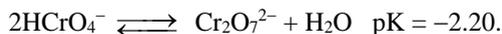


## Одиннадцатый класс

### Задача 11-1

В растворе хромовая кислота ведет себя как двухосновная с  $pK_{a1} = -0.61$ ,  $pK_{a2} = 5.75$ . В реальных растворах также протекает реакция димеризации:



Запишите краткие ионные уравнения гидролиза хромат-иона (1) и перехода хромат-иона в дихромат-ион в кислой среде (2). Рассчитайте константы этих равновесий.

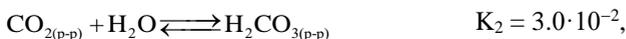
В дальнейших расчётах используется *раствор хромата натрия*  $\omega_{\text{Na}_2\text{CrO}_4} = 44\%$ ,  $\rho_{\text{р-ра}} = 1.48 \text{ г/см}^3$ .

2. Рассчитайте pH *раствора хромата натрия* ( $pH_1$ ) и pH раствора дихромата натрия с концентрацией 2.0 моль/л ( $pH_2$ ).

3. Выведите уравнение зависимости мольной доли  $\text{CrO}_4^{2-}$  ( $\alpha(\text{CrO}_4^{2-}) = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]}{c^0(\text{CrO}_4^{2-})}$ )

от равновесной концентрации  $\text{H}^+$  в *растворе хромата натрия* в диапазоне pH от  $pH_2$  до  $pH_1$ . Рассчитайте величину  $\alpha(\text{CrO}_4^{2-})$  для  $pH = 7.0$ .

Для подкисления часто используют углекислый газ:



Запишите краткое ионное уравнение подкисления раствора хромат-иона углекислым газом и рассчитайте константу равновесия этого процесса. Определите, при каком давлении углекислого газа нужно проводить процесс для перевода 90 % хромата в дихромат в *растворе хромата натрия*. Учитываем, что концентрация насыщенного раствора гидрокарбоната натрия в описанной системе составляет 1.15 моль/л, а объём раствора в процессе не изменяется. Какой pH конечного раствора в этом случае?

Рассчитайте массу гидрокарбоната натрия, выпавшего в осадок, при обработке 1 л *раствора хромата натрия*.

### Задача 11-2

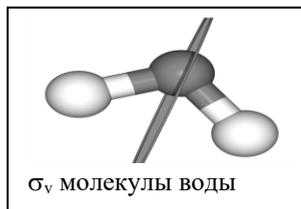
#### Задача про Р от студента Р...

*Судя по кляксам, студентка А.. была где-то рядом*

В один прекрасный день студент Р... решил покопаться в Интернете: «Вот бы найти какое-нибудь интересное соединение!». И тогда он вспомнил про многообразие фосфид-анионов.

Соединения **A** и **B** сразу заинтересовали студента Р...

своим необычным и схожим строением, а также наличием симметрии (плоскость зеркального отражения,  $\sigma_v$ ). Строение **B** можно представить как структуру **A** с внедренными в центральный фрагмент дополнительными атомами фосфора.



Студент Р... захотел провести опыты с веществом **C** (о нём часто пишут в различных учебниках по неорганической химии), но по глупости оставил его на воздухе, из-за чего вещество **C** частично превратилось в **D** (*р-ция 1*).

Соединения **A**, **B**, **C**, **D** и **E** – это фосфиды лития, которые содержат 6, 8, 3, 5 и 3 типов атомов фосфора, соответственно. Для каждого типа атомов фосфора в таблице приведены типы атомов-соседей, однако данные о наличии (или отсутствии) связи(-ей) между атомами одного типа вредный студент Р... решил не указывать. Кроме того, в таблице дана потеря массы ( $\Delta m$ , %) при разложении веществ ( $T=1100$  K) в вакууме до  $Li_3P$  и наличие (+) или отсутствие (–) плоскости зеркального отражения.

тип атома Р	1	2	3	4	5	6	7	8	$\Delta m, \%$	наличие $\sigma_v$
Вещество										
A	2,3,6	1	1,5	5,6	3,4	1,4			93.22 %	+
B	2,3,6	1	1,5	5,6	3,4	1,4			92.28 %	+
C	2	1,3	2						78.20 %	+
D	3,5	4,5	1,4	2,3	1,2				85.03 %	+
E	2	1,3	2						85.67 %	+

1. Определите вещества А – Е, ответы подтвердите расчетами. Напишите уравнение реакции 1.

