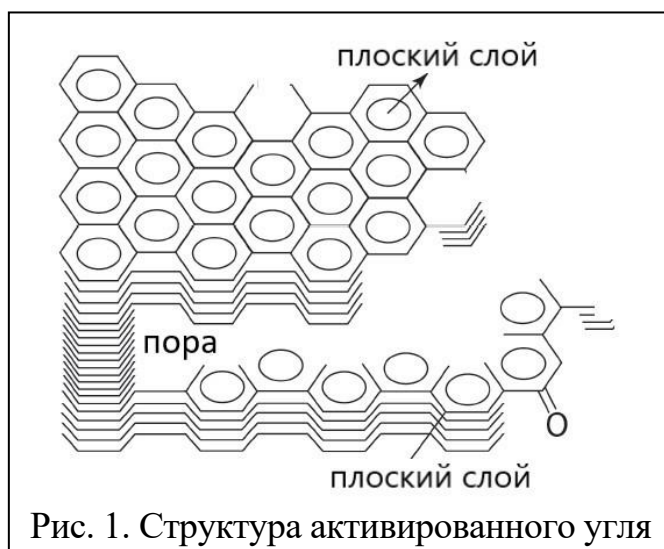
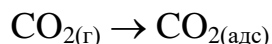


Рис. 1. Структура активированного угля

2. Рассчитайте общий объем пор в одном грамме угля.

3. Удельная поверхность угля – очень большая, около $1600 \text{ м}^2/\text{г}$. Эта величина практически равна внутренней поверхности пор. Считая, что все поры представляют собой одинаковые цилиндры диаметра d и длины $l \gg d$ (рис. 2), рассчитайте диаметр пор.

4. Активированные угли довольно быстро адсорбируют углекислый газ. Процесс



хорошо описывается кинетикой первого порядка:

$$n_{\text{адс}}(t) = n_{\text{макс}} \cdot (1 - e^{-kt}), \quad \text{где} \quad n_{\text{адс}} - \text{количество}$$

адсорбированного газа, $n_{\text{макс}}$ – предельная адсорбция при данном давлении, k – опытная константа скорости. На одном из активированных углей за 20 с адсорбировалось 40 % газа при 298 К и 55 % при 343 К.

а) Рассчитайте энергию активации адсорбции.

б) За какое время выход адсорбции составит 99 % при 298 К?

в) Равновесие $\text{CO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{адс})}$ при нагревании смещается влево. Сравните

между собой энергии активации адсорбции и десорбции и объясните результат.

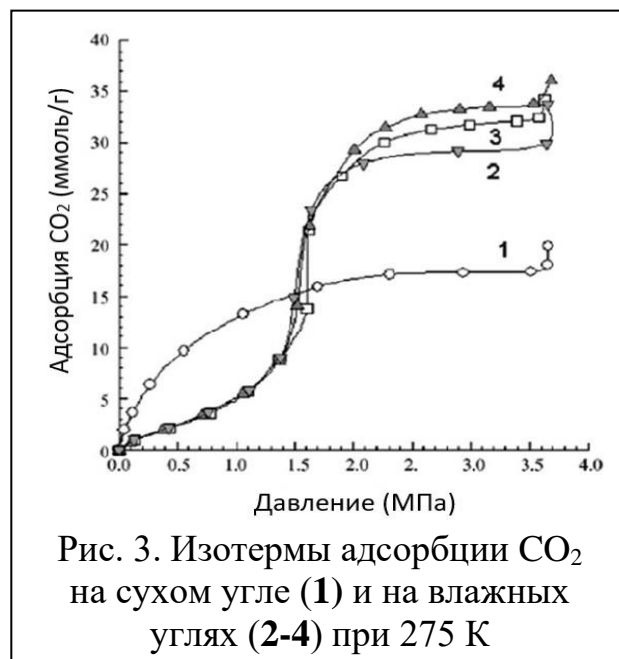
5. Интересное влияние на адсорбцию углекислого газа на угле оказывает вода. При низких давлениях газа она затрудняет адсорбцию, а при высоких – усиливает ее (рис. 3). Дайте разумное объяснение обоим эффектам.

Дополнительная информация:

Объем цилиндра: $V = \pi d^2 l / 4$

Площадь поверхности длинного цилиндра ($l \gg d$): $S = \pi dl + \pi d^2 / 2 \approx \pi dl$

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



Второй теоретический тур

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 9класса)

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.

1. Установите формулы соединений **I**, **II** и **III**.
2. Приведите формулы четырёх продуктов, которые может образовывать **I** при взаимодействии с кислородом.
3. Установите формулы соединений **Q**, **A**, **T**, **N**, **W** и **G**.
4. Запишите уравнения Реакций 1-6.

5. При наличии катализатора реакция взаимодействия соединения **II** с кислородом может пойти по-другому. Запишите уравнения реакций взаимодействия **II** с кислородом в присутствии и в отсутствии 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** разлагается 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 **B** в веществе **X** занимает медь, позицию **C** анионы и вакансии). Нагревание **X** с **I** приводит к увеличению степени окисления меди и снижению дефицита вакансий в анионной подрешётке **C**. Степень окисления меди в этих веществах определяют методом йодометрии, используя H_2SO_4 и KI на первой стадии процесса.

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

6. 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.

7. 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 0.100 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:

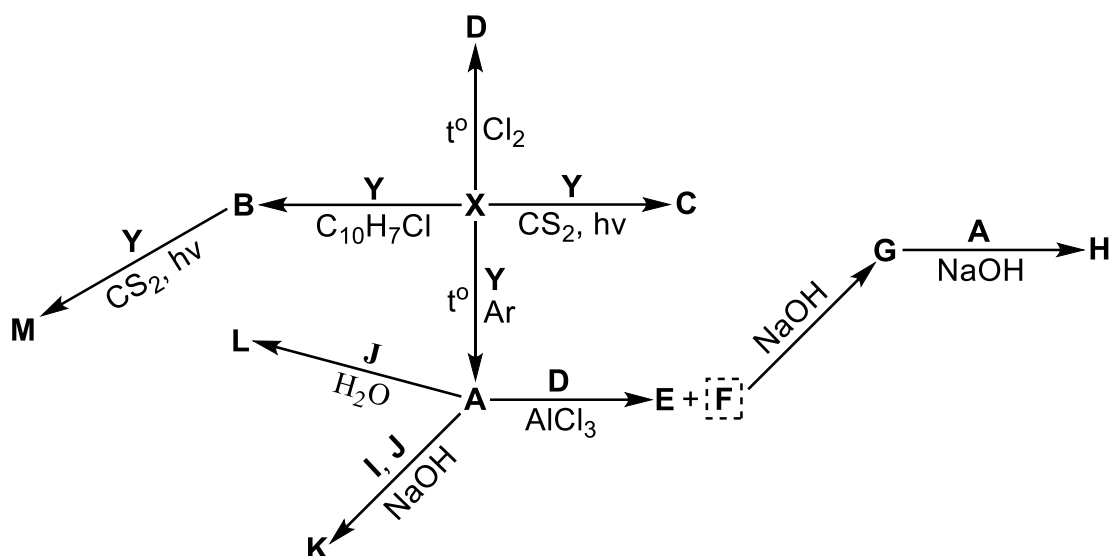
- 1) Определите неизвестные вещества **A-H**, ответ обоснуйте, подтвердите расчётом.
- 2) Запишите уравнения реакций полного термического разложения **A-F**.
- 3) На примере одного из веществ запишите уравнение реакции, протекающей при растворении в концентрированной соляной кислоте.

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 ($C_{10}H_7Cl$), так как **X** и **Y** хорошо растворимы в среде этого растворителя, 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 CS_2 .

Состав раствора	Чистый CS_2	$CS_2 + B$	$CS_2 + B + Y$
$T_{\text{кип}}, ^\circ C$	46,20	47,23	47,48

1. Рассчитайте эбулиоскопическую константу сероуглерода K_3 (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.

2. 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 $\omega(\text{H}_2\text{O}) = 43,62\%$. 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.

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

Справочные данные:

Эбулиоскопическая константа для растворителя:

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

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 500-600°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} М 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 **E**₁ и **E**₂ к раствору **A** в тионилхлориде добавляют **KatCl** при 0°C, а затем выделяют бледно-желтые осадки сероуглеродом. Продукт зависит от соотношения реагентов: для получения **E**₁ используется эквимольная смесь, для **E**₂ 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. **E**₁ содержит 9.3% углерода.

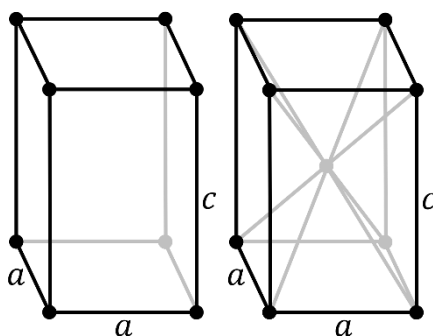
Вопросы:

1. Определите элементы **X**, **Y**, **Z** и вещества **A**, **B**, **C**, **D**, **E**₁, **E**₂, **KatCl**.
2. Напишите уравнения образования **C** и разложения **KatCl**.
3. Какие процессы протекают при растворении **D** в воде? В 1М HClO_4 ? 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.

