

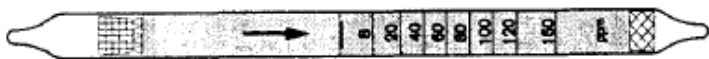
Задания второго теоретического тура

Неорганическая химия

Задача Н-1 (только для 9 класса)

«Дышите в трубочку...»

Удобным способом количественного определения загрязняющих веществ в составе воздуха является использование индикаторных трубок, заполненных реагентом, нанесённом на пористый носитель. При прокачке через трубку точно отмеренного объёма исследуемого воздуха с помощью специального устройства, по длине зоны изменения окраски (на трубку нанесена шкала) измеряют концентрацию (% по объёму) определяемого вещества.



Газы **A**, **B**, **C** и пары вещества **D** могут попадать в воздух в результате утечек на различных производствах, а также в ходе естественных процессов в живой и неживой природе. Так **A**, **B** и **C** выделяются в результате вулканической деятельности.

Вещество	A	B	C	D
ρ (г/л), 100 кПа, t°	0.913	2.09	1.11	1.50
Реагент (<i>р-ция 1-4</i>)	E + крахмал	F + крахмал + H_2O pH~7	G раств. соль	H + H_2SO_4
Переход окраски	белая → синяя	синяя → белая	белая → черная	оранжевая → зеленая

• Для веществ **A** и **B** в реакциях 1 и 2 есть одно общее вещество (крахмал не в счет), а для веществ **C** и **D** в реакциях 3 и 4 одинаков один из продуктов реакций, не содержащий металл.

• **E** и **H** бинарные, наличие **D** в организме человека - отягчающее обстоятельство в суде.

• Обработка черного продукта реакции **C** с растворимой солью **G** перекисью водорода приводит образованию бесцветной нерастворимой соли (*р-ция 5*).

При высокой загазованности, содержащиеся в воздухе примеси мешают точному определению **В**, к мешающим газам относится **С** и аммиак. Во избежание побочных реакций перед индикаторной зоной располагают трубку-поглотитель, содержащую CuSO_4 (*р-ции 6 – 7*). Разработана альтернативная методика определения **В**: H_2SO_4 + крахмал + растворимая соль **Ж** (*р-ция 8*). **Ж** образуется при взаимодействии с KOH вещества **Е** либо вещества **Ф** (*р-ции 9 – 10*).

1. Определите вещества **А – Ж**. Ответ обоснуйте. В качестве ответа заполните таблицу:

А	В	С	Д	Е	Ф	Г	Н	Ж

2. Запишите уравнения реакций **1 – 10**, а также уравнения реакций **С** и аммиака по отдельности (*р-ции 11 и 12*) с реагентом для определения **В** из таблицы, указывать номер реакции обязательно.

3. Какой из реагентов более чувствителен, то есть позволяет регистрировать меньшее содержание **В** в воздухе: **Ф** или **Ж**? Свой ответ поясните.

4. Шкала индикаторной трубки откалибрована при 20 °С. Измерение, сделанное при 35 °С показало 7.5 мг/м³ загрязнителя, сколько мг/м³ загрязнителя покажет трубка при охлаждении воздуха до 0 °С.

5. Определите температуру $t^\circ\text{C}$, при которой проводились измерения плотности газов **А – Д**.

Задача Н-2 (только для 9 класса)

Анионы *X1-X6* объединяют в общую группу, которую в 1925 году Лотар Биркенбах назвал «...»-анионы. Эти анионы имеют различный качественный и количественный состав, также различное строение. Они находят широкое применение в различных областях химии.

Для извлечения металла **А1** используют следующую методику: руду обрабатывают щелочным раствором крайне ядовитой натриевой соли **А2** (содержит *X1-анион*), через который барботируют кислород, получая раствор комплексной соли **А3** (*р-ция 1*). Последующим восстановлением полученной соли **А3** цинком получают чистый металл **А1** (*р-ция 2*).

Другой представитель «...»-анионов (*X2-анион*), входит в состав натриевой соли **A4**, которая используется как аналитический реагент на ионы Fe^{3+} , и может быть получена нагреванием **A2** с простым веществом **A5**.

Следующий представитель «...»-анионов (*X3-анион*), содержится в натриевой соли **A6**, которая является газообразующим компонентом во многих автомобильных системах безопасности (*р-ция 3*) и может быть получена реакцией вещества **A7** и газа **A8** с плотностью 1.964 г/л при н.у. при температуре ниже 200 °С (*р-ция 4*).

Малоизвестный «...»-анион (*X4-анион*) входит, в частности, в состав натриевой соли **A9** (выделяется из раствора в виде тетрагидрата), которая может быть получена в качестве единственного продукта взаимодействия эквимольных количеств веществ **A6** и **A10** в водном растворе (*р-ция 5*). Практически все производные *X4-аниона* чувствительны к нагреванию. Так, нагрев тетрагидрата **A9** приводит к образованию простого вещества **A11** (основной компонент воздуха), **A4**, **A5** и воды (*р-ция 6*).

«...»-анионы объединяет способность образовывать соединения $X-X$ с одинаковыми и различными *X*.

При взаимодействии разбавленного водного раствора соли **A9** с иодом протекает окислительно-восстановительная реакция с образованием осадка **A12** (*р-ция 7*). При температуре выше 40 °С **A12** взрывается.

Аналогичная реакция протекает при взаимодействии брома с солью свинца с анионом *X2* при низкой температуре, при этом образуется **A13**.

Раствор **A12** в хлороформе замораживают до –196 °С и конденсируют хлор в мольном отношении 1 : 1. При медленном размораживании и нагревании раствора до комнатной температуры образуется **A14** (*р-ция 8*).

Аналогично при взаимодействии **A13** и хлора получают **A15**.

При разложении **A14** образуются **A5**, **A11** и **A15**.

Дополнительная информация:

Из 1.5 г **A7** по *р-ции 4* можно получить не более 1.25 г **A6**, в ходе реакции выделяется газ с резким запахом;

Вещество **A10** представляет собой неполярную летучую жидкость при н.у. которая может быть получена взаимодействием основного компонента природного газа и **A5** при нагревании (**р-ция 9**).

Вопросы:

Определите вещества **A1 – A16**;

Запишите уравнения реакций **1 – 9**;

Укажите термин, предложенный Лотаром Биркенбахом.

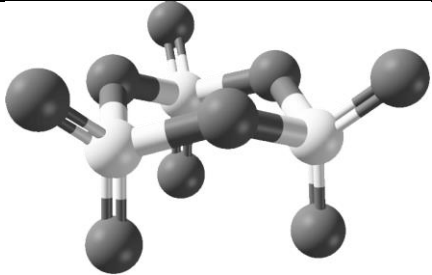
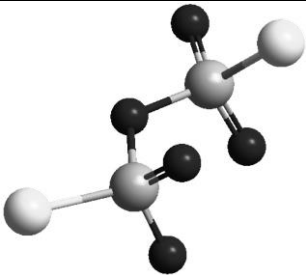
Задача Н-3 (только для 9 и 10 классов)

Всё новое – это хорошо забытое старое

Лает, но не кусает.

Вещества **A** и **B** нашли применение в атомной энергетике. Эти вещества практически идентичны по своим химическим свойствам, имеют низкое удельное сопротивление, которое возрастает с увеличением температуры. Кроме того, их плотности различаются в два раза. Продуктом промышленной переработки одного из природных минералов являются летучие бинарные вещества **C** и **D**, которые разделяют методом фракционной дистилляции. Далее из них синтезируют чистые **A** и **B**, соответственно.

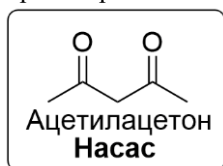
При обработке более тяжёлого вещества **D** с помощью реагента **E** образуются целевой продукт **F** и побочное соединение **G** (**р-ция 1**). Пространственное строение молекул **E** и **G** представлено в таблице ниже. Дополнительно известно, что молекула **E** на 11.70 % тяжелее **G**, а в их состав входят два элемента из одной группы Периодической системы.

E	G
	

При перекристаллизации **F** из раствора серной кислоты концентрации 6 моль/л образуется кристаллогидрат **H**, термическое разложение которого протекает в четыре стадии, ни одна из которых не является окислительно-восстановительной:

Температура, °С	Масса твёрдого остатка, %	Образующееся соединение
215	87.79	I (<i>р-ция 2</i>)
490	???	F (<i>р-ция 3</i>)
625	65.64	J (<i>р-ция 4</i>)
675	47.55	бинарное K (<i>р-ция 5</i>)

При обработке **D** с помощью метанольного раствора натриевой соли ацетилацетона (асасNa) образуется комплексное вещество **L** (*р-ция 6*), используемое в качестве катализатора для синтеза полибутилентерефталата. Схожее соединение **M**, образующееся при взаимодействии вещества **C** с безводной уксусной кислотой (*р-ция 7*), находит неожиданное применение в производстве дезодорантов.



Вопросы и задания:

1. Установите состав соединений **A – M**. Не забудьте подтвердить ваш ответ расчётом или логическими рассуждениями. Запишите формулы установленных вами веществ в виде таблицы, аналогичной представленной ниже:

A	B	C	D	E	F	G
H	I	J	K	L	M	

2. Напишите уравнения реакций **1 – 7**.
3. Заполните пропуск в таблице, соответствующий массе образующегося твёрдого остатка при образовании **F**.
4. Изобразите структурную формулу комплексного соединения **L**.

Задача Н-4 (только для 9 и 10 классов)

Один из элементов Римской империи.

- Гуси, гуси!
- Га-га-га!
- Есть хотите?
- Нет такого элемента.

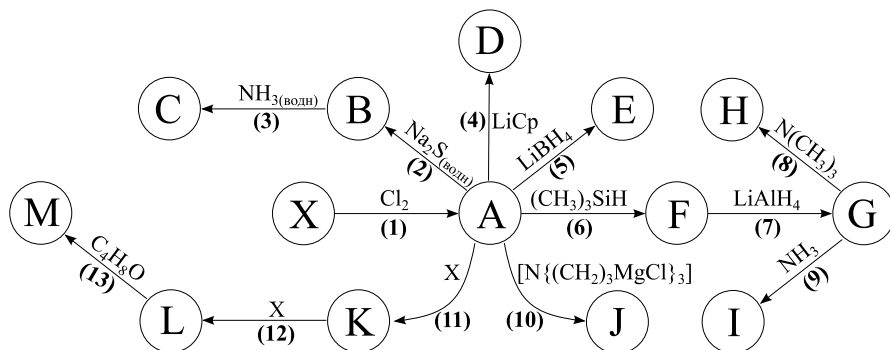
Металл **X** образует достаточно много разнообразных соединений при весьма скудном наборе возможных степеней окисления, из которых устойчива только одна. Хлорирование **X** приводит к образованию **A** (*р-ция 1*). При добавлении к **A** небольшого количества водного раствора сульфида натрия выпадает осадок **B** (*р-ция 2*), который растворяется при добавлении концентрированного раствора аммиака с образованием координационного соединения **C** (*р-ция 3*). Примечательно, что **X** – единственный металл из своей подгруппы, для которого в *реакции 3* происходит растворение.