Атомы типа 5 в А и 1 в Е отрицательно заряжены.

2. Изобразите структурные формулы соединений А – Е, ответ подтвердите рассуждениями, структура без пояснений не оценивается. Известно, что переход из С в D не требует разрыва связей Р–Р, и атомы фосфора в структурах анионов не образует четырехчленные циклы.

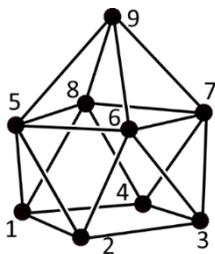
В 2012 году в ходе фотохимической реакции избытка  $P_4$  с  $[NO][Al\{OC(CF_3)_3\}_4]$  впервые выделен и охарактеризован катион, состоящий только из атомов Р, в виде соли X ( $\omega(P) = 22.4 \%$ , 3 типа атомов Р, есть  $\sigma_v$ ).

3. Изобразите структурную формулу катиона X, ответ подтвердите расчетами.

#### Дополнительная информация:

Рассмотрим симметрию, типы атомов и связи на примере аниона  $[Pb_9]^{4-}$ :

Структура аниона представляет собой квадратную антипризму (атомы 1-8) с шапкой над одной из квадратных граней (атом 9). Через атомы 8-9-6; 5-9-7; 2-9-4 и 1-9-3 проходят плоскости зеркального отражения. Рассмотрим плоскость 8-9-6, она переводит атомы  $5 \leftrightarrow 7$ ,  $1 \leftrightarrow 4$ ,  $2 \leftrightarrow 3$ . Через атом 9 и центр квадратной грани проходит поворотная ось 4-го порядка (при повороте вокруг этой оси на  $90^\circ$  атомы  $5 \rightarrow 6 \rightarrow 7 \rightarrow 8 \rightarrow 5$  и  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 1$  переходят друг в друга, а значит они неразличимы и относятся к одному типу. При этом атомы 1, 5 и 9 при поворотах и отражении друг в друга не переходят. Таким образом, в анионе  $[Pb_9]^{4-}$  3 типа атомов свинца: 9; (5,6,7,8) и (1,2,3,4). Для определенности назовем их



атомами 1-го 2-го и 3-го типа, соответственно. Тогда атомы 1 типа связаны с атомами 2-го, атомы 2-го – с атомами 1-го и 3-го (и между собой), а атомы 3-го типа – с атомами 2-го (и между собой).

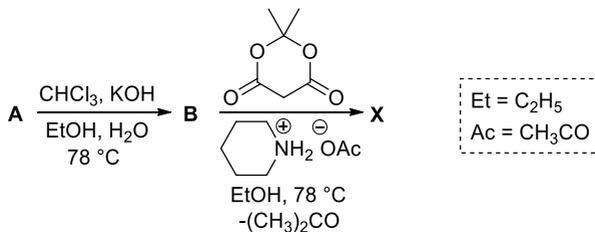
### Задача 11-3

#### «Dipteryx odorata»

*«Величайшая слава не в том, чтобы никогда не ошибаться, а в том, чтобы уметь подняться каждый раз, когда падаешь».*