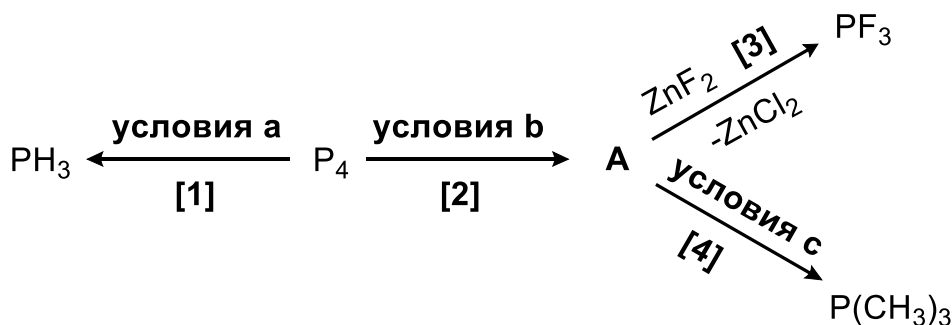
Указание: тетрагональная сингония получается в результате растягивания/сжатия кубической вдоль одного из трех базисных направлений. Выделяют два типа тетрагональных сингоний – примитивная и объемно-центрированная (элементарные ячейки представлены на рисунке ниже).



Задача 7 (для 9, 10 и 11 классов)

«Комплексным бывает обед, а числа – комплѣксные»

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.



1. Дополните приведѐнную выше схему превращений для получения PH_3 , PF_3 и $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ из белого фосфора, заполнив условия **а – с** (обязательно указывайте

среду) и указав формулу промежуточного соединения **A**. Напишите уравнения реакций **1 – 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 $[\text{Rh}(\text{nbd})_2]\text{BF}_4^6$ и 1,4-бис(дифенилфосфино)бутана в массовом соотношении 1.000 : 1.140. Этот комплекс является гомогенным катализатором гидрирования кратных связей углерод–углерод.

Примером необычного фосфинового комплекса является **Y**. Для его синтеза смешивают растворы в ДМФА, содержащие 130 мг хлорида кобальта, 671 мг фосфина $\text{P}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2)_3$ и 75.7 мг тетрагидридобората натрия. 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.

2. 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*).

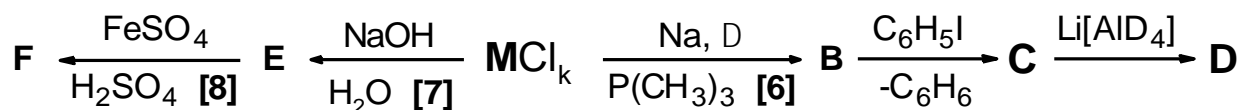
Зачастую синтез карбониллов и комплексов фосфинов происходит либо благодаря присоединению новых молекул к центральным атомам, либо путём замещения. Молекулы лигандов при этом своё строение не меняют (как в случае описанных выше синтезов **X** и **Y**). Однако иногда молекулы лигандов могут подвергаться 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 (*p-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** (*p-ция 7*). При добавлении раствора **E** к подкисленному раствору сульфата железа(II), образуется коричневый осадок **F**, представляющий собой оксид металла **M** (*p-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, координационное число атома **M** в них равно $k + 1$ (k – число атомов хлора в хлориде MCl_k). В ИК-спектре веществ **B – D** наблюдается полоса поглощения в области 1925 см^{-1} , соответствующая колебаниям связи **M–H**. Спектры ЯМР ^{13}C у соли **C** и вещества **B** кардинально различаются положением единственного сигнала; это указывает на ионизацию **B** при его превращении в **C**.

3. 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**.

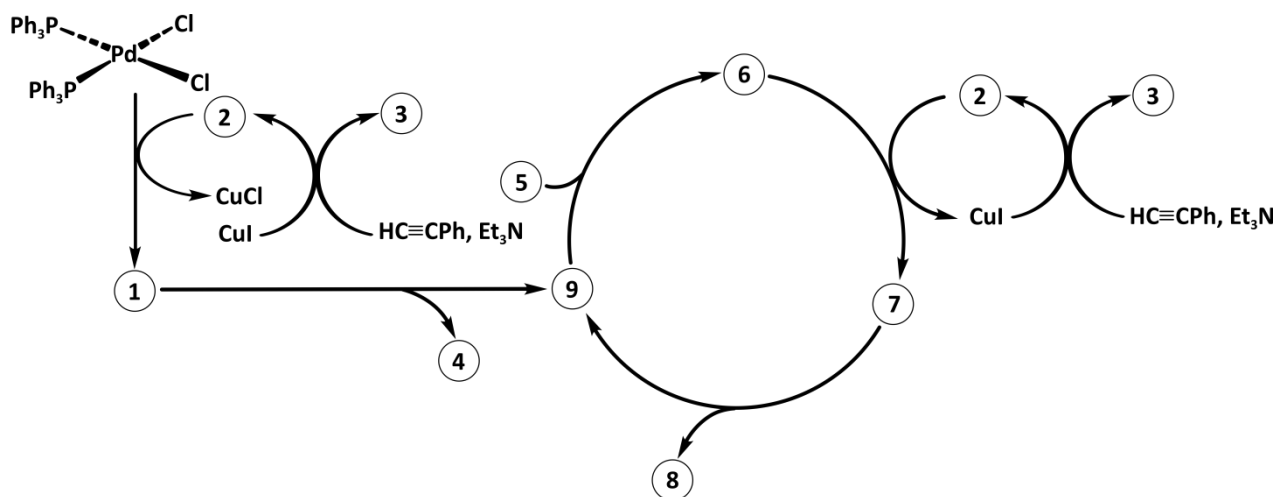
4. Кратко объясните, о протекании какого процесса свидетельствует постепенное превращение **D** в смесь изомеров (точно такой же процесс происходит и с комплексом **B**). Оцените, какова будет мольная доля **D** в равновесной смеси изомеров. Ваши ответы обоснуйте.

Органическая химия

Задача 1 (для 9 и 10 классов)

Реакция Соногаширы

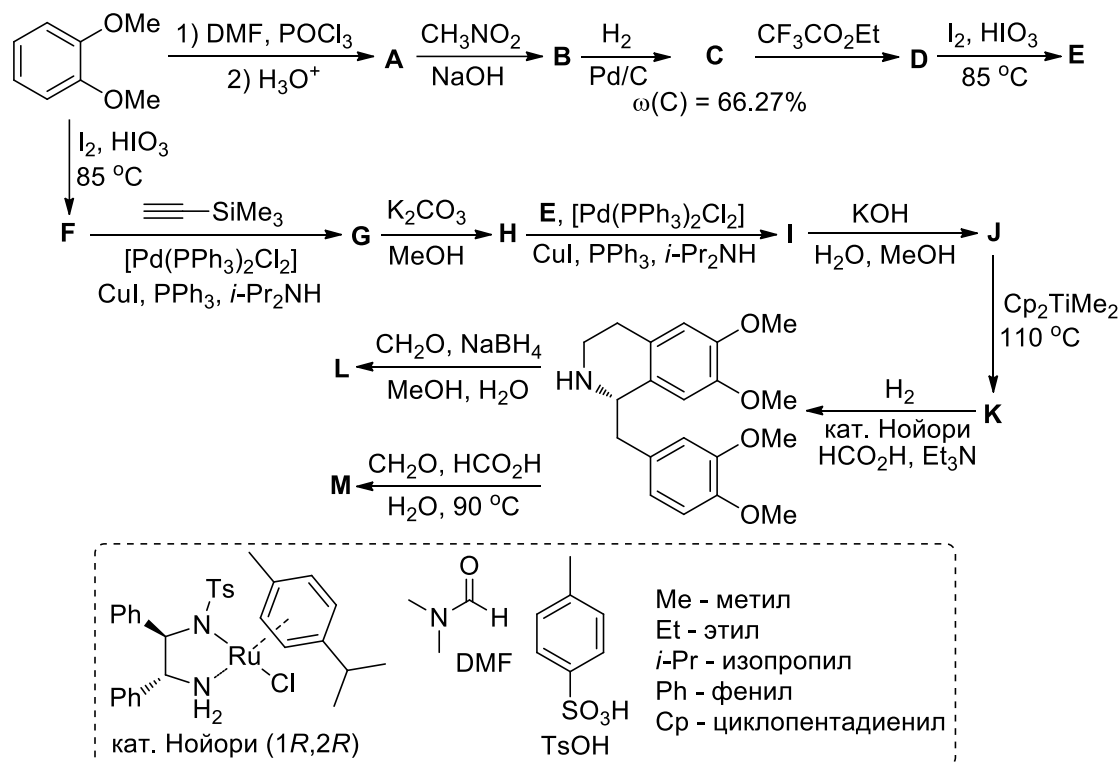
Перед химиками-синтетиками нередко встает задача синтеза сложных молекул, а при наличии нескольких функциональных групп зачастую сложно селективно провести реакцию только по одной из них. Одним из путей решения данной проблемы является применение реакций кросс-сочетания, которые позволяют создавать новые 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 , $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})\text{I}]$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$, $\text{PhC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CPh}$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}\equiv\text{CPh})_2]$, $\text{CuC}\equiv\text{CPh}$, $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph})(\text{C}\equiv\text{CPh})]$, $\text{PhC}\equiv\text{CPh}$ ($\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$).