Реакция **A** с цикlopentadiениллитием (LiC_5H_5) в диэтиловом эфире с образованием **D** является обычным обменным процессом (*р-ция 4*), но если вместо цикlopentadiениллития взять тетрагидридоборат лития при $-45\text{ }^\circ\text{C}$, то продукт **E** уже содержит два типа лигандов, один из которых бидентатный (*р-ция 5*).

При взаимодействии **A** с триметилсиланом ($(\text{CH}_3)_3\text{SiH}$) происходит замещение всех четырех терминальных атомов хлора с образованием вещества **F** (*р-ция 6*), а последующее добавление тетрагидридоалюмината лития приводит к полному замещению всех атомов хлора до образования **G** (*р-ция 7*). В свою очередь, **G** при $-95\text{ }^\circ\text{C}$ претерпевает симметричное расщепление под действием триметиламина ($\text{N}(\text{CH}_3)_3$), образуя **H** (*р-ция 8*), а при замене триметиламина на аммиак, расщепление уже протекает несимметрично до образования соли **I**, одновременно содержащей комплексный катион и комплексный анион (*р-ция 9*).

Соединение **J**, имеющее весьма интересное строение, можно получить путем взаимодействия **A** с 3,3',3"-нитрилотрис(пропилмагнийхлоридом) ($[\text{N}\{\text{CH}_2\}_3\text{MgCl}]_3$) (*р-ция 10*). Причем угол C-X-C составляет ровно 120° , а угол C-X-N уже несколько отклоняется от значения прямого угла – 89.2° .

Процессы сопропорционирования между **A** и **X** до образования **K** (*р-ция 11*), а также **K** и **X** до образования **L** (*р-ция 12*) выглядят достаточно просто, хотя сами степени окисления для **X** в соединениях **K** и **L** крайне нехарактерны. Нехарактерны настолько, что уже при добавлении к **L** растворителя, например, тетрагидрофурана (C_4H_8O), снова происходит диспропорционирование с образованием соединения **M**, содержащего связь **X-X** и два типа лигандов (*р-ция 13*).



Дополнительная информация:

массовая доля металла **X** в **H** составляет 52.88 %;

координационное число **X** в соединениях **A**, **C**, **F**, **G**, **H**, **I**, **J** равно 4, а в **E** оно уже равно 5;

соединения **A**, **F** и **G** обладают схожим строением.

Вопросы:

1. Определите металл **X**, а также вещества **A** – **M**.

Напишите уравнения *реакций 1 – 13*.

2. Изобразите структурные формулы соединений **E**, **F**, **J**, **M**.

3. Если в *реакции 2* вместо **A**, образованного металлом **X**, взять его ближайший тяжелый аналог по группе **Y**, то в отличие от **A**, хлорид металла **Y** в той же степени окисления образует другой по своей природе осадок. Чем это объясняется? Приведите уравнение реакции.

Задача Н-5 (только для 9 и 10 классов)

Много Паскалей не бывает!

В нормальных условиях металл **A** при взаимодействии с веществом **X** образует соединение **X1**. При гидролизе 25.00 мг **X1** выделяется газ **Y** и образуется раствор, на титрование которого уходит 21.43 мл 0.1 М раствора соляной кислоты. Массовая доля металла в **X1** составляет 60 %.

1. Определите металл **A**, а также соединения **X**, **X1**, **Y**. Ответ подтвердите расчётом.

Однако при взаимодействии металла **A** с **X** при повышенном давлении могут образовываться ещё три различных соединения: **X2**, **X3**, **X4**!

X2 получается количественно под давлением 73.6 ГПа при нагревании лазером смеси металла **A** и **X**. Ранее, **X2** был получен из взрывоопасного соединения **X5**, которое при небольшом нагревании способен разлагаться на простые вещества.

X3 в свою очередь получается при нагревании **X1** под давлением 10.5 ГПа.

Дополнительная информация:

Сумма массовых долей металла в **X1** и **X2** в 4.667 раз больше, массовой доли металла в **X3**;

Анион в составе **X2** изоэлектронен газу **Z**;

Суммарное число протонов в катионе и анионе как **X2**, так и **X3**, не превышает 30.

2. Определите состав соединений **X2**, **X3**, **X5**, **Z** и подтвердите расчётом, где это возможно.

X4 представляет особенный, можно сказать практический интерес, так как относится к классу высокоэнергетических соединений, в состав которых входит анион **C**. **X4** ранее получали только при давлениях выше 45 ГПа, однако при возвращении системы к стандартным условиям, он сохранял свою устойчивость, практически не разлагаясь. В связи с этим были выдвинуты разумные предположения, о том, что это вещество, как и ион **C** можно получить в стандартных условиях, или хотя бы попытаться стабилизировать. Однако пока ты думаешь, другие действуют. И на год раньше в другой группе уже было синтезировано и выделено в чистом виде производное **X6**. Именно **X6** стало начальным соединением для синтеза многих других производных аниона **C**.

Так при растворении 50.00 мг вещества **X6** в смеси воды и метанола и последующим добавлением нитрата магния происходит образование 75.04 мг белого осадка соли **X7** с выходом 85 %. В дальнейшем полученную соль растворяют в метаноле и прикапывают нитрат серебра. Количественно выпадает 77.66 мг белых кристаллов бинарного вещества **X8**. Именно из **X8** напрямую впервые получили соединение **X4**, в стандартных условиях. Если же газ **Y** пропускать через раствор над осадком **X8**, то он в свою очередь образует комплексное соединение **X9** ($\omega(\text{Ag}) = 57.91\%$), причём катион содержит только один атом металла.

Если к остатку раствора после первого фильтрования добавить крепкую щёлочь и прокипятить, то будет происходить выделение 7.664 мл газа **Y** (*при н.у.*). Если же к полученному раствору добавить нитрат серебра, то также произойдёт выпадение 12.28 мг белого осадка.

Дополнительная информация:

Анион **C** содержит 36 электронов и имеет циклическое строение;

В состав соединений **X7-X9** не входят другие анионы, кроме аниона **C**;

X6 состоит только из заряженных частиц, но не содержит атомов металлов.

3. Определите состав соединений **X4**, **X6 – X9** и подтвердите, где это возможно расчётом. Для соединения **X9** – отразите координационную сферу катиона и аниона.

4. Изобразите структурную формулу аниона **C**. Приведите только одну резонансную структуру.

Известный изоэлектронный аниону **C** анион **D** образован двумя элементами. Одним из самых известных является комплекс **E** с массовой долей металла 30.11 %. Достаточно интересным стал тот факт, что **E** и его аналог **F** с анионом **C**, сильно отличаются типом координации металла и лиганда, что было подтверждено квантово-химическими расчётами.

5. Изобразите строение комплексов **E** и **F**, если известно, что в **F** при координации не образуется новых циклов.

6. Укажите координационные числа металла в комплексах **E** и **F**.

Необычным является также наличие у **F** особого изомера **F'**, который пока удалось наблюдать лишь при 40 К в матрице вещества **X**. Интерес к **F'** в первую очередь обусловлен с фундаментальной точки зрения именно благодаря его особой схожести, с известной светло-жёлтой достаточно ядовитой жидкости **G**, которая в своё время оказала влияние на развитие координационной химии в целом.

7. Определите вещества **F'**, **G**, если известно, что оба вещества обладают одной осью симметрии 3-го порядка и тремя осями симметрии 2-го порядка.

Задача Н-6

Коксовые газы. Возвращение

Магнитогорский металлургический комбинат (ММК) – один из крупнейших заводов России, являющийся важным звеном в отечественной металлургической и химической промышленности. На ММК химические процессы играют важнейшую роль: от коксохимического производства и высокотемпературных реакций в доменных печах до легирования сталей, переработки шлаков и очистки промышленных газов. Коксохимическое производство – одно из ключевых для металлургической промышленности, так как переработанный в кокс уголь является основным топливом и восстановителем в доменном процессе. Коксовый газ, образующийся в процессе получения кокса, в настоящее время рассматривается как альтернативный источник сырья для химического синтеза или как топливо для выработки тепловой энергии. К сожалению, прямое использование коксового газа затруднительно наличием в его составе токсичного сероводорода. В настоящее время известно большое количество методов удаления сероводорода из коксового газа, некоторые из которых будут рассмотрены в настоящей задаче.

Этаноламиновая очистка

Сущность метода заключается в том, что коксовый газ, подлежащий очистке от сероводорода и углекислого газа, промывается 15 %-ным водным раствором этаноламина ($\rho_{15\%} = 1.08 \text{ г/см}^3$). В промышленности для абсорбции кислых компонентов коксового газа часто используют колонны с растворами этаноламина объемом до 300 м^3 для кислого газа объемом 50000 м^3

($p = 2$ атм, 298K). За время контакта газа с раствором этаноламина успевают установиться кислотно-основные равновесия, после чего кислый коксовый газ, содержащий 120 ppm H_2S и 100 ppm CO_2 и поступает на последующие стадии очистки, а “обогащенный раствор” поступает в регенерационную колонну, где происходит его очистка от поглощенного сероводорода.

1. Рассчитайте значение pH 15 %-го водного раствора этаноламина (2-аминоэтанола);
2. Рассчитайте значение pH “обогащенного” раствора;
3. Рассчитайте эффективность (%) этаноламиновой очистки коксового газа от H_2S ;
4. Определите содержание (%) H_2S и CO_2 в коксовом газе, поступающем в колонну этаноламиновой очистки.

Физическая сорбция

Если остаточная концентрация сероводорода в кислом коксовом газе еще слишком высока, в зависимости от требований к качеству газа, он может быть подвергнут дополнительной очистке с помощью адсорбции на активированном угле или цеолитах. Ниже приведены данные по адсорбции сероводорода из кислого коксового газа на цеолитовом сорбенте при комнатной температуре, подчиняющиеся Ленгмюровской адсорбции:

$$a = a_{max} \frac{Kp}{Kp + 1},$$

где K – константа адсорбционного равновесия, a_{max} – максимальная адсорбция, которая имеет место при очень высоком давлении.