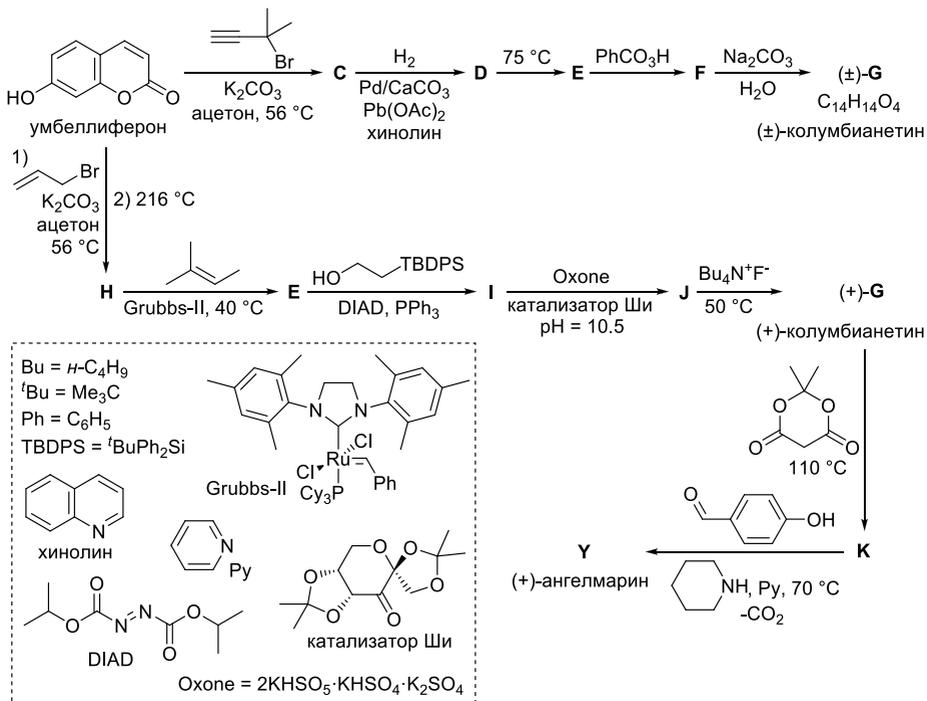
*Конфуций*

Кумарины – класс природных органических соединений, представляющих собой ненасыщенные ароматические лактоны, в основе которых лежит 5,6-бензо- $\alpha$ -пирон (кумарин) – лактон *цис-орто*-гидроксикоричной кислоты. Производные кумаринов находят своё активное применение в самых разных областях химической науки. Успели они продемонстрировать свою значимость и в подходах, связанных с использованием квантовых точек, за открытие и разработку методов получения которых в 2023 году была присуждена Нобелевская премия по химии. Так, был предложен подход к быстрому визуальному обнаружению газообразного диоксида серы в концентрациях вплоть до 6 ppb (миллиардных долей) с помощью флуоресцентного производного кумарина **X**. Для этого использовались квантовые точки с поверхностными аминогруппами. Молекулы **X** адсорбируются на поверхность таких квантовых точек посредством электростатических взаимодействий, в результате чего флуоресценция **X** подавляется. Однако в присутствии SO<sub>2</sub> его молекулы замещают **X** на поверхности, что можно детектировать по возрастанию интенсивности флуоресценции свободного вещества **X**. Схема синтеза соединения **X** приведена ниже.



1. Приведите структурные формулы веществ **A**, **B** и **X**. Известно, что при взаимодействии вещества **A** с бромной водой образуется осадок белого цвета, молярная масса которого в 3.52 раза больше молярной массы **A**. Вещество **A** обладает свойствами слабой кислоты ( $pK_a = 9.89$ ) и даёт интенсивную фиолетовую окраску раствора при добавлении хлорида железа(III).

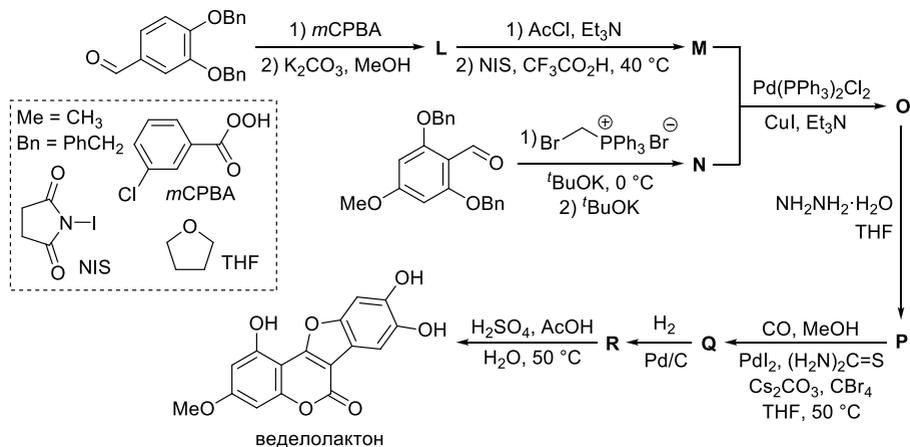
Разнообразные производные кумаринов можно обнаружить в растениях (например, умбеллиферон, название происходит от семейства растений *Umbelliferae*, а оно, в свою очередь, было названо в честь их зонтиковидных соцветий), потому их называют фитохимическими соединениями, также как и каротиноиды, флавоноиды или хромоны. Кумарины природного происхождения и их синтетические аналоги проявляют широкий спектр биологической активности. Например, (+)-ангелмарин (**Y**) проявляет значительную цитотоксичность по отношению к раковым клеткам поджелудочной железы. В 2009 году австралийскими учёными был предложен энантиоселективный полный синтез (+)-ангелмарина с использованием (+)-колумбианетина (**G**) в качестве ключевого интермедиата. В свою очередь, (+)-колумбианетин был получен модификацией подхода, предложенного для синтеза рацемического ( $\pm$ )-колумбианетина ещё в 1971 году. Схема обоих этих синтезов приведена ниже.