1. 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 бензилозохинолиновых 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.



2. 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, 3H), 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**.

3. 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	Mg(ClO ₄) ₂	NaOH
Изменение массы, г	3.18	9.71

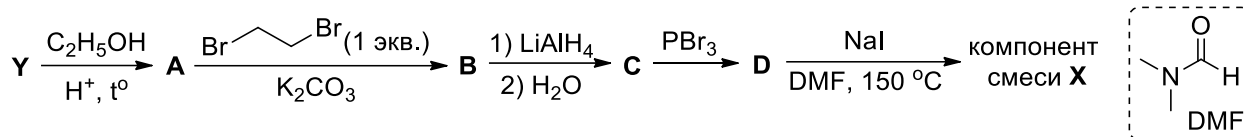
Также смесь **X** анализировали с помощью озонлиза. Другой образец этой смеси массой 0.200 г растворили в ледяной уксусной кислоте и поместили в склянку Дрекселя, затем в течение получаса через неё пропускали озон-кислородную смесь. После окончания реакции масса раствора увеличилась на 0.198 г. Полученный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

1. Определите брутто-формулы углеводородов, входящих в состав смеси **X**. Каково их мольное соотношение в смеси?
2. По данным анализа определите структурные формулы исходных углеводородов. Нарисуйте структурные формулы органических соединений **Y** и **Z**, которые образуются при озонлизе смеси **X** с последующей окислительной обработкой пероксидом водорода.

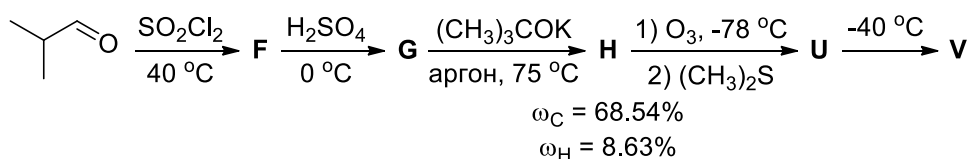
В пунктах 1 и 2 свои ответы необходимо подтверждать расчётами.

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



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

В настоящее время реакция озонлиза 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 озонлиза. Вещество **U** неустойчиво даже при низких температурах – уже при -40°C оно начинает довольно быстро разлагаться с образованием единственного газа **V**, который вызывает помутнение баритовой воды. Изначально учёные планировали получить **U** путём озонлиза вещества **E** (массовая доля углерода 57.14%), однако попытки его синтеза оказались неудачными. В итоге его было решено синтезировать путём озонлиза **H**, который был получен из изомасляного альдегида по приведённой ниже схеме превращений.

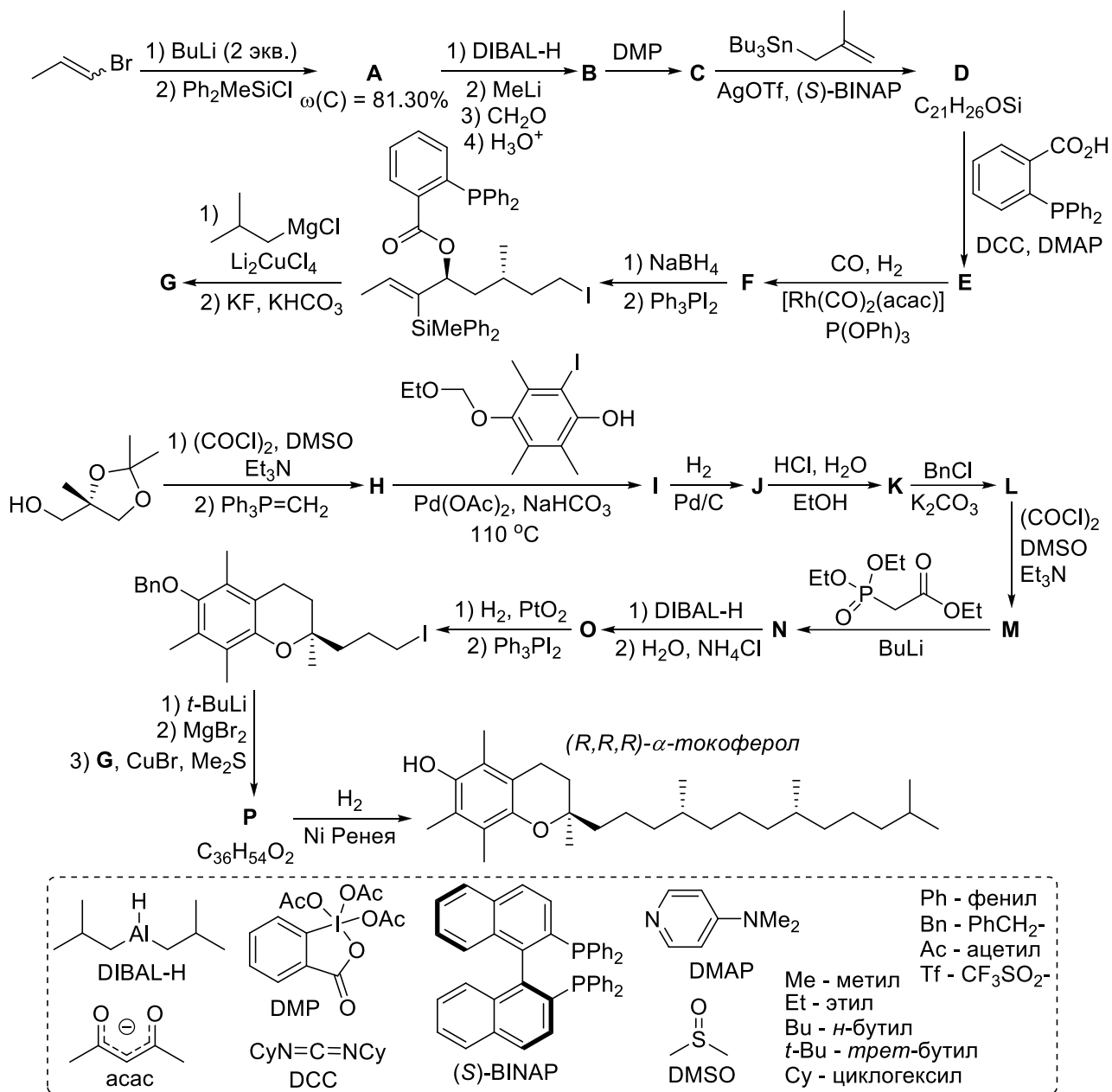


4. Нарисуйте структурные формулы веществ **E – H**, **U** и **V**. Массовые доли хлора в **F** и **G** одинаковы, в структуре вещества **U** содержится ось симметрии третьего порядка.

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

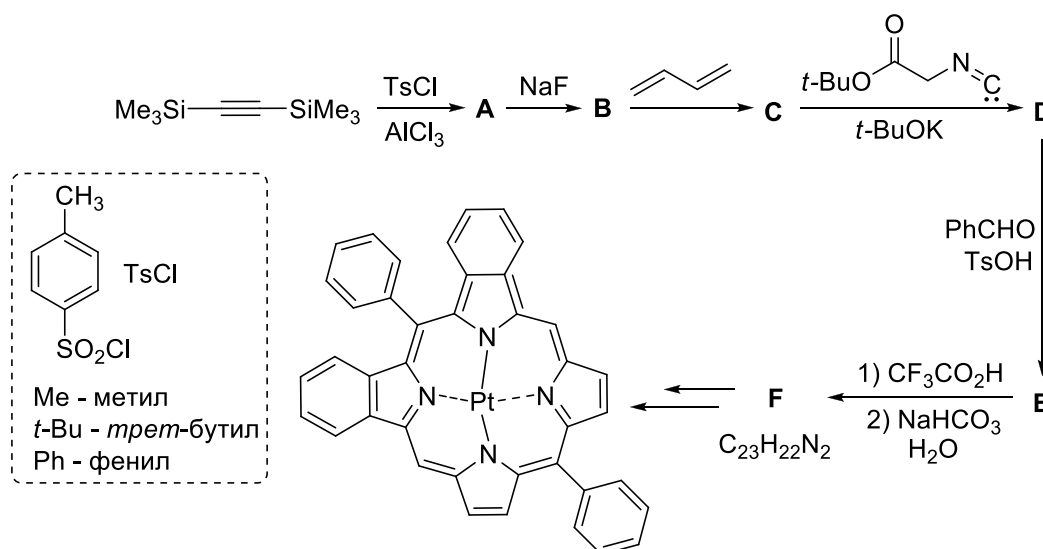
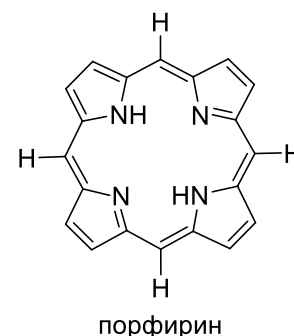
использовании концепции реагент-направляющих функциональных групп. Ниже представлена схема этого синтеза. В данном подходе реагент-направляющая *орто*-дифенилфосфанилбензоильная группа обеспечивает высокую стереоселективность дважды: на стадии превращения **E** в **F** и при получении соединения **P**.