$p(H_2S)$, мм.рт.ст.	2	5	7	12
$a(H_2S)$, г/100 г сорбента	6.2	9.4	10.5	11.8

5. При повышении температуры будет наблюдаться улучшение или ухудшение сорбционных характеристик материалов для очистки кислого коксового газа? Ответ объясните.
6. Рассчитайте максимальную массу сероводорода (кг), способного адсорбироваться на 50 кг цеолитового сорбента.

На вход в адсорбер со скоростью $25 \text{ м}^3/\text{мин}$ подается кислый коксовый газ под давлением 5 МПа с содержанием сероводорода 120 ppm . Температура в адсорбере $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

7. Сколько кг цеолита в час необходимо подавать в адсорбер для того, чтобы добиться содержания сероводорода 10 ppm в очищенном газе?

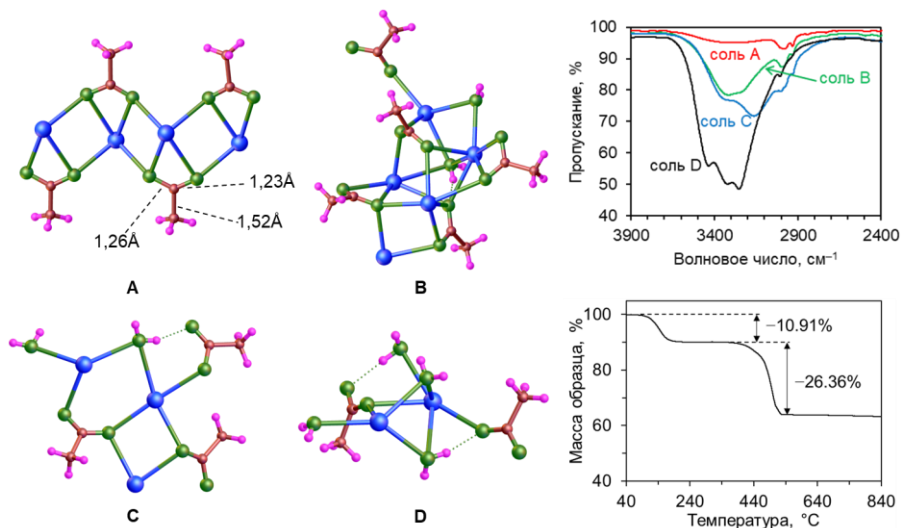
Справочные материалы:

	K_f , моль/ $(\text{дм}^3 \cdot \text{атм})$	pK_1	pK_2
H_2S	0.1	7.04	12.92
CO_2	0.034	6.35	10.33
RNH_3^+		9.5	

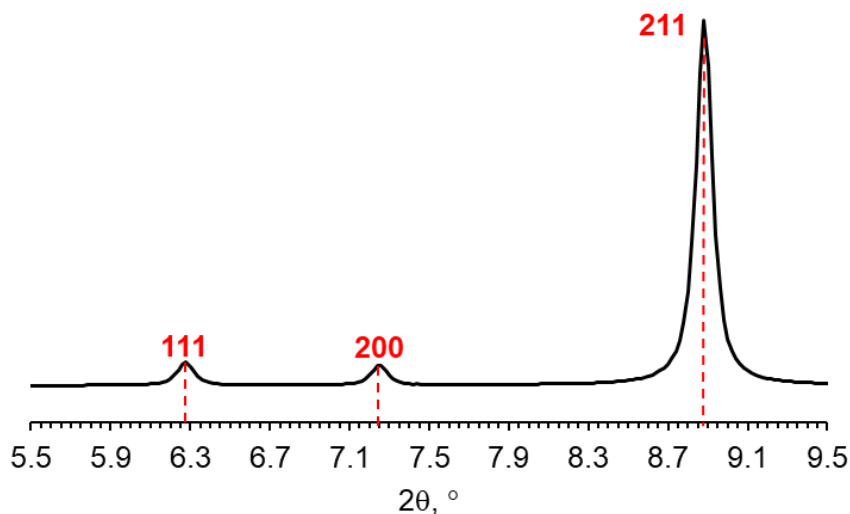
Задача Н-7

Соль **А** является распространенной пищевой добавкой, регулятором кислотности, антиоблединителем в авиации, компонентом некоторых огнетушителей, а также всегда присутствует в таблицах растворимости. Интересно, что коммерчески доступной под названием «соль **А**» зачастую оказывается соль **С**, из которой соль **А** может быть получена при небольшом нагревании ($\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$) в вакууме. При стоянии на воздухе при $25 \text{ }^\circ\text{C}$ соль **А** переходит в соль **В**, а из нее в **С**. Соль **Д** может быть получена только при перекристаллизации **А**, **В** или **С** при $-18 \text{ }^\circ\text{C}$. Состав **В** и **С** и структуры всех солей удалось установить только в 2024 г.

На рисунке показаны фрагменты кристаллических структур солей, указаны средние длины связей в анионе, а также изображены фрагменты ИК спектров твердых солей **А–Д** и график потери массы при прокаливании одной из солей.



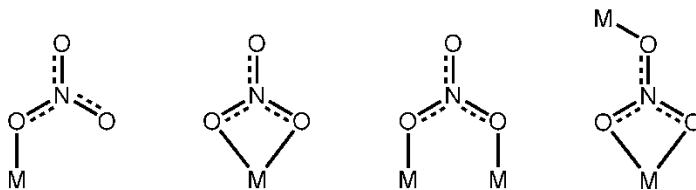
Чтобы идентифицировать содержимое имеющейся в лаборатории банки с надписью «соль А», извлекли образец и подвергли его рентгеновскому исследованию, установив, что сингония кубическая, $Z = 120$, $\rho = 1.45 \text{ г/см}^3$. Индцирование рентгенограммы порошка этой соли дало индексы Миллера некоторых рефлексов (тройки чисел на рисунке), которые можно использовать для определения параметра ячейки a .



Задание:

Установите качественный и количественный состав солей **A–D**. Ответ подтвердите расчетом.

Нарисуйте схематично все типы координации, которые дает анион в приведенных на рисунке фрагментах структур солей **A–D**. Для примера ниже показаны некоторые типы координации нитрат-аниона к металлам.



Проиллюстрируйте второй процесс потери массы соли (–26.36 %) уравнением химической реакции (подтвердите расчетом), учитывая, что газообразный продукт вызывает выпадение желтого осадка при пропускании через раствор иода в щелочи (для этой реакции тоже приведите уравнение). Что будет происходить с образцом при дальнейшем нагревании (выше 900 °C)? Напишите уравнение реакции.

В приведенном фрагменте ИК спектров солей в наибольшей степени проявляются различия между ними. Чему соответствуют полосы поглощения при 3100–3500 см^{–1}? Почему в ИК спектре соли **A** присутствует слабая полоса в этой области?

Определите значение параметра ячейки *a* с точностью до 0.1 Å. Какая соль была в банке – **A**, **B**, **C** или **D**? Ответ подтвердите расчетом молекулярной массы.

Справочная информация:

h, k, l – индексы Миллера плоскостей в кристалле, например для дифракционного пика 531 *h* = 5, *k* = 3, *l* = 1;

d_{hkl} – межплоскостные расстояния в кристалле;

a – параметр элементарной кубической ячейки;

связь *d_{hkl}* с параметром *a* дается уравнением: $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$, где $d_{hkl} = \frac{1.54}{2 \cdot \sin \theta}$ Å.

Задача Н-8

Бинарное соединение **X**, проявляющее кислотные свойства, впервые получено Курциусом в конце 19 века и представляет из себя бесцветную жидкость, кипящую при 37 °С. Спустя более ста лет, в 2022 году, коллектив учёных из Германии и США исследовал возможность генерации соединения **Y** (**X** с замещением одного элемента на ближайший аналог по группе). С этой целью два структурных изомера **A**₁ и **A**₂ были подвергнуты атаке быстрыми электронами при 5 К, в результате чего были детектированы соответственно два изомера **Y**₁ и **Y**₂.

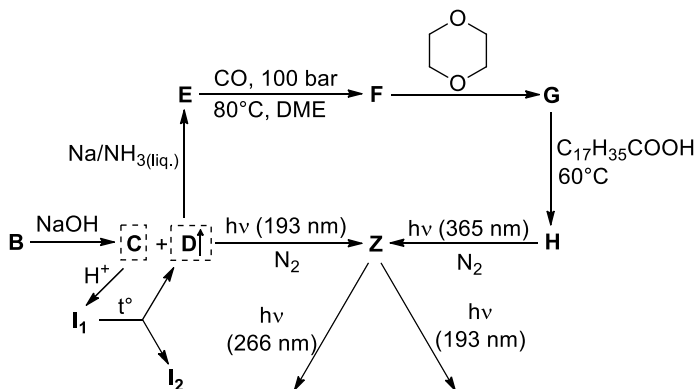
1. Определите формулы **X**, **Y** и **A**. Известно, что при образовании молекулы **Y** из молекулы **A** потеря массы составляет 2.10 %.

2. Приведите структурные формулы двух изомеров **Y**, а также трех возможных изомеров **A** (учитывайте пространственную изомерию).

В том же году группой учёных из Китая была описана генерация и свойства соединения **Z** - еще одного аналога **X**, но с замещением только одного атома на более тяжёлый.

В качестве исходного соединения для генерации **Z** в лабораторных условиях может служить (1) газ **D**, получаемый в промышленности из простого вещества **B**, либо (2) крайне нестабильное соединение **H**, получение которого, впрочем, тоже начинается с **D**. При взаимодействии с натрием в жидком аммиаке газ **D** дает солеобразное соединение **E**, которое подвергают длительному нагреванию в диметоксиэтаноле под большим давлением угарного газа. Если фильтрат, содержащий соединение **F**, частично упарить и разбавить диоксаном, можно получить похожее на **F** по составу соединение **G**. Далее его нагревают до 60 °С в присутствии стеариновой кислоты, и отгоняют в вакууме **H**, который затем собирают в ловушку при -196 °С.

Для генерации **Z** соединения **D** или **H** облучают УФ-светом. В свою очередь, **Z** при облучении способно гомолитически распадаться на две частицы, но путь распада зависит от используемой длины волны.