2. Приведите структурные формулы веществ **C–K** и **Y** с учётом стереохимии там, где для этого достаточно данных (для **G** необходимо привести структуру  $(+)$ - энантиомера, в котором асимметрический центр имеет *S*-конфигурацию). Известно, что в спектре ЯМР  $^1H$  соединения **E** в  $CDCl_3$  присутствуют следующие сигналы ( $\delta$ , м.д.): 7.62 (д,  $J = 9.5$  Гц, 1H), 7.22 (д,  $J = 8.5$  Гц, 1H), 6.81 (д,  $J = 8.5$  Гц, 1H), 6.30 (уш. с, 1H), 6.24 (д,  $J = 9.5$  Гц, 1H), 5.27 (т,  $J = 7.0$  Гц, 1H), 3.62 (д,  $J = 7.0$  Гц, 2H), 1.86 (с, 3H), 1.75 (с, 3H) (с – синглет, д – дублет, т – триплет, уш. с – уширенный синглет).

Куместаны, также представляющие собой производные кумаринов, относятся к классу продуктов природного происхождения с различными проявлениями биологической активности. Так, куместан ведделолактон был впервые выделен из экстракта *Wedelia calandulaceae* в 1956 году, а позже из *Eclipta prostrate*. Ведделолактон проявляет широкий спектр биологической активности, в частности, его применяют в качестве противоядия от змеиного яда и при

заболеваниях печени. Схема полного синтеза веделолактона, осуществлённого в 2003 году, приведена ниже.



3. Приведите структурные формулы веществ L–R.

#### Задача 11-4

#### *Антиметаболиты*

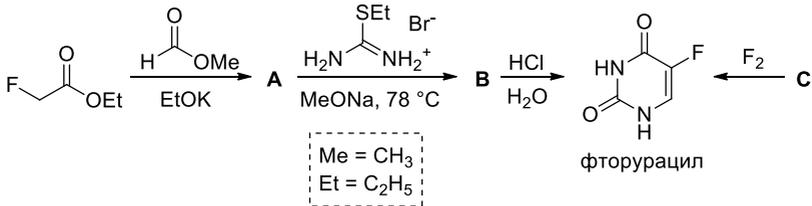
*«Рак людей любит. Кого рак клешнёй схватит – то уж до смерти.»*

*А.И. Солженицын, «Раковый корпус»*

Второе место в структуре смертности в России стабильно занимают злокачественные опухоли. Разработка способов их медикаментозного лечения остаётся одной из наиболее актуальных задач современной фармакологии.

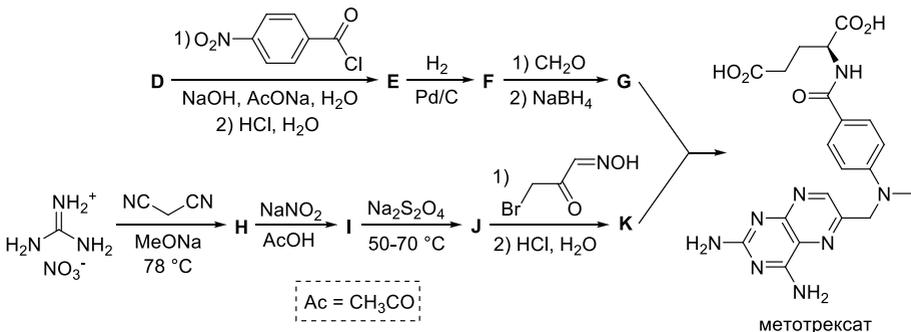
Антиметаболиты – структурные аналоги обычных клеточных метаболитов, которые после введения в организм начинают конкурировать за связывание с ферментами. Антиметаболиты, влияющие на синтез ДНК, применяются с целью лечения онкологических заболеваний, поскольку способны останавливать деление клеток опухоли.

Наиболее известный представитель антиметаболитов – фторурацил. Ниже приведена схема его синтеза.