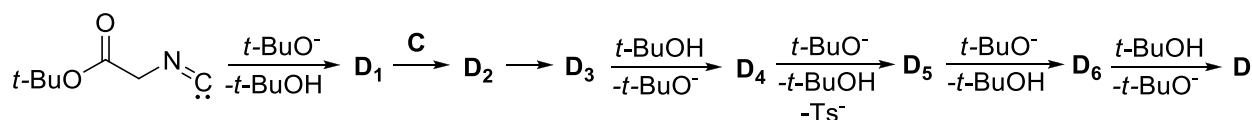
Задача 4 (для 9, 10 и 11 классов)

....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.

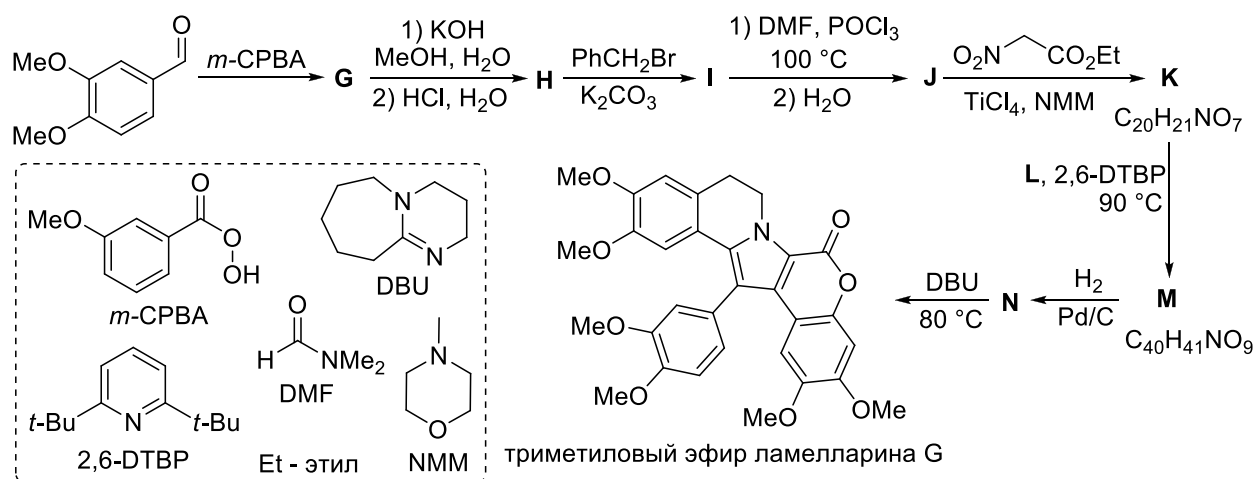


Для синтеза пиррольного фрагмента на стадии превращения **C** в **D** в этой стратегии была использована реакция Бартона-Зарда, детальный механизм которой зашифрован в схеме ниже.



1. 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 **D₂ → D₃**.

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 гидрокси- 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-

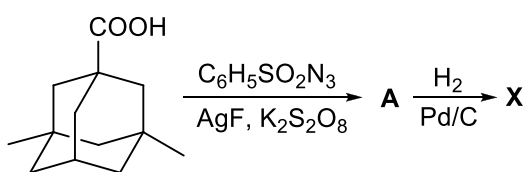
диметоксифенил)этанола (**X**) и 2-(3,4-диметоксифенил)ацетонитрила (**Y**) при 80 °С. По данным элементного анализа **L** содержит 70.36% углерода и 6.79% водорода по массе и не содержит фтор.

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

Задача 5 (для 9, 10 и 11 классов)

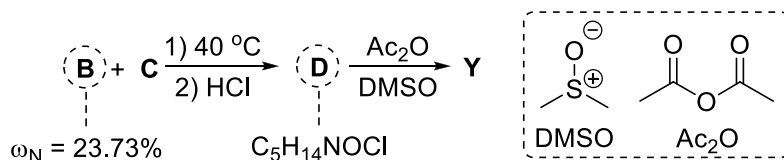
*«Единственное сокровище человека – это его память.
Лишь в ней – его богатство или бедность»
Адам Смит (1723–1790)*

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.



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

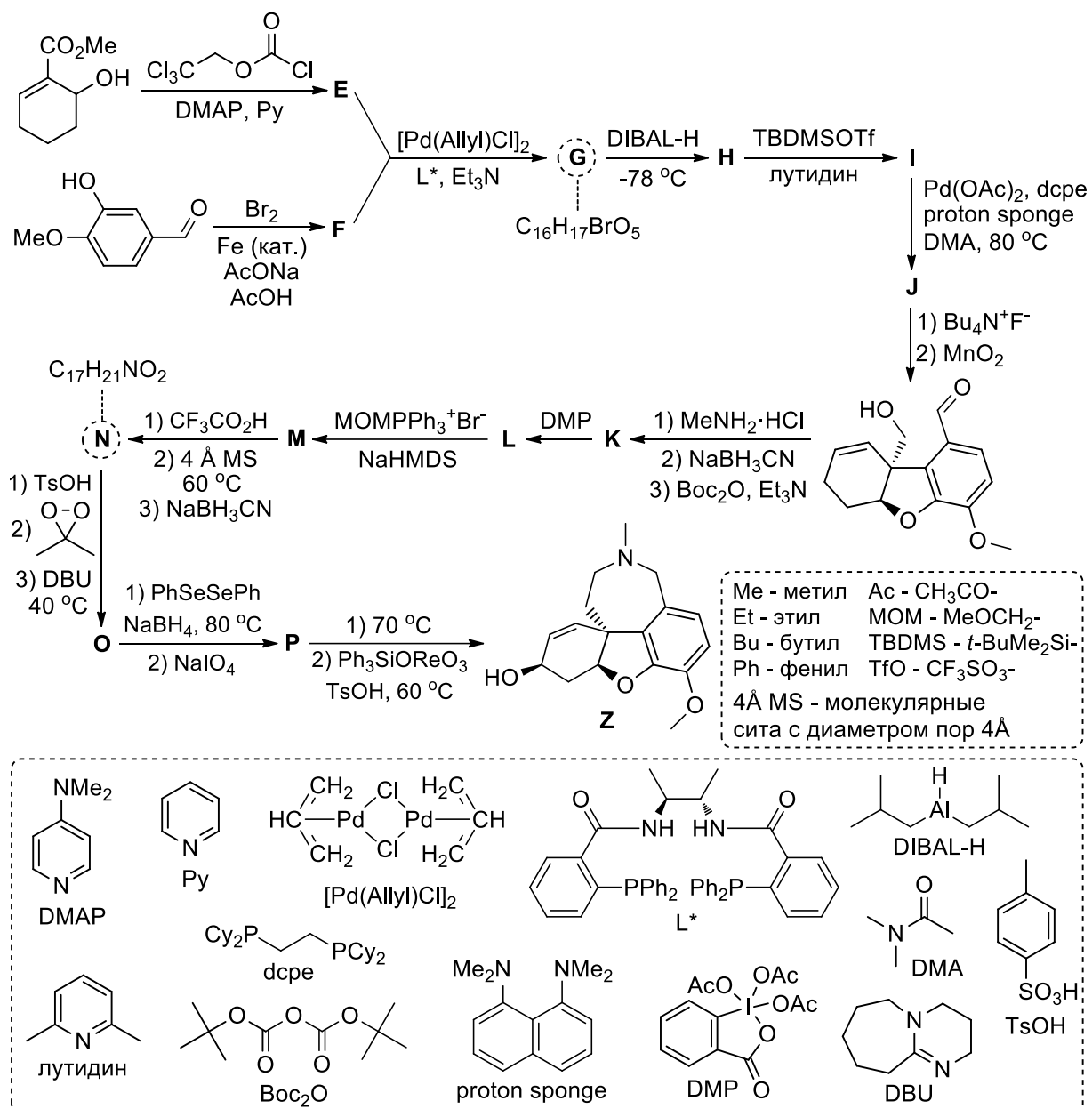
Многие вещества, прописываемые пациентам с болезнью Альцгеймера, имеют схожий механизм действия. Он заключается в обратимом ингибировании работы фермента **Y**-эстеразы, что способствует накоплению нейромедиатора **Y** и длительному сохранению когнитивных способностей пациента. Вещество **Y** можно получить по нижеприведённой схеме из амина **B**.



2. Приведите структурные формулы веществ **B** – **D** и **Y**. Как называется нейромедиатор **Y**? Известно, что в спектре ЯМР ^{13}C 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.



3. 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.

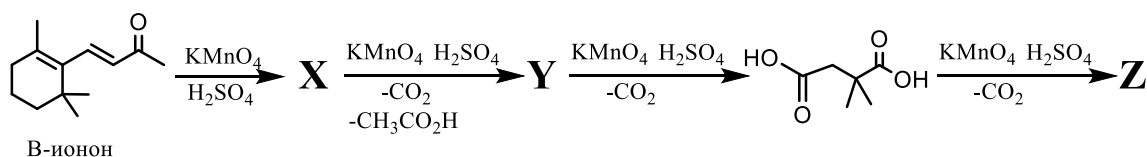
Задача 1

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.