3. Определите вещества **B-I** и **Z**, напишите уравнения всех реакций, представленных на схеме (всего – 11). Дополнительная информация:

I₁ и **I₂** – кислоты, в молекулах которых есть такая же связь как и в **D**;

Формула соединения **E** записывается так же, как формула **Z**, но с другими элементами;

В соединении **F** катион натрия имеет координационное число 6, а единственный побочный продукт в реакции его получения – легкий горючий газ **J**, получающийся в эквивалентном натрию количестве;

Массовая доля натрия в соединениях **F** и **G** равна 8.77 % и 7.61 % соответственно.

4. Изобразите строение соединения **F**.

5. Почему **H** необходимо собирать в ловушку при -196 °C сразу после получения? Предположите, что с ним произойдет при более высокой температуре, проиллюстрируйте свой ответ схемами или уравнениями реакций.

Задача Н-9

Thinking Space

Бинарная частица **X**, состоящая из элементов малых периодов (один из них – **T**), обнаруживается в межзвёздном пространстве. На Земле же ее образование возможно лишь в аргонной матрице при низких температурах ввиду склонности к олигомеризации с образованием в основном тримера (**p-ция 1**) и полимера (**p-ция 2**).

Известно не так много способов генерации молекулы **X**. Одними из них являются получение органических соединений **Y**, **Z** и их последующее разложение.

Исходными соединениями для синтеза **Y** являются вещества **A** и **B**. **A** образуется в качестве единственного продукта при реакции магния с трициклическим и содержащим двойные связи углеводородом **C** (дающий в масс-спектре сигнал с $m/z = 178$) в растворе распространённого органического растворителя **D** ($M(D) < 100$ г/моль), который также входит в координационную сферу комплекса. **A** ($\omega(D) = 51.65\%$) является источником дианиона **C**. Молекулярное соединение **B** получают взаимодействием одного эквивалента хлорида **T** с двумя эквивалентами диметиламина (*p-ция 3*), HCl при этом не выделяется.

Y образуется в ходе следующей последовательности реакций:

- 1) **A** и **B** реагируют в соотношении 1:1 (*p-ция 4*);
- 2) Полученный продукт обрабатывают соляной кислотой (*p-ция 5*);
- 3) Проводят взаимодействие с **E**, являющейся натриевой солью.

В результате последней реакции образуется **Y** ($\omega(C) = 66.93\%$), которое уже при комнатной температуре разлагается. При этом продуктами, помимо **X**, являются **C** и газ **F**. **F** также выделяется при разложении **E**.

Z ($\omega(C) = 39.80\%$, $\omega(H) = 2.23\%$) можно получить по той же последовательности реакций, что и **Y**, но исходным соединением вместо **A** является другое органическое вещество – **H**. При нагревании **Z** до $85\text{ }^{\circ}\text{C}$, образуются 4 продукта: **X**, органическое **I** и изoeлектронные **F** и **G**. Если разложение **Z** проводить при $65\text{ }^{\circ}\text{C}$, то выделяются только два вещества: **J** и **F**.

Дополнительная информация:

Y не содержит магния и хлора;

Z и **J** содержат 2 и 4 типов атомов водорода, соответственно;

C содержит три оси симметрии второго порядка.

1. Определите все неизвестные вещества. Для органических соединений приведите структурные формулы.
2. Запишите уравнения *реакций 1-5*. В *реакциях 2-3* укажите структурные формулы продуктов.

3. Почему для получения **Y** нельзя в качестве исходного реагента использовать хлорид **T** вместо **B**?

При разложении **Z** при 10 К под действием света реакция идёт по другому пути. В этих условиях могут образовываться как 3, так и 2 продукта из-за существования равновесия между **X** и другим продуктом данной реакции.

4. Запишите уравнения двух возможных реакций с изображением структурных формул веществ.

Взаимодействием хлорида **T** и соли **E** (*р-ция 6*), а также реакцией другого хлорида **T** с ионным соединением натрия (*р-ция 7*), получают соединение того же качественного состава, что и **X**, но обладающее лучшей стабильностью. В *реакции 6* выделяется **F**, а в *реакции 7* выделяется H_2 , причем из одного моль хлоридов **T** выделяется примерно в 6.7 раз больше **F**, чем H_2 . Гидролиз его проходит с образованием раствора двух солей (*р-ция 8*).

Ещё одно соединение **P** с тем же качественным составом, что и **X**, является производным от тримера **X** и содержит ось симметрии третьего порядка. Оно является относительно стабильным, однако неаккуратная работа с ним приведёт к взрыву.

5. Запишите уравнения *реакций 6 – 8*. Изобразите структурную формулу **P**.

Физическая химия

Задача ФХ-1 (только для 9 и 10 классов)

X – вода

Взболтать, но не смешивать

(с) Джеймс Бонд

«Коэффициент распределения X – вода» P – важная термодинамическая характеристика органических соединений, определяемая как константа равновесия процесса:

$$A_{\text{водн.}} \rightleftharpoons A_X$$
$$P = \frac{[A_X]}{[A_{\text{водн.}}]}$$

Это величина характеризует сродство вещества A к органической фазе по сравнению с водной фазой. X – монофункциональное органическое соединение неразветвлённого строения, содержащее 12.29 % кислорода по массе, которое служит моделью липофильных оболочек живых клеток, поэтому величина P используется для оценки способности лекарственных соединений и других биологически активных веществ проникать сквозь клеточные мембраны.

1. Установите формулу и приведите название X , если известно, что это вещество способно вступать в реакцию с натрием.

2. Какие значения P ($\gg 1$, $= 1 \ll 1$ или ≈ 1) вы ожидаете для: а) мочевины, б) бензола, в) этанола, г) циклогексана?

Одним из самых простых способов измерения P является «метод встряхивания», когда исследуемое вещество встряхивают в колбе со смесью X и воды, а затем анализируют содержание вещества в каждой фазе хроматографически, спектрофотометрически или титриметрически.

При изучении этим методом пропаналя смешали 1.00 мл этого вещества ($\rho = 0.810 \text{ г/см}^3$), 50.00 мл воды и 40.00 мл X и встряхивали до установления равновесия. На титрование 10.00 мл аликвоты водной фазы было затрачено 27.2 мл 0.01 М подкисленного раствора перманганата калия. Продуктом

окисления пропаналя является пропионовая кислота.

3. Установите значение коэффициента распределения P для пропаналя. Какой объём будет затрачен на титрование следующей аликвоты объёмом 10.00 мл, отобранной из оставшейся водной фазы?

При изучении этим способом n -бутаналя было обнаружено, что его количество в органической фазе в 129 раз превышает содержание в водной фазе, если объём органической в 17 раз превышает объём водной фазы.

4. Чему равен коэффициент распределения P для n -бутаналя?

Для кислых и основных органических соединений измерение P осложняется способностью веществ вступать в кислотно-основные равновесия в водном растворе. В этом случае кажущийся коэффициент распределения P^* , равный отношению общих концентраций вещества в двух фазах, будет зависеть от величины pH водного раствора. Кажущиеся коэффициенты распределения пропионовой кислоты были измерены при трёх постоянных значениях pH .

pH водной фазы	4.00	5.00	6.00
P^*	1.88	0.91	?

5. Рассчитайте истинные значения коэффициента распределения P пропионовой кислоты, её константу кислотности в водном растворе и кажущийся коэффициент распределения при величине $pH = 6.00$.

Величина коэффициента распределения P известна и для самого вещества $X - 1175$, и для воды $- 0.0417$.

6. Установите молярную концентрацию X в насыщенном водном растворе этого соединения и молярную концентрацию воды в насыщенном водой X . Считайте, что плотности растворов незначительно отличаются от плотности чистых растворителей ($\rho(X) = 0.824 \text{ г/см}^3$).

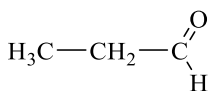
Величина десятичного логарифма коэффициента $\lg P$ может быть связана с групповым составом соединения, то есть с количеством фрагментов CH_3 , CH_2 , CH и различных функциональных групп. Такая взаимосвязь позволяет оценивать величины P новых соединений по уже известным значениям коэффициентов распределения ранее изученных молекул.

7. Оцените величины P для n -бутанола и n -бутановой кислоты.

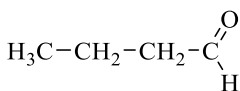
Другой путь определить P , не измеряя его, – использование термодинамических циклов. Так, например, величина P может быть вычислена на основании данных по давлению паров растворённого вещества над его водным раствором и раствором в **X**.

8. Изобразите термодинамический цикл, иллюстрирующий возможность вычисления P на основе данных по давлению растворённого вещества над растворами в воде и в веществе **X**. Рассчитайте величину P для ацетона, если давление его пара над 0.1 М водным раствором при 25 °С составляет 440 Па, а давление пара над 0.01 М раствором в **X** при этой же температуре равно 25.3 Па.

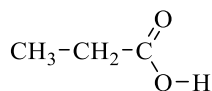
Справочная информация (для 9 класса):



пропаналь



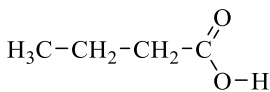
н-бутаналь



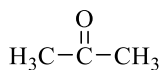
пропионовая
кислота



н-бутанол



н-бутановая кислота

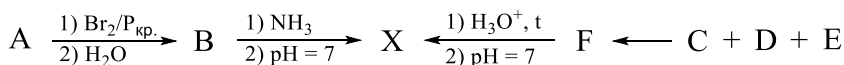


ацетон

Задача ФХ-2

Тринадцать атомов

Хорошо растворимое в воде органическое соединение **X** является важной структурной единицей живого. 10 % водный раствор **X** замерзает при температуре –2.32 °С. Возможные пути синтеза **X** приведены ниже:



При этом известно, что соль **E** является побочным неорганическим продуктом стадии превращения **B** в **X**, а **C** и **D** – газообразная при 30 °С и 1 атм смесь реагентов плотностью 1.427 г/л.

1. Установите формулу **X** и назовите класс соединений, к которому относится это вещество. Приведите формулы соединений **A–F**.

0.1 М водный раствор **X** имеет практически нейтральную реакцию среды (рН = 6.11). Добавлением к **X** эквимольного количества гидроксида натрия

можно получить вещество **Y**, 0.1 М раствор которого имеет $pH = 11.43$, а добавлением эквимольного количества соляной кислоты – вещество **Z**.

2. Установите формулы веществ **Y** и **Z**. Запишите уравнения основных протолитических равновесий в растворах **X**, **Y** и **Z** и рассчитайте константы этих равновесий.