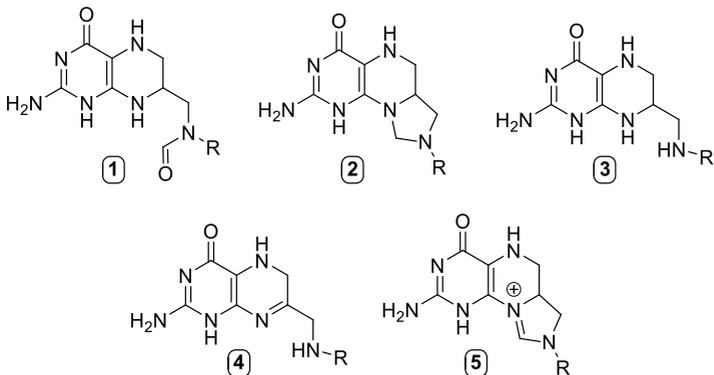
1. Приведите структурные формулы соединений А–С. Известно, что соединение А является ионным.

Другим антиметаболитом является аналог фолиевой кислоты метотрексат, который можно синтезировать по приведённой ниже схеме.



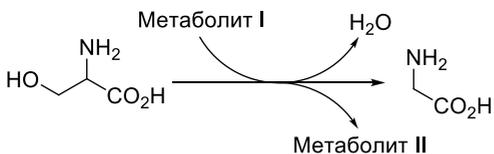
2. Напишите структурные формулы соединений D–K. Приведите название канонической аминокислоты D.

Оба вещества оказывают влияние на биосинтез нуклеотидов. Фторурацил ингибирует фермент **dN<sub>2</sub>MP**-синтазу, катализирующую реакцию синтеза дезоксирибонуклеозид монофосфата **dN<sub>2</sub>MP** путём метилирования другого дезоксирибонуклеозид монофосфата **dN<sub>1</sub>MP** с использованием производного фолиевой кислоты. На рисунке приведены структурные формулы веществ, участвующих в метаболизме фолиевой кислоты:



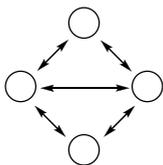
Также про метаболизм фолиевой кислоты известно, что в нём:

- все реакции катализируются соответствующими ферментами;
- присутствует два цикла, в которых участвуют все пять метаболитов, причём некоторые из них участвуют сразу в двух циклах;
- присутствуют две реакции с участием коферментов на основе NADP (в которых основная реакция сопровождается превращением  $\text{NADP}^+ \leftrightarrow \text{NADPH}$ );
- в ходе одного из циклов происходит формилирование субстрата, а в ходе другого один из метаболитов метилирует дезоксирибонуклеозид монофосфат **dN<sub>1</sub>MP**;
- метилирующий метаболит (обозначен на схеме ниже как «Метаболит II») образуется в ходе реакции:



**3.** Изобразите схему метаболизма фолиевой кислоты. Для этого:

- Нарисуйте все теоретически возможные варианты бициклических метаболических схем для пяти соединений, безотносительно метаболитов фолиевой кислоты, принимая все стадии обратимыми. Для этого используйте обозначения аналогично схеме:



- Запишите реакции с участием  $\text{NADP}^+/\text{NADPH}$ ;
- Запишите реакции формилирования и метилирования метаболитами фолиевой кислоты, обозначая акцептор как  $\text{R}'\text{-H}$ ;
- Изобразите структурные формулы  $\text{dN}_1\text{MP}$  и  $\text{dN}_2\text{MP}$ ;
- Распределите вещества **1–5** в зарисованную схему (вещества обозначайте цифрами), указывая над стрелками реагенты и продукты, сопутствующие их взаимному превращению.

Метотрексат является ингибитором оксидоредуктазы, субстратом которой является метаболит фолиевой кислоты, образующийся на стадии метилирования  $\text{dN}_1\text{MP}$ .

**4.** Как качественно изменятся скорости реакций метилирования и формилирования при использовании а) фторурацила, б) метотрексата? Ответ поясните.

### Задача 11-5

#### **Свет в помощь току**

Синтез аммиака из природных азотсодержащих веществ считается актуальной задачей современной «зелёной энергетики». Один из возможных способов – фотоэлектрохимическое восстановление молекулярного азота. Энергия света, поглощаемого катодом, позволяет уменьшить напряжение источника тока, необходимое для осуществления термодинамически невыгодной или очень медленной реакции, например получения аммиака из азота при комнатной температуре.