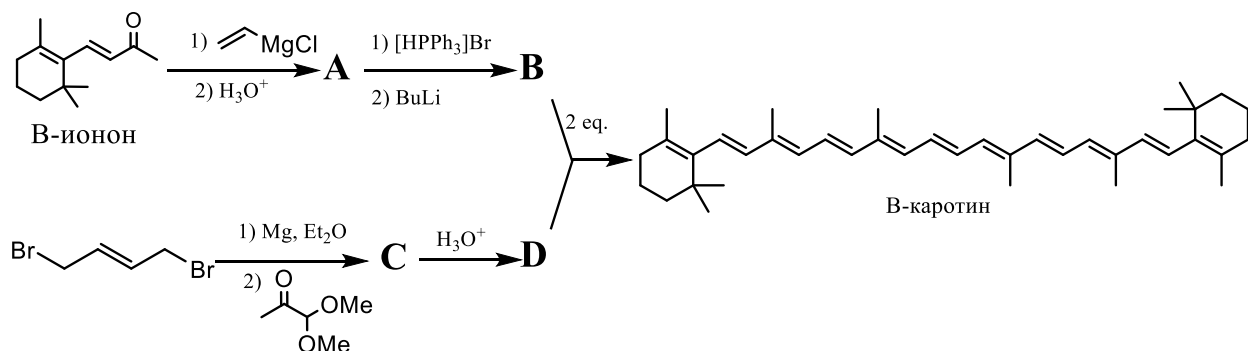
Достаточное количество витамина А можно получить, потребляя в пищу зеленые и желтые овощи и морковь, в которой содержится много β-каротина. И ретиноиды, и каротиноиды относятся к классу биологических соединений, называемых изопреноидами, поскольку их углеродный скелет представляет собой несколько соединенных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

Важным шагом в понимании структуры каротина было получение β-иона, 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 ($C_3H_4O_3$), 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.

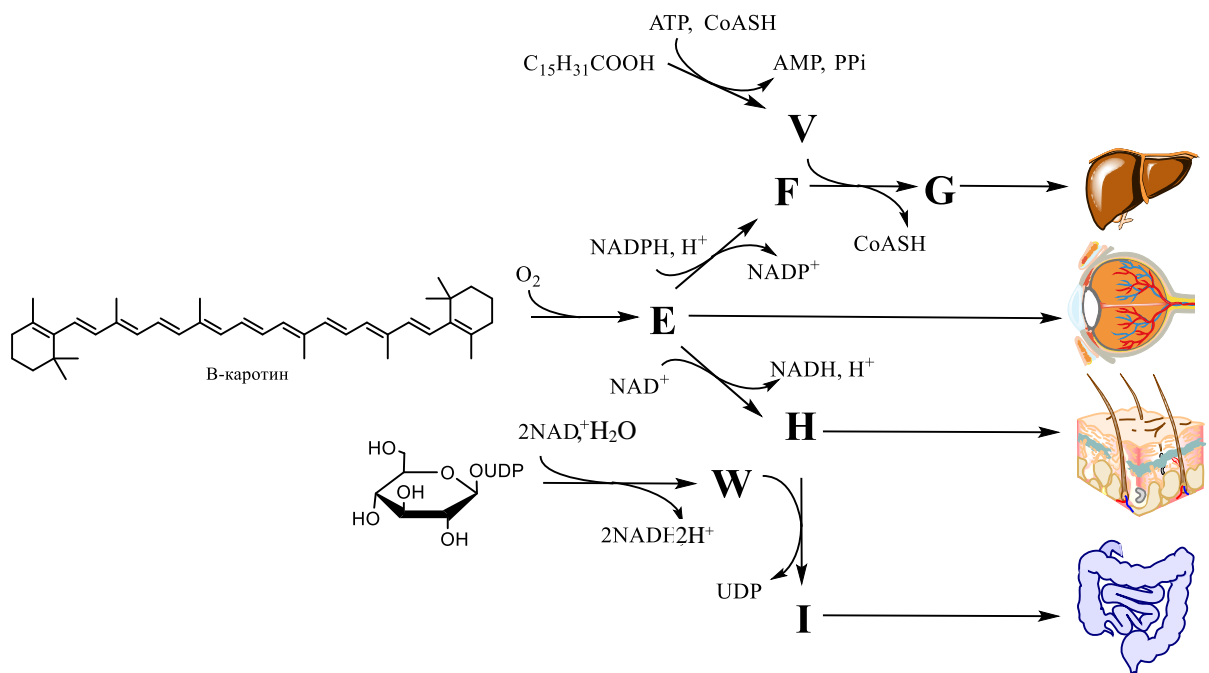


2. Определите структурные формулы веществ **A-D**.

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 NADPH, является антиоксидантом, а его конъюгированная (т.е. этерифицированная насыщеннй 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 – постоянная Планка ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ кг · м² · с⁻¹)

m – масса электрона ($m = 9,11 \cdot 10^{-31}$ кг)

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

$$(L_{c-c} = 0,154\text{нм}; L_{c=c} = 0,133\text{нм}; L_{c=o} = 0,121\text{нм})$$

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.

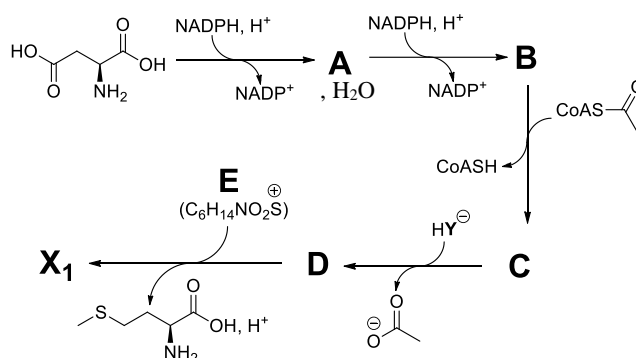
Задача 2

Неканонические аминокислоты: польза и вред

Из школьного 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:

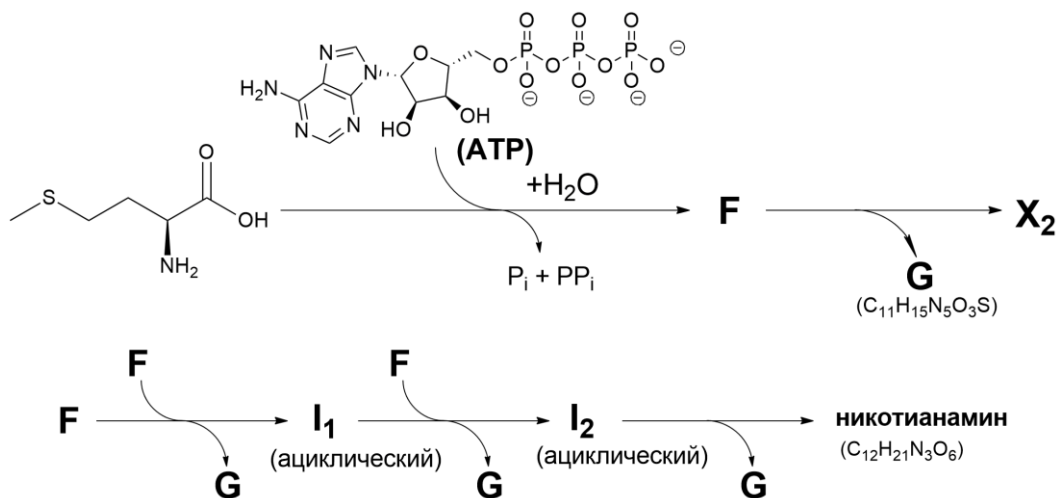


1. Назовите элемент **Y**, приведите структурные формулы соединений **A-E** и аминокислоты **X₁**. Приведите название канонической аминокислоты, которую **X₁** (в силу своего структурного сходства) заменяет в белках. Учтите, что α-амино- и α-карбоксильная группы не участвуют в указанных превращениях.

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.

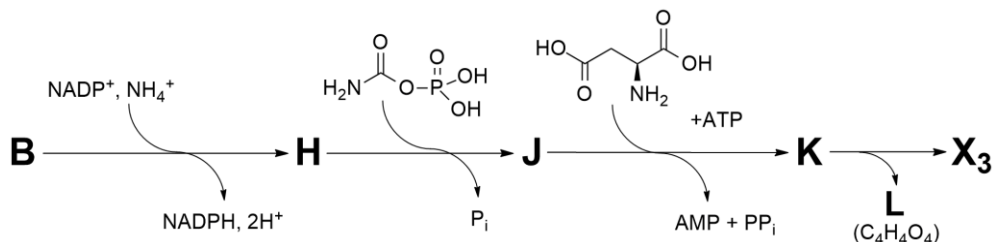
Биосинтез **X₂** использует метионин в качестве субстрата, а фрагмент аминокислоты **X₂** содержится в никотианамине, используемом растением в качестве хелатирующего агента. Для синтеза никотианамина требуется три молекулы метаболита, образующегося в процессе биосинтеза **X₂**, а все три

стадии синтеза проходят в активном центре одного и того же фермента — никотианаминасинтазы:



2. Приведите структурные формулы соединений **F**, **G** и аминокислоты **X₂**. Известно, что аминокислота **X₂** содержит вторичную аминогруппу. Приведите название канонической аминокислоты, которую **X₂** (в силу своего структурного сходства, в частности вторичной аминогруппы) замещает в белках. Приведите структурные формулы интермедиатов **I₁**, **I₂** и никотианамина с указанием стереохимии. Дополнительно известно, что **I₁** содержит две карбоксильные группы, а **I₂** и никотианамин — три. Остаток аденозина допустимо обозначить как **Ad-** и в решении не расшифровывать.

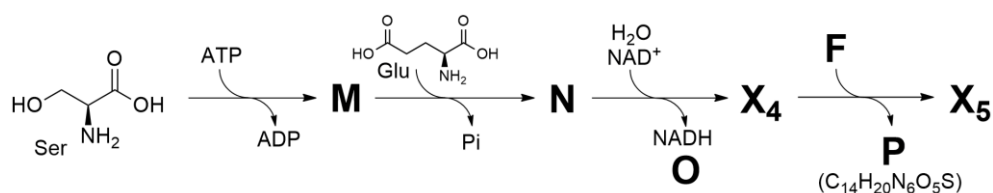
Разумеется, подобные токсичные аминокислоты возникают в организмах не просто так, а несут защитную функцию. Так, некоторые бобовые синтезируют аминокислоту **X₃**, которая встраивается в белки личинок, поедающих растение, что приводит к гибели личинок. Биосинтез данного соединения вновь использует аспарагиновую кислоту как основной субстрат, но первые две стадии идентичны синтезу **X₁**, поэтому начнём с соединения **B**:



3. Приведите структурные формулы соединений **H-L** и аминокислоты **X₃**. Приведите название канонической аминокислоты, которую **X₃** (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 гидросиламина, **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**, **X₅**. 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.

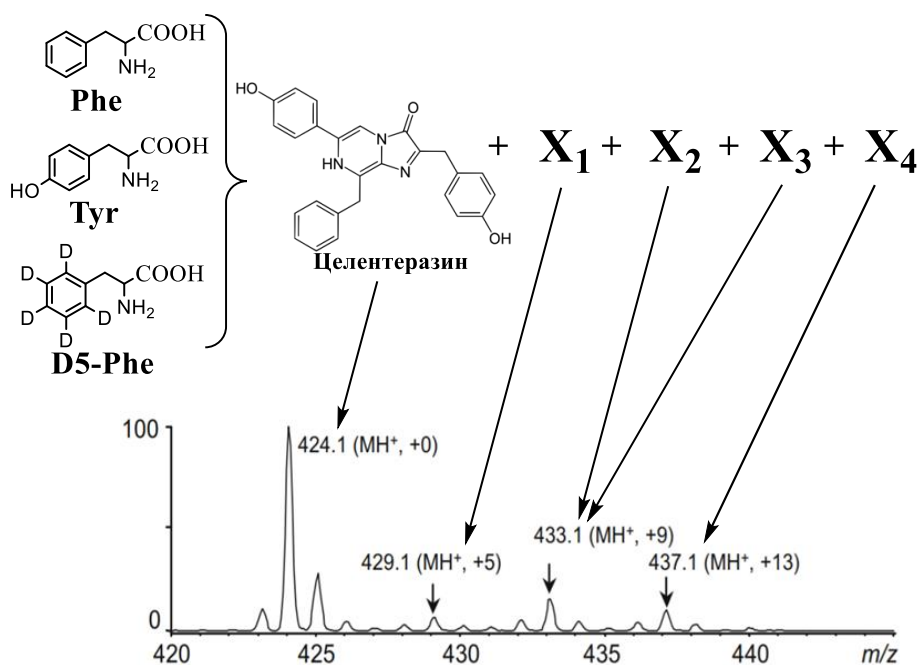
Задача 3

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 *Metridia pacifica*, использующие именно этот люциферин, были помещены в раствор Phe, 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 X_1 , X_2 , X_3 , X_4 (сигналы этих веществ на масс-спектре отмечены стрелками).

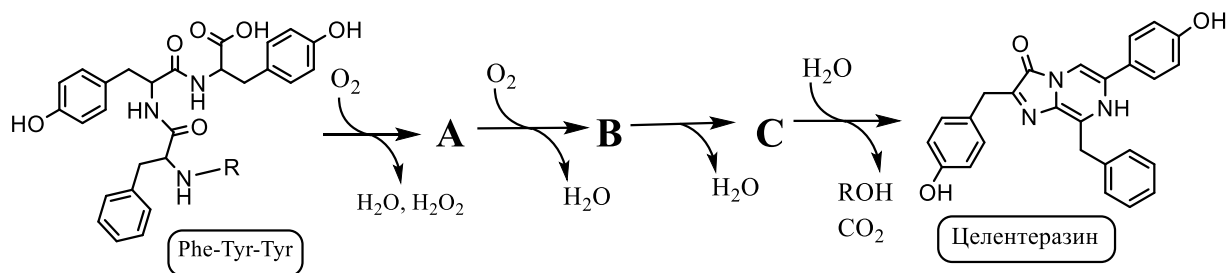


2. Предложите структуры X_1 , X_2 , X_3 , X_4 , которые отвечают пикам +5, +9, +13.

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 X_2 , X_3 , X_4 .

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 (R – остаток полипептида).



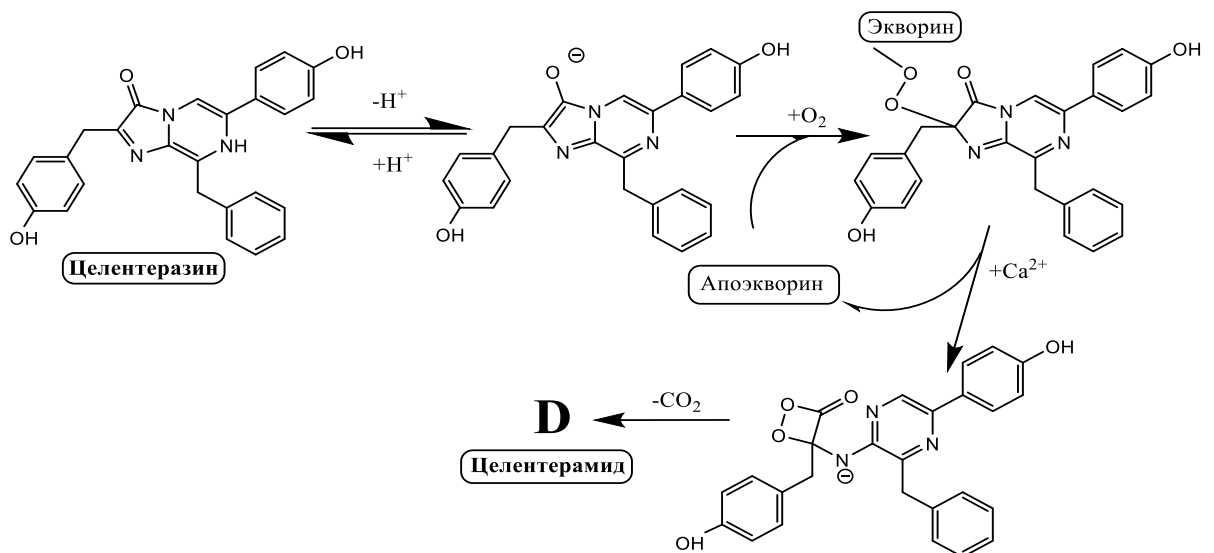
3. Приведите структурные формулы веществ А-С, учитывая что:

- 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 экворин. 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:

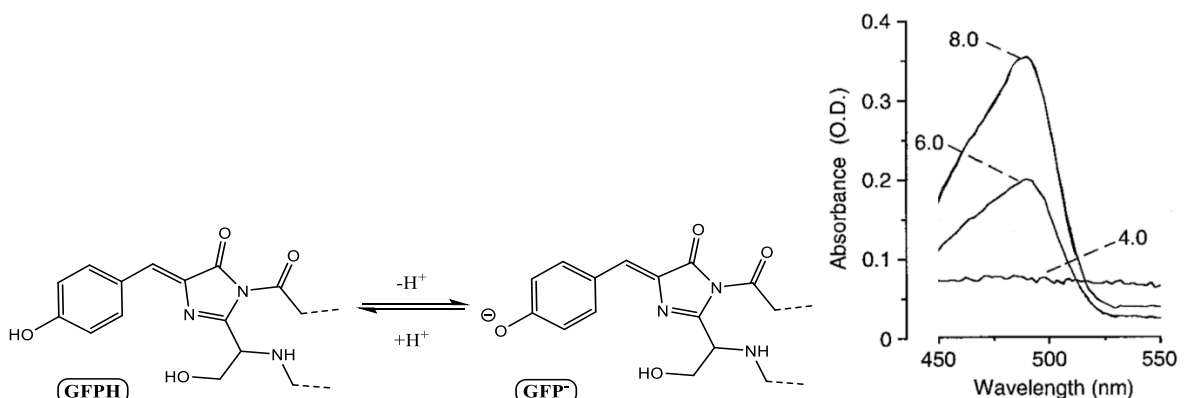


5. Приведите структуру целестерамида D

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 $pH=7,2$.

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 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 Тург. 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.

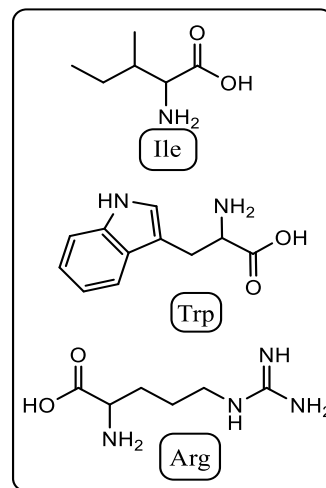
Дополнительная информация:

- 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_* .

1. Как связана T_* с термодинамическими функциями реакции? Приведите выкладки.
2. Найдите равновесную долю продукта, χ_P . Приведите выкладки.
3. 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.
4. Чему равно предельное значение χ_P при очень высокой температуре? Приведите выкладки.
5. При какой температуре – очень высокой или очень низкой – реакция $A \rightarrow P$ будет практически необратимой? Объясните.
6. 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?
7. 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 А + Р 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 серьёзно 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:

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

$k = \frac{\kappa T}{h} \cdot e^{-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}} \cdot e^{-\frac{\Delta S^\ddagger}{R}}$ – 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 (${}^1_1\text{p}$), дейтронами (${}^2_1\text{d}$), тритонами (${}^3_1\text{t}$), α -частицами (ядрами гелия ${}^4_2\text{He}$). При этом образуются дочерние *нейтронодефицитные* ядра и вылетающие частицы (γ -кванты, один или несколько нейтронов ${}^1_0\text{n}$ и любые другие, из перечисленных выше).

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 состояниях.

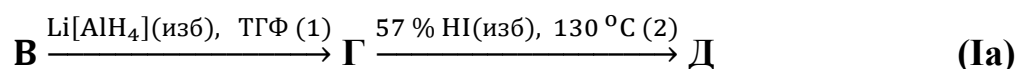
Рассмотрим синтез одного из РФП – изотопно-меченой природной аминокислоты **З**. В мишенной камере циклотрона под давлением 12 атм находятся два газа, входящие в состав воздуха – **А** (99.95 об. %) и **Б** (около 0.05 об. %). Газы **А** и **Б** представляют собой простые вещества природного изотопного состава элементов **Х** и **У** соответственно.

Целевой радионуклид получается в ядерной реакции одного из изотопов **Х** с протонами. Газ **Б** необходим, чтобы получающиеся «горячие» (в прямом и

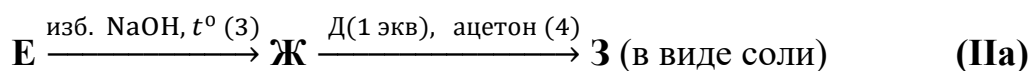
переносном смысле) атомы элемента *Z стабилизировались в удобной для дальнейшей химической переработки, термодинамически устойчивой форме – газообразном соединении В. На момент окончания бомбардировки активность газа В составляет $6.7 \cdot 10^{10}$ Бк (1 беккерель = 1 распад/с).

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 В очищается от примесей и в результате цепочки химических реакций превращается в радиоактивный предшественник Д.



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

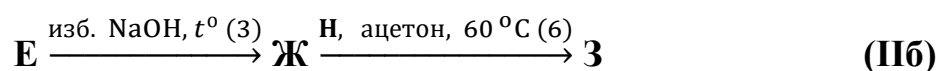


Вещество Е – гидрохлорид тиолактона, содержит азот, массовая доля углерода составляет 31.26 %. Время синтеза и очистки аминокислоты З - 17 мин, химические потери на этих стадиях – 45 %.

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 %.



Зато на стадии (IIб) реакция введения метки (6) и очистка завершаются за 2 мин с выходом 95 %, причем с меньшими на порядок количествами Е.



Вопросы:

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 **И**. 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 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$.

Таблица ионных радиусов, Å

Ион	KЧ*	Радиус	Ион	KЧ*	Радиус	Ион	KЧ*	Радиус
Ag ⁺¹	2	0.67	Cd ⁺²	12	1.31	Cu ⁺¹	6	0.77
Ag ⁺¹	4	1.02	Ce ⁺³	6	1.01	Cu ⁺²	4	0.57
Ag ⁺¹	6	1.15	Ce ⁺³	8	1.143	Cu ⁺²	6	0.73
Ag ⁺²	4	0.79	Ce ⁺³	10	1.25	Cu ⁺³	6(HC)	0.54
Ag ⁺²	6	0.94	Ce ⁺³	12	1.34	Dy ⁺²	6	1.07
Ag ⁺³	4	0.67	Ce ⁺⁴	6	0.87	Dy ⁺²	8	1.19
Ag ⁺³	6	0.75	Ce ⁺⁴	8	0.97	Dy ⁺³	6	0.912
Al ⁺³	4	0.39	Ce ⁺⁴	10	1.07	Dy ⁺³	8	1.027
Al ⁺³	6	0.535	Ce ⁺⁴	12	1.14	Er ⁺³	6	0.89
As ⁺³	6	0.58	Cl ⁻¹	4	1.75	Er ⁺³	8	1.004
Au ⁺¹	6	1.37	Cl ⁻¹	6	1.81	Eu ⁺²	6	1.17
Au ⁺³	4	0.68	Co ⁺²	4(BC)	0.58	Eu ⁺²	8	1.25
Au ⁺³	6	0.85	Co ⁺²	6(BC)	0.745	Eu ⁺²	10	1.35
Au ⁺⁵	6	0.57	Co ⁺²	6(HC)	0.65	Eu ⁺³	6	0.947
Ba ⁺²	6	1.35	Co ⁺³	6(BC)	0.61	Eu ⁺³	8	1.066
Ba ⁺²	8	1.42	Co ⁺³	6(HC)	0.545	F ⁻¹	4	1.31
Ba ⁺²	10	1.52	Cr ⁺²	6(BC)	0.80	F ⁻¹	6	1.33
Ba ⁺²	12	1.61	Cr ⁺²	6(HC)	0.73	Fe ⁺²	4(BC)	0.63
Be ⁺²	4	0.27	Cr ⁺³	6	0.615	Fe ⁺²	4(BC)	0.64
Be ⁺²	6	0.45	Cr ⁺⁴	4	0.41	Fe ⁺²	6(BC)	0.78
Bi ⁺³	6	1.03	Cr ⁺⁴	6	0.55	Fe ⁺²	6(HC)	0.61
Bi ⁺³	8	1.17	Cr ⁺⁵	4	0.345	Fe ⁺²	8(BC)	0.92
Bi ⁺⁵	6	0.76	Cr ⁺⁵	6	0.49	Fe ⁺³	4(BC)	0.49
Br ⁻¹	6	1.96	Cr ⁺⁶	4	0.26	Fe ⁺³	6(BC)	0.645
Ca ⁺²	6	1.00	Cr ⁺⁶	6	0.44	Fe ⁺³	6(HC)	0.55
Ca ⁺²	8	1.12	Cs ⁺¹	6	1.67	Fe ⁺³	8(BC)	0.78
Ca ⁺²	10	1.23	Cs ⁺¹	8	1.74	Fe ⁺⁴	6	0.585
Ca ⁺²	12	1.34	Cs ⁺¹	10	1.81	Fe ⁺⁶	4	0.25
Cd ⁺²	4	0.78	Cs ⁺¹	12	1.88	Ga ⁺³	4	0.47
Cd ⁺²	6	0.95	Cu ⁺¹	2	0.46	Ga ⁺³	6	0.62
Cd ⁺²	8	1.10	Cu ⁺¹	4	0.60	Gd ⁺³	6	0.938

Ион	КЧ*	Радиус
Gd ⁺³	8	1.053
Ge ⁺²	6	0.73
Ge ⁺⁴	4	0.39
Ge ⁺⁴	6	0.53
Hf ⁺⁴	4	0.58
Hf ⁺⁴	6	0.71
Hf ⁺⁴	8	0.83
Hg ⁺¹	6	1.19
Hg ⁺²	2	0.69
Hg ⁺²	4	0.96
Hg ⁺²	6	1.02
Hg ⁺²	8	1.14
Ho ⁺³	6	0.901
Ho ⁺³	8	1.015
Ho ⁺³	10	1.12
I ⁻¹	6	2.20
In ⁺³	4	0.62
In ⁺³	6	0.80
In ⁺³	8	0.92
Ir ⁺³	6	0.68
Ir ⁺⁴	6	0.625
Ir ⁺⁵	6	0.57
K ⁺¹	6	1.38
K ⁺¹	8	1.51
K ⁺¹	10	1.59
K ⁺¹	12	1.64
La ⁺³	6	1.032
La ⁺³	8	1.16
La ⁺³	10	1.27
La ⁺³	12	1.36
Li ⁺¹	4	0.59
Li ⁺¹	6	0.76

Ион	КЧ*	Радиус
Li ⁺¹	8	0.92
Lu ⁺³	6	0.861
Lu ⁺³	8	0.977
Mg ⁺²	4	0.57
Mg ⁺²	6	0.72
Mg ⁺²	8	0.89
Mn ⁺²	8	0.96
Mn ⁺²	4(BC)	0.66
Mn ⁺²	5(BC)	0.75
Mn ⁺²	6(BC)	0.83
Mn ⁺²	6(HC)	0.67
Mn ⁺³	6(BC)	0.645
Mn ⁺³	6(HC)	0.58
Mn ⁺⁴	4	0.39
Mn ⁺⁴	6	0.53
Mn ⁺⁵	4	0.33
Mn ⁺⁶	4	0.255
Mn ⁺⁷	4	0.25
Mn ⁺⁷	6	0.46
Mo ⁺³	6	0.69
Mo ⁺⁴	6	0.65
Mo ⁺⁵	4	0.46
Mo ⁺⁵	6	0.61
Mo ⁺⁶	4	0.41
Mo ⁺⁶	6	0.59
N ⁻³	4	1.46
Na ⁺¹	4	0.99
Na ⁺¹	6	1.02
Na ⁺¹	8	1.18
Na ⁺¹	12	1.39
Nb ⁺³	6	0.72
Nb ⁺⁴	6	0.68

Ион	КЧ*	Радиус
Nb ⁺⁴	8	0.79
Nb ⁺⁵	4	0.48
Nb ⁺⁵	6	0.64
Nb ⁺⁵	8	0.74
Nd ⁺²	8	1.29
Nd ⁺³	6	0.983
Nd ⁺³	8	1.109
Nd ⁺³	12	1.27
Ni ⁺²	4	0.55
Ni ⁺²	6	0.69
Ni ⁺³	6(BC)	0.6
Ni ⁺³	6(HC)	0.56
Ni ⁺⁴	6(HC)	0.48
O ⁻²	4	1.38
O ⁻²	6	1.40
O ⁻²	8	1.42
OH ⁻¹	2	1.32
OH ⁻¹	4	1.35
OH ⁻¹	6	1.37
Os ⁺⁴	6	0.63
Os ⁺⁵	6	0.575
Os ⁺⁶	6	0.545
Os ⁺⁷	6	0.525
Os ⁺⁸	4	0.39
Pb ⁺²	4	0.98
Pb ⁺²	6	1.19
Pb ⁺²	8	1.29
Pb ⁺²	10	1.40
Pb ⁺²	12	1.49
Pb ⁺⁴	4	0.65
Pb ⁺⁴	6	0.775
Pb ⁺⁴	8	0.94

Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус	Ион	КЧ*	Радиус
Pd ⁺²	4	0.64	Se ⁻²	6	1.98	Tl ⁺¹	6	1.50
Pd ⁺²	6	0.86	Sm ⁺²	8	1.27	Tl ⁺¹	8	1.59
Pd ⁺⁴	6	0.615	Sm ⁺³	6	0.958	Tl ⁺¹	12	1.70
Pr ⁺³	6	0.99	Sm ⁺³	8	1.079	Tl ⁺³	4	0.75
Pr ⁺³	8	1.126	Sm ⁺³	12	1.24	Tl ⁺³	6	0.885
Pr ⁺⁴	6	0.85	Sn ⁺⁴	4	0.55	Tl ⁺³	8	0.98
Pr ⁺⁴	8	0.96	Sn ⁺⁴	6	0.69	Tm ⁺²	6	1.03
Pt ⁺²	4	0.60	Sn ⁺⁴	8	0.81	Tm ⁺³	6	0.88
Pt ⁺²	6	0.80	Sr ⁺²	6	1.18	Tm ⁺³	8	0.994
Pt ⁺⁴	6	0.625	Sr ⁺²	8	1.26	V ⁺²	6	0.79
Ra ⁺²	8	1.48	Sr ⁺²	10	1.36	V ⁺³	6	0.64
Ra ⁺²	12	1.70	Sr ⁺²	12	1.44	V ⁺⁴	6	0.58
Rb ⁺¹	6	1.52	Ta ⁺³	6	0.72	V ⁺⁴	8	0.72
Rb ⁺¹	8	1.61	Ta ⁺⁴	6	0.68	V ⁺⁵	4	0.355
Rb ⁺¹	10	1.66	Ta ⁺⁵	6	0.64	V ⁺⁵	6	0.54
Rb ⁺¹	12	1.72	Ta ⁺⁵	8	0.74	W ⁺⁴	6	0.66
Re ⁺⁴	6	0.63	Tb ⁺³	6	0.923	W ⁺⁵	6	0.62
Re ⁺⁵	6	0.58	Tb ⁺³	8	1.04	W ⁺⁶	4	0.42
Re ⁺⁶	6	0.55	Tb ⁺⁴	6	0.76	W ⁺⁶	6	0.6
Re ⁺⁷	4	0.38	Tb ⁺⁴	8	0.88	Y ⁺³	6	0.9
Re ⁺⁷	6	0.53	Tc ⁺⁴	6	0.645	Y ⁺³	8	1.019
Rh ⁺³	6	0.665	Tc ⁺⁷	4	0.37	Yb ⁺²	6	1.02
Rh ⁺⁴	6	0.6	Tc ⁺⁷	6	0.56	Yb ⁺²	8	1.14
Ru ⁺³	6	0.68	Te ⁺⁴	4	0.66	Yb ⁺³	6	0.868
Ru ⁺⁴	6	0.62	Te ⁺⁴	6	0.97	Yb ⁺³	8	0.985
Ru ⁺⁵	6	0.565	Te ⁻²	6	2.21	Zn ⁺²	4	0.6
Ru ⁺⁸	4	0.36	Ti ⁺²	6	0.86	Zn ⁺²	6	0.74
S ⁻²	6	1.84	Ti ⁺³	6	0.67	Zn ⁺²	8	0.9
Sb ⁺³	6	0.76	Ti ⁺⁴	4	0.42	Zr ⁺⁴	4	0.59
Sc ⁺³	6	0.745	Ti ⁺⁴	6	0.605	Zr ⁺⁴	6	0.72
Sc ⁺³	8	0.87	Ti ⁺⁴	8	0.74	Zr ⁺⁴	8	0.84

* - КЧ – координационное число, ВС- высокоспиновое, НС – низкоспиновое состояние, 1Å = 10⁻⁸см

Периодическая система элементов Д. И. Менделеева

	1	2	3		4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1.008																		2 He 4.003
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012												5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180
3	11 Na 22.990	12 Mg 24.305												13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
4	19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80	
5	37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.905	54 Xe 131.29	
6	55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	* 72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207,2	83 Bi 208.98	84 Po [209]	85 At [210]	86 Rn [222]	
7	87 Fr [223]	88 Ra [226]	89 Ac [227]	** 104 Rf [265]	105 Db [268]	106 Sg [271]	107 Bh [270]	108 Hs [277]	109 Mt [276]	110 Ds [281]	111 Rg [280]	112 Cn [285]	113 Nh [284]	114 Fl [289]	115 Mc [288]	116 Lv [293]	117 Ts [294]	118 Og [294]	

*	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
**	90 Th 232.038	91 Pa 231.036	92 U 238.029	93 Np [237]	94 Pu [242]	95 Am [243]	96 Cm [247]	97 Bk [247]	98 Cf [251]	99 Es [252]	100 Fm [257]	101 Md [258]	102 No [259]	103 Lr [262]

Электрохимический ряд напряжений металлов

Li, Rb, K, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Be, Al, Mn, Zn, Cr, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb, (H), Bi, Cu, Hg, Ag, Pd, Pt, Au

Растворимость солей, кислот и оснований в воде

анион катион	OH ⁻	NO ₃ ⁻	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CH ₃ COO ⁻	C ₂ O ₄ ²⁻
H ⁺		P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
NH ₄ ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	–	P	P
Li ⁺	P	P	M	P	P	P	P	P	P	M	P	M	P	P
Na ⁺ , K ⁺	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P	P
Ag ⁺	–	P	P	H	H	H	H	H	M	H	–	H	P	H
Mg ²⁺	H	P	H	P	P	P	–	M	P	M	M	H	P	M
Ca ²⁺	M	P	H	P	P	P	–	H	M	H	H	H	P	H
Ba ²⁺	P	P	M	P	P	P	P	H	H	H	H	H	P	H
Mn ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	H	H	P	M
Fe ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	–	H	P	M
Co ²⁺	H	P	P	P	P	P	H	H	P	H	–	H	P	H
Cu ²⁺	H	P	P	P	P	–	H	–	P	–	–	H	P	H
Zn ²⁺	H	P	H	P	P	P	H	H	P	H	–	H	P	H
Pb ²⁺	H	P	M	M	M	M	H	H	H	H	H	H	P	H
Hg ²⁺	–	P	–	P	M	H	H	–	P	–	–	–	P	H
Fe ³⁺	H	P	P	P	P	–	–	–	P	–	–	H	P	–
Al ³⁺	H	P	P	P	P	P	–	–	P	–	–	H	P	H
Cr ³⁺	H	P	P	P	P	P	–	–	P	–	–	H	P	–

P – растворимо M – малорастворимо (< 0,1 M) H – нерастворимо (< 10⁻³ M) – – не может быть выделено из воды или данные отсутствуют