3. Какое значение pH будет иметь 0.1 М раствор **Z**?

Обе приведённые выше методики синтеза позволяют получить **X** в виде смеси энантиомеров **X** и **X***.

4. Изобразите структуры энантиомеров **X**. Какой из энантиомеров чаще встречается в природе?

В водных растворах **X** медленно подвергается рацемизации, причём процесс заметно ускоряется в сильноокислых ($pH < 0$) и щелочных ($pH > 9$) средах и при повышении температуры. Для **X** рацемизация была подробно изучена при температуре 142 °С. Было обнаружено, что в сильноокислых средах оптически чистый **X** превращается в смесь с энантиомерным избытком 50 % за 580 минут, а в щелочных средах константа скорости рацемизации в 5 раз ниже.

5. Установите константы скорости рацемизации **X** в кислых и щелочных средах при 142 °С. Смесь с каким энантиомерным избытком может быть получена из оптически чистого **X** за то же время, если реакцию проводить в щелочной среде? Описанные выше исследования проводились при температуре, значительно превышающей нормальную температуру кипения воды.

6. Оцените, какое минимальное давление должно быть в автоклаве, чтобы описанную реакцию можно было изучать при 142 °С. Известно, что координаты тройной точки для воды составляют 612 Па и 0 °С.

Дополнительная информация:

Уравнение, связывающее понижение температуры замерзания раствора с моляльной концентрацией примесей, имеет вид: $\Delta T = i \cdot C_m \cdot K$, где i – число частиц, образующееся при диссоциации 1 моль примеси, C_m – моляльная концентрация вещества, K – криоскопическая константа растворителя. Криоскопическая константа воды $1.86 \text{ кг К моль}^{-1}$.

Кинетическое уравнение для обратимых реакций первого порядка:

$$\ln\left(\frac{x_{\infty}}{x_{\infty} - x}\right) = (k_1 + k_{-1})t, \text{ где } x_{\infty} \text{ и } x - \text{доля вещества, прореагировавшего}$$

к концу реакции и в момент времени t , k_1 и k_{-1} – константы скорости прямой и обратной реакций.

Энантиомерный избыток – характеристика смеси энантиомеров, рассчитываемая

по формуле: $e.e.(%) = 100 \cdot \frac{\chi_R - \chi_S}{\chi_R + \chi_S}$, где χ – мольная доля соответствующего

энантиомера.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

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

Зависимость давления пара над жидкостью от температуры описывается уравнением Клаузиуса–Клапейрона:

$$\ln(p) = -\Delta_{\text{исп}}H^\circ/RT + \text{const}, \text{ где } \Delta_{\text{исп}}H - \text{энтальпия испарения.}$$

Задача ФХ-3

Пути повышения биодоступности лекарств

Одной из важнейших характеристик лекарств является растворимость, определяющая возможность раствориться в крови и попасть в нужные ткани и органы. При изучении растворимости учёные не всегда придерживаются единой системы размерностей. В разных работах можно найти растворимости, выраженные в виде массовой доли (%), мольной доли (%), в моль л^{-1} или в мг вещества на мл растворителя.

Растворимость лекарственного препарата карбамазепина в некотором растворителе, выраженная четырьмя вышеуказанными способами, составляет 0.0466, 0.3600, 1.401 и 11.17 (величины даны в случайном порядке и без указания размерностей).

1. Соотнесите численные значения растворимости с типами растворимости. Установите молярную массу карбамазепина, а также молярную массу, плотность и формулу растворителя, учитывая, что он может быть получен восстановлением

другого широко используемого растворителя. Плотность раствора считайте равной плотности растворителя.

Биодоступность лекарств можно повышать путём улучшения растворимости. Один из простейших способов сделать это – использование метастабильных полиморфов. За счёт иной кристаллической упаковки метастабильные полиморфы менее устойчивы и легче переходят в раствор. Например, широко известна история с препаратом ритонавиром, для которого такой эффект был обнаружен случайно уже после выпуска лекарства. Оказалось, что полиморф **I** (растворимость 240 г л^{-1} в водно-этанольном растворе при 5°C) постепенно переходит в полиморф **II**, характеризующийся существенно меньшей растворимостью и биодоступностью, что привело к отзыву препарата с рынка. Сами полиморфы имеют одинаковые температуры плавления (122°C), но различные энтальпии плавления: $56.4 \text{ кДж моль}^{-1}$ для формы **I** и $63.3 \text{ кДж моль}^{-1}$ для формы **II**.

2. Запишите термодинамический цикл, позволяющий оценить растворимость полиморфа **II** на основе растворимости полиморфа **I**, и рассчитайте растворимость полиморфа **II** в водно-этанольном растворе при 5°C .

Измельчение кристаллов также приводит к повышению растворимости, при этом не только с позиций кинетики, но и с позиций термодинамики, так как уменьшение размеров кристалла приводит к росту поверхностной энергии. Для сферических частиц эта зависимость растворимости от радиуса описывается следующим уравнением:

$$C_r = C_\infty \cdot e^{\frac{2\sigma V_m}{RT r}},$$

где C_r и C_∞ – растворимости частиц радиусом r и объёмной фазы соответственно, σ – поверхностное натяжение на границе кристалл-раствор, V_m – мольный объём кристаллической фазы, r – радиус частицы.

3. Каким должен быть размер сферических частиц антибиотика эритромицина ($\text{C}_{37}\text{H}_{67}\text{NO}_{13}$), плотность которого $\rho = 1.226 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$, чтобы его растворимость при 30°C повысилась в 1.5 раза, если поверхностное натяжение на границе кристалл-раствор составляет $2.0 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$? Сколько молекул будет содержать

такая частица? Возможно ли за счёт уменьшения размера частиц повысить растворимость эритромицина в 5 раз? Ответ подтвердите расчётом.

Ещё один способ повышения растворимости – использование аморфных лекарственных препаратов, то есть метастабильных жидкостей ниже температуры плавления. Для некоторых лекарств перевод в аморфную форму позволяет увеличивать растворимость в 50 раз. Однако аморфизированные лекарственные средства постепенно кристаллизуются, что приводит к падению растворимости в ходе их хранения.

Для противогрибкового препарата гризеофульвина было установлено, что кинетика превращения аморфного вещества в кристалл описывается следующим уравнением:

$$\alpha = 1 - e^{-kt^2},$$

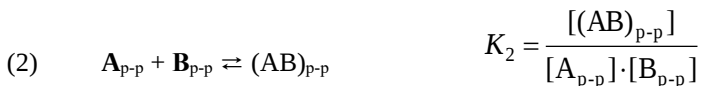
где α – доля превратившегося в кристалл вещества, k – константа скорости, t – время, а температурная зависимость константы скорости описывается уравнением Аррениуса с энергией активации $30 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Известно, что превращение аморфного вещества в кристалл наполовину при 60°C занимает 35 дней.

4. Рассчитайте, через какое время превращение аморфного гризеофульвина в кристалл пройдёт наполовину при 25°C . Оцените срок хранения лекарства без стабилизирующих добавок при 0°C при условии, что доля кристаллической фазы в нём не должна превышать 10 %.

Добавление вспомогательных компонентов, образующих с лекарственным соединением комплекс, также позволяет повышать растворимость лекарств. В отсутствие вспомогательного компонента реализуется гетерогенное равновесие:



а в присутствии вспомогательного компонента **В** дополнительно происходит связывание **А** в комплекс:



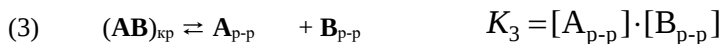
В этом случае общая концентрация лекарства (и в свободной, и в закомплексованной форме) линейно зависит от общей концентрации вспомогательного компонента. Так, для лекарства сульфатазола (**A**) растворимость в воде зависит от концентрации кофеина (**B**) следующим образом:

$$[A_{p-p}]_{\text{общ.}} = 0.00225 + 0.0230 \cdot [B_{p-p}]_{\text{общ.}}$$

5. Выведите уравнение, объясняющее эту линейную зависимость, и определите значения констант K_1 и K_2 .

Иногда молекулярные соединения образуют комплексы в твёрдом виде, которые называются сокристаллами, что тоже приводит к повышению растворимости.

Гетерогенное равновесие сокристалл-раствор описывается уравнением:



Помимо этого, **A** и **B** образуют комплекс в растворе по реакции 2. При определённых допущениях общая растворимость лекарства (и в свободной, и в закомплексованной форме), находящегося в равновесии с твёрдым сокристаллом, линейно зависит от обратной общей концентрации вспомогательного компонента. Так, для системы карбамазепин (**A**) – никотинамид (**B**) в этаноле при 25 °С была получена зависимость вида:

$$[A_{p-p}]_{\text{общ.}} = 0.011 + 0.0073/[B_{p-p}]_{\text{общ.}}$$

6. Сформулируйте условия, при которых реализуется приведённая линейная зависимость, и рассчитайте величины K_2 и K_3 для описанной системы.

Дополнительная информация

Уравнение Аррениуса: $k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$

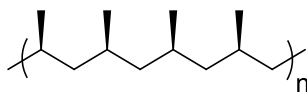
Органическая химия

Задача ОХ-1 (только для 9 и 10 классов)

Задача на специальный приз от компании СИБУР

СИБУР – ведущая национальная нефтехимическая компания, бесспорный лидер России в производстве полимеров. К основным направлениям деятельности компании относятся нефте- и газопереработка (фракционирование широкой фракции легких углеводородов, переработка попутного нефтяного газа), производство полиолефинов (полиэтилена, полипропилена), пластмасс, эластомеров и некоторых низкомолекулярных органических продуктов. Продукция СИБУРа используется в производстве потребительских товаров и автомобилей, пищевой промышленности, строительстве, энергетике, фармацевтике, а также в химической промышленности и других отраслях по всему миру.

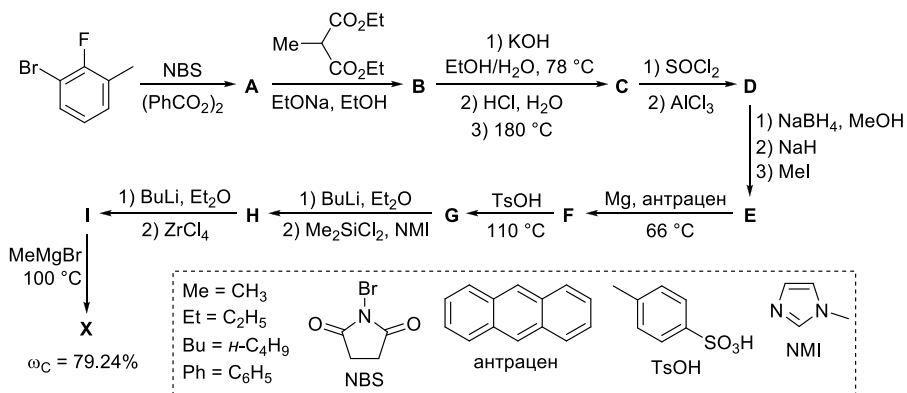
Важно, что СИБУР имеет не только производственные предприятия, но и сеть исследовательских инновационных центров. Одним из важных направлений, развиваемых в научно-исследовательском центре СИБУРа, является разработка процесса производства изотактического полипропилена. В промышленном производстве для этого используются гетерогенные катализаторы Циглера-Натта на основе хлоридов титана и алюминийорганических соединений. В перспективе их могут заменить гомогенные катализаторы, которые позволяют с большей точностью контролировать свойства получаемого полимера.



изотактический полипропилен

Первым примером эффективных гомогенных катализаторов полимеризации послужили металлоценовые комплексы металлов 4 группы Периодической системы, активируемые метилалюмоксаном $(\text{Al}(\text{CH}_3)\text{O})_n$. Простейшие металлоцены, например, Cp_2ZrCl_2 (Cp – цикlopentadiенил), проводят процесс полимеризации пропилена нестереоселективно, давая атактический полипропилен. При относительно невысоких температурах высокую стереоселективность получения изотактического полипропилена показывают C_2 -

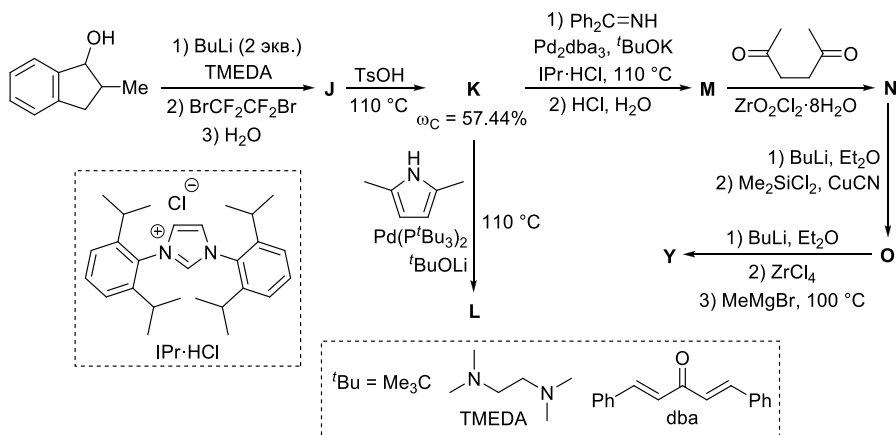
симметричные *анса*-металлоцены (т.е. имеющие ось симметрии второго порядка металлоцены, в которых цикlopентадиенильные лиганды ковалентно соединены мостиковой группой). Однако при температурах от 100 °C и выше (которые по ряду причин предпочтительны для полимеризации пропилена) активность и стереоселективность классических катализаторов такого типа существенно снижается. В 2021 году учёные из группы А.З. Воскобойникова (химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова) с участием коллег из Неаполитанского университета смогли решить эту проблему, разработав ряд *анса*-металлоценовых комплексов с большей структурной жёсткостью. Эти катализаторы показали отличную активность и стереоселективность в высокотемпературном синтезе изотактического полипропилена, благодаря чему они могут найти применение и в промышленном производстве, в том числе в компании СИБУР. На схеме ниже представлен синтез одного из таких комплексов (**X**).



1. Напишите структурные формулы веществ **A–I** и **X**. Учтите, что на стадии получения **H** региоселективность реакции определяется стерическими факторами.

На предшествующем этапе поиска эффективных катализаторов высокотемпературного получения изотактического полипропилена учёные из МГУ синтезировали ряд цирконоценовых комплексов с гетероциклическими заместителями. Ключевой стадией в этих синтезах выступила реакция кросс-сочетания по Бухвальду-Хартвигу между соединением **K** и соответствующим азотсодержащим гетероциклом. Однако неожиданно оказалось, что реакция **K** с 2,5-диметилпирролом в таких условиях вместо желаемого продукта **N** даёт

изомерное ему соединение **L**. Позднее учёным удалось найти другой подход к осуществлению этого синтеза, в результате чего был получен цирконоценовый комплекс **Y** (который, правда, показал низкую каталитическую активность по сравнению с аналогами).

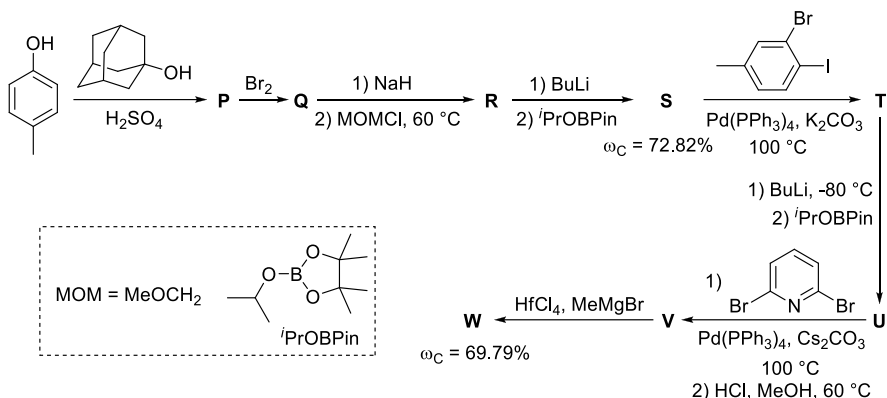


2. Напишите структурные формулы веществ **J–O** и **Y**. Дополнительно известно, что:

- В ароматической области спектра ЯМР ¹H соединения **K** присутствуют только 3 сигнала, все они имеют мультиплетность (не являются синглетами);
- Соединение **L** даёт 16 сигналов в спектре ЯМР ¹³C, из них 3 сигнала от групп CH₃, 1 – от групп CH₂, 6 – от групп CH и 6 – от четвертичных атомов углерода;
- Соединение **N** даёт 13 сигналов в спектре ЯМР ¹³C.

Подсказка: Число сигналов в спектре ЯМР равно количеству неэквивалентных (находящихся в разном химическом окружении) типов соответствующих атомов. Мультиплетность сигнала ЯМР ¹H вызвана спин-спиновым взаимодействием рассматриваемого атома H с другими (неэквивалентными ему) атомами H; как правило, спин-спиновое взаимодействие проявляется, если соответствующие атомы разделены не более чем тремя связями.

Существует и множество примеров гомогенных катализаторов полимеризации, в которых используются лиганды не металлоценового типа (такие катализаторы принято называть пост-металлоценовыми). Группа А.З. Воскобойникова работала и в этом направлении, синтезировав комплекс **W**, показавший отличные результаты в высокотемпературной полимеризации пропилена.



3. Напишите структурные формулы веществ **P – W**.

Задача OX-2

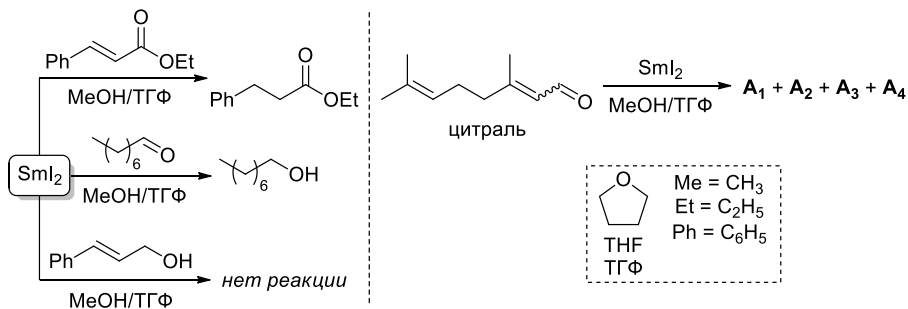
Самарий в органическом синтезе

В 1980 году группа французских исследователей под руководством Анри Кагана, ныне считающегося одним из первопроходцев в области асимметрического катализа, продемонстрировала возможность применения иодида самария(II) для восстановления ненасыщенных соединений. С тех пор он зарекомендовал себя как эффективный реагент для *одноэлектронного* восстановления ($E_{\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}}^0 = -1.55 \text{ В}$) различных классов органических веществ в мягких условиях. Синтезируют иодид самария(II) введением металлического самария в реакцию с 1,2-диодэтаном в растворе в тетрагидрофуране (ТГФ) в инертной атмосфере. При упаривании выделяется сольват, содержащий 31.41 % углерода по массе.

1. Напишите уравнение реакции получения иодида самария(II) и определите формулу сольвата, в виде которого он кристаллизуется из раствора.

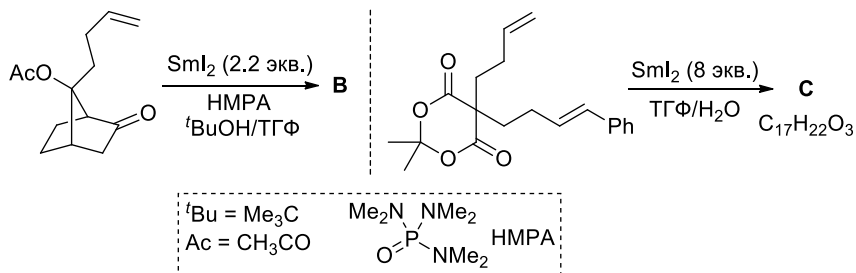
2. Можно ли использовать иодид самария(II) для проведения тех же реакций в водной среде? Ответ объясните уравнением реакции, если требуется.

В своей основополагающей статье 1980 года группа Анри Кагана представила результаты исследований особенностей механизмов реакций иодида самария с соединениями, содержащими двойные связи $\text{C}=\text{X}$. Часть полученных ими результатов приведена на схеме ниже.



3. На основании этой информации предложите структурные формулы веществ **A**₁–**A**₄, образующихся при восстановлении цитраля иодидом самария(II). *Примечание: цитраль представляет собой смесь E-изомера (гераниаля) и Z-изомера (нералья). Оптические изомеры не учитывайте.*

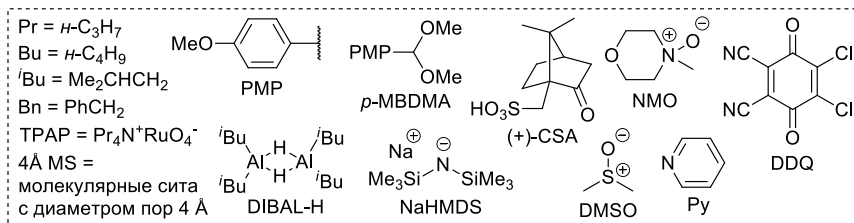
Интересным вариантом применения иодида самария(II) в полном синтезе являются реакции внутримолекулярной каскадной циклизации. Два примера таких превращений приведены ниже.



4. Приведите структурные формулы веществ **B** и **C** (без учёта стереохимии). Учтите, что вещество **B** образуется в виде двух стереоизомеров, а в спектре ЯМР ¹³C вещества **C** содержатся следующие сигналы (δ, м.д., указано число связанных с углеродом протонов): 181.6 (C=O), 142.2 (четвертичный C), 128.8 (CH×2), 128.3 (CH×2), 125.8 (CH), 93.0 (четвертичный C), 64.3 (четвертичный C), 47.7 (CH), 47.3 (CH), 36.4 (CH₂), 36.0 (CH₂), 34.9 (CH₂), 31.8 (CH₂), 30.6 (CH₂), 13.5 (CH₃).

В 2003 году группа австралийских химиков под руководством профессора Мартина Бануэлла, крупного специалиста по синтезу природных соединений и биотрансформациям, разработала подход к полному синтезу сесквитерпена (–)-патчуленона, содержащегося в семенах сыти круглой *Cyperus rotundus*,

$$\begin{array}{c}
 \text{D} \xrightarrow[p\text{-MBDMA}]{\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2 \text{ (+)-CSA, } -20^\circ\text{C}} \text{E} \xrightarrow[\text{80 }^\circ\text{C}]{\text{Cl} \text{ } \text{CN}} \text{F} + \text{F}' \xrightarrow[\text{'BuOH, } 70^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{G} \xrightarrow[\text{NaHMDS, } 0^\circ\text{C}]{\text{Mel}} \text{H} \xrightarrow[\text{PtO}_2]{\text{H}_2} \text{I} \\
 \text{повторить дважды} \\
 \text{I} \xrightarrow[\text{2) 'BuOH}]{\text{1) Ph}_2\text{Me}_2\text{P}^+\text{I}^- \text{ BuLi (2 экв.), } 0^\circ\text{C}} \text{J} \xrightarrow[\text{2) H}_2\text{O}]{\text{1) DIBAL-H, } -60 \rightarrow -40^\circ\text{C}} \text{K} + \text{K}' \xrightarrow[\text{NaH, Bu}_4\text{N}^+\text{I}^-]{\text{BnBr}} \text{L} \xrightarrow{\text{DDQ}} \text{M} \xrightarrow[\text{4\AA MS}]{\text{TPAP, NMO}} \text{N} \xrightarrow[\text{2) H}_2\text{O}]{\text{1) 'BuLi, } -78^\circ\text{C}} \text{O} \xrightarrow[\text{2) H}_2\text{O}]{\text{1) NaH, } 66^\circ\text{C}} \text{P} \xrightarrow[\text{HMPA, THF}]{\text{1) SmI}_2, \text{PhSH}} \text{Q} \xrightarrow[\text{DMSO, Et}_3\text{N, } 18 \rightarrow 35^\circ\text{C}]{\text{H}_2, \text{Pd/C}} \text{R} \xrightarrow[\text{40 }^\circ\text{C}]{\text{SOCl}_2, \text{Py}} \text{X} \\
 \text{X: } (-)\text{-патчуленон, C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}
 \end{array}$$



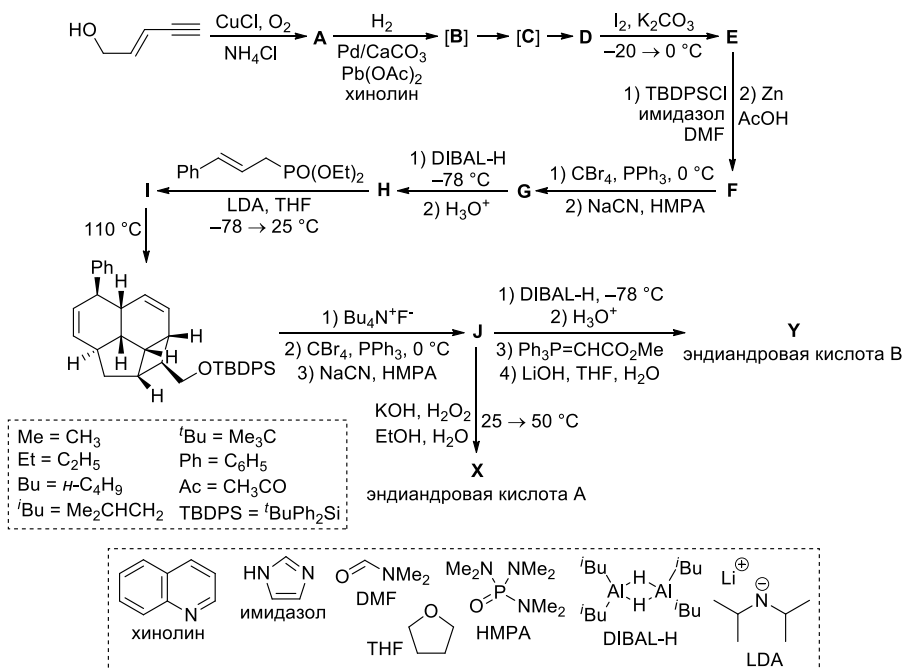
- При взаимодействии **Е** с α -хлоракрилонитрилом образуется два продукта **В** и **В'**, которые при щелочной обработке дают один и тот же продукт **Г**.
- Вещества **К** и **К'** – изомеры, из них в последующей реакции используется только **К**;
- В ИК-спектре соединения **О** наблюдается интенсивная полоса поглощения при 1691 см^{-1} , а в спектре ЯМР $^1\text{Н}$ отсутствуют сигналы в области от 4.5 до 7 м.д.

5. Приведите структурные формулы веществ **Д–Р**, **В'**, **К'** и **Х** (конфигурацию хиральных центров указывать не требуется).

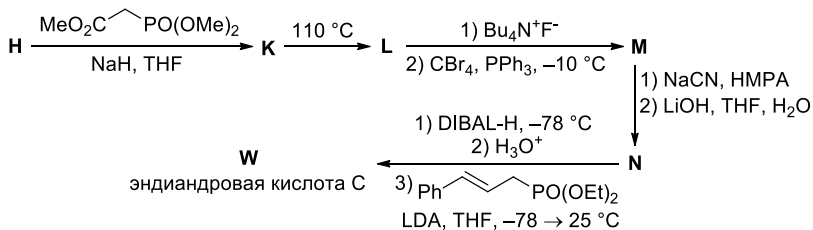
6. При проведении реакции $O \rightarrow P$ тиофенол находится в 20-кратном мольном избытке по отношению к O ! Объясните необходимость добавления такого большого количества тиофенола в реакционную среду.

Задача ОХ-3

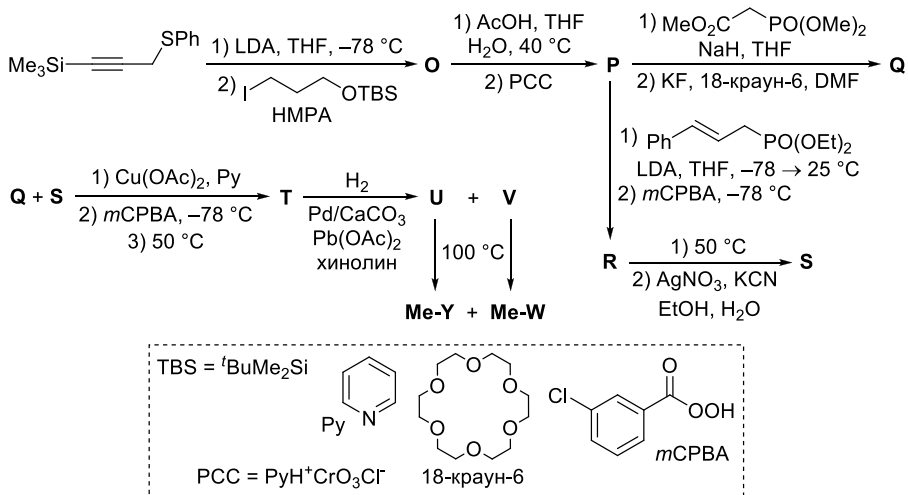
Зачастую природные биологически активные вещества, имеющие асимметрические атомы углерода, в природе существуют в виде одного энантиомера. Но встречаются А – С и исключения из этого правила. Например, эндиандровые кислоты А – С, впервые выделенные в 1980 году из австралийского дерева *Endiandra introrsa*, встречаются в природе в виде рацемата, несмотря на наличие восьми хиральных центров. Уже в 1982 году группой Николау было предложено два различных подхода к полному синтезу эндиандровых кислот. В первом подходе полициклический каркас эндиандровых кислот собирался поэтапно с контролем стереохимии. Ниже представлена схема синтеза эндиандровых кислот **A** и **B** (соединения **X** и **Y**, соответственно).



Интермедиат **Н** из синтеза эндиандровых кислот **А** и **В** был использован группой Николау для получения эндиандровой кислоты **С** (соединение **W**), имеющей несколько иной полициклический каркас.



Для объяснения того факта, что эндиандровые кислоты существуют в природе в виде рацемата, была выдвинута гипотеза, что они образуются из линейных полиненасыщенных предшественников путём нескольких неферментативных электроциклических реакций. Для подтверждения этого предположения группа Николау реализовала альтернативный «биомиметический» подход к синтезу эндиандровых кислот. Ключевая идея синтеза заключалась в том, что образование полициклического каркаса происходит на последней стадии в результате каскадного процесса, как это могло бы быть в природе. Ниже представлена схема синтеза метиловых эфиров эндиандровых кислот В и С (соединения **Me-Y** и **Me-W**, соответственно) по Николау.

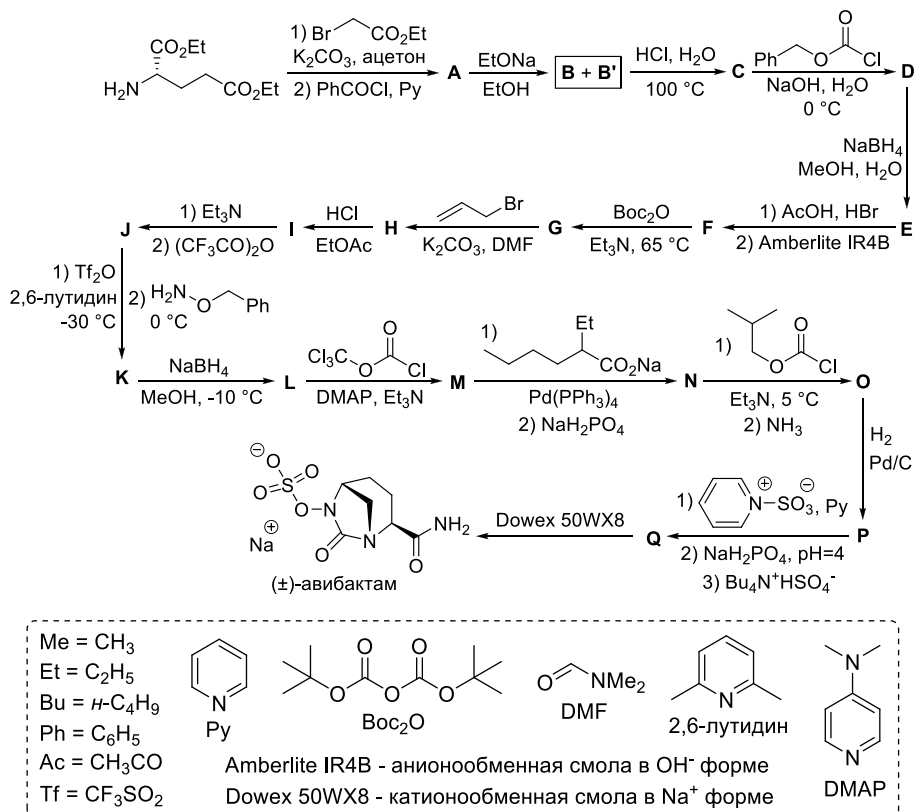


3. Напишите структурные формулы соединений **O** – **V** (конфигурацию хиральных центров указывать не обязательно, так же как и структуры **Me-Y** и **Me-W**).

Задача ОХ-4

Открытие антибиотиков позволило человечеству справиться со многими бактериальными инфекциями. Однако существенной проблемой является развитие у бактерий резистентности к антибиотикам. Для борьбы с антибактериальными препаратами класса β -лактамов (это одни из наиболее распространённых антибиотиков, к которым, например, относится пенициллин) бактерии используют ферменты β -лактамазы, которые разрушают β -лактамный цикл, делая препарат неэффективным. Эту проблему можно решить, принимая вместе с антибиотиком ингибиторы β -лактамаз – вещества, которые связываются с ферментом, тем самым инактивируя его. Одним из недавно разрешённых к клиническому применению ингибиторов β -лактамаз является авибактам, который показал значительно более высокую эффективность, чем препараты предыдущего поколения, такие как тазобактам и клавулановая кислота. Первый синтез этого вещества (в рацемической форме) был проведён в 2001 году из

диэтилглютамата согласно приведённой ниже схеме (в целях упрощения на схеме изображён только один из энантиомеров конечного продукта).

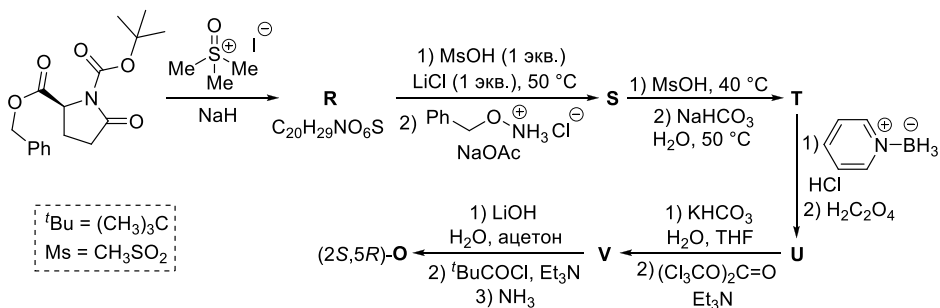


Дополнительная информация:

- При добавлении к веществу **A** этилата натрия образуется смесь изомеров **B** и **B'**, которые после кипячения с водным раствором HCl дают одну и ту же соль **C**; реакция образования **B** и **B'** сопровождается рацемизацией хирального центра;
- В спектре ЯМР ¹H вещества **M** в CDCl₃ содержатся следующие сигналы (δ, м.д.): 7.40 (м, 5H), 5.92 (ддт, *J* = 17.3, 10.6, 5.7 Гц, 1H), 5.34 (д, *J* = 17.3 Гц, 1H), 5.26 (д, *J* = 10.6 Гц, 1H), 5.06 (д, *J* = 11.4 Гц, 1H), 4.90 (д, *J* = 11.4 Гц, 1H), 4.68 (д, *J* = 5.7 Гц, 2H), 4.14 (дд, 1H), 3.31 (м, 1H), 3.07 (д, *J* = 11.9 Гц, 1H), 2.94 (д, *J* = 11.9 Гц, 1H), 2.08 (м, 1H), 1.75 (м, 1H), 1.66 (м, 1H), 1.56 (м, 1H).

1. Изобразите структурные формулы веществ **A–Q** и **B'** с указанием относительной конфигурации хиральных центров.

В 2009 синтез авибактама был существенно усовершенствован. Во-первых, почти в два раза было уменьшено количество стадий синтеза, что позволило поднять выход авибактама с 4 до 8 %. Во-вторых, продукт удалось получить не в рацемической, а в энантиомерно чистой (–)-форме. Ниже представлена ключевая часть этого синтеза, приводящая к (2*S*,5*R*)-энантиомеру соединения **O** (которое далее превращали в (–)-авибактам аналогично предыдущей схеме).



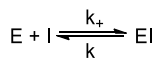
Дополнительная информация:

- В спектре ЯМР ^1H имеющего цвиттер-ионное строение соединения **R** в CD_3OD содержатся следующие сигналы (δ , м.д.): 7.45 (м, 5H), 5.25 (м, 2H), 4.20 (м, 1H), 3.50 (с, 6H), 2.26 (м, 2H), 2.13 (м, 1H), 1.92 (м, 1H), 1.49 (с, 9H);
- В масс-спектре соединения **S** молекулярному иону соответствуют два пика с отношением массы к заряду (m/z) 474 и 476, интенсивности этих пиков соотносятся как 3:1;
- Соединение **U** кристаллизуется в виде оксалатной соли;
- Энантиомерно чистый продукт (2*S*,5*R*)-**O** удаётся получить благодаря селективному гидролизу определённого диастереомера соединения **V** в тщательно контролируемых условиях.

2. Изобразите структурные формулы веществ **R–V** с указанием абсолютной конфигурации хиральных центров там, где для этого достаточно данных.

Авибактам является одним из сильнейших ингибиторов β -лактамаз. Так, для инактивации фермента β -лактамазы P99 авибактамом можно использовать в 20 раз меньшую концентрацию ингибитора, чем в случае его аналога тазобактама.

3. Принимая, что действие ингибиторов β -лактамаз обусловлено их обратимым равновесным связыванием с ферментом по реакции



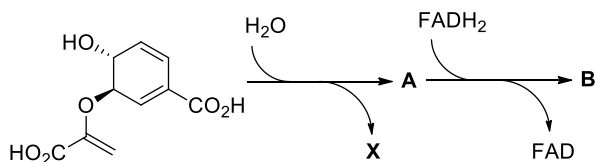
где E – фермент, I – ингибитор, EI – неактивный комплекс, оцените (дав необходимые пояснения) период полураспада комплекса «фермент-ингибитор» для авибактама, если для аналогичного комплекса с тазобактамом период полураспада составляет 5 часов. Константы скорости образования комплекса «фермент-ингибитор» можно принять равными для обоих препаратов.

Химия и Жизнь

Задача ХиЖ-1

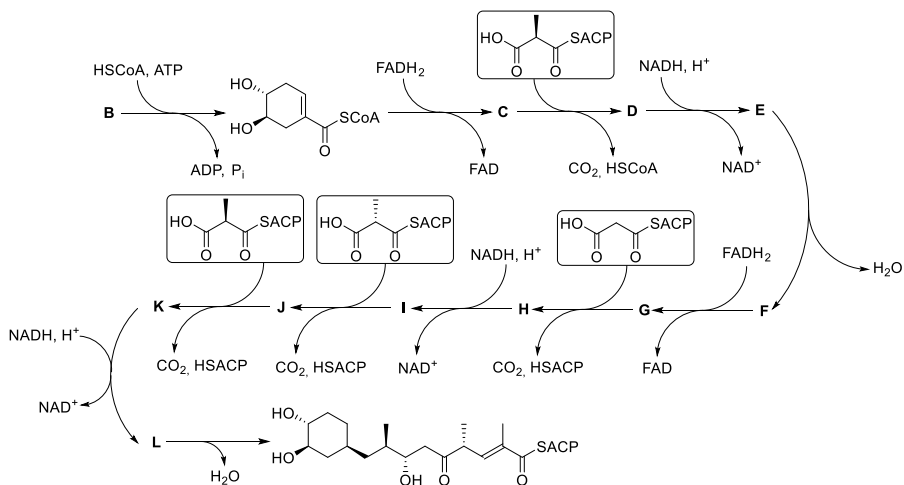
Биосинтез рапамицина

Рапамицин – иммунодепрессант, применяемый для искусственного угнетения иммунитета при трансплантации органов. В организме человека рапамицин ингибирует работу особого фермента семейства протеинкиназ – мишени рапамицина млекопитающих (mammalian target of rapamycin, mTOR) – в результате чего подавляется активация и пролиферация Т- и В-лимфоцитов. Рапамицин вырабатывается бактерией *Streptomyces hygroscopicus* и впервые был выделен из этих бактерий в 1975 году. Одним из исходных соединений, используемых бактерией *Streptomyces hygroscopicus* для синтеза рапамицина является хоризмовая кислота, которая в 2 стадии превращается в вещество **В**:



1. Изобразите структурные формулы веществ **A**, **B** и **X** без учета стереохимии, если известно, что вещество **X** может быть восстановлено до молочной кислоты с помощью NADH , H^+ .