Для электролиза насыщенных водных растворов азота использовали фотокатод из полупроводникового материала **Z**, представляющего собой бинарное вещество. Фотокатод готовили методом электроосаждения на рабочем электроде. При электролизе 20 мМ водного раствора  $\text{CuSO}_4$  в присутствии сульфата натрия и 50 мМ *n*-бензохинона на электроде образовалась плёнка неорганического

вещества **X**, содержащего 56.20 % Cu и 7.09 % S. При выдерживании плёнки в 1 М растворе NaOH при комнатной температуре образовалось вещество **Y**, состоящее из трёх элементов, которое в результате обжига при 500 °С превратилось в вещество **Z**.

1. а) Установите формулы веществ **X**, **Y** и **Z** (для **X** приведите расчёт).

б) Напишите уравнения реакций образования **Y** и **Z**.

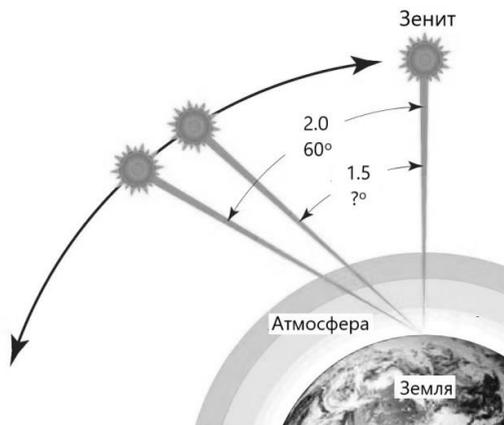
в) Объясните роль *n*-бензохинона в электроосаждении **X**, запишите уравнение соответствующей полуреакции.

2. Для фотоэлектролиза использовали фотокатод **Z** и платиновый анод. Электролизу при освещении подвергали насыщенный водный раствор  $N_2$  при  $pH = 13$ , при этом наблюдалось образование  $NH_3$ . Напишите уравнения катодной и анодной полуреакций и суммарное уравнение фотоэлектролиза. Какой(ие) ещё газ(ы) может(гут) образоваться на катоде? Подтвердите полуреакцией.

3. а) Константа Генри для азота в воде при температуре эксперимента равна  $8.8 \cdot 10^9$  Па. Рассчитайте молярную концентрацию азота в насыщенном водном растворе при давлении воздуха над раствором 1 атм.

б) Больше или меньше электродный потенциал восстановления азота в насыщенном растворе, чем стандартный потенциал? Насколько? Объясните и приведите расчёт. Примите, что остальные частицы находятся в стандартном состоянии.

4. В симуляторах солнечного излучения используют ксеноновую лампу и ставят световые фильтры, которые пропускают длины волн, соответствующие спектру солнечного излучения, падающего под определенным углом к поверхности.

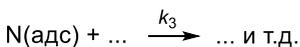


При каком угле падения (относительно вертикали) интенсивность света в 1.5 раза меньше максимальной, которая достигается, когда Солнце находится в зените?

5. а) Фотокатод все время электролиза облучали модельным солнечным светом (средняя длина волны 500 нм) мощностью 120 мВт, в результате образовалось 18.4 мкг аммиака. Эффективный квантовый выход составил 0.18 %. Сколько времени длился электролиз?

б) Фотоэлектролиз проводили при постоянном токе. Выход аммиака по току составил 20 %. Какова была сила тока в цепи?

6. Полуреакция восстановления начинается с диссоциативной адсорбции на поверхности электрода:



При каких условиях (соотношении констант скорости, скоростей и т. д.) суммарная реакция будет иметь первый порядок по концентрации азота в растворе? Аргументируйте с выкладками.

**Справочные данные:**

Закон Генри:  $P_i = K_{\Gamma} x_i$  ( $x_i$  – мольная доля газа в растворе,  $K_{\Gamma}$  – константа Генри)

Постоянная Фарадея:  $F = 96500$  Кл/моль

$$\text{Уравнение Нернста: } E = E^{\circ} + \frac{0.0591}{n} \lg \frac{c_{\text{окисл}}}{c_{\text{восст}}}$$

$$\text{Энергия моля квантов света с длиной волны } \lambda: E_{\text{м}} = \frac{hcN_{\text{A}}}{\lambda}$$

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}, c = 3.00 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

$$\text{Эффективный квантовый выход: } \varphi = \frac{N(\text{продукта}) \cdot \text{число принятых электронов}}{N(h\nu)}$$

$$\text{Выход по току: } \eta = \frac{N(\text{продукта}) \cdot \text{число принятых электронов}}{N(e)}$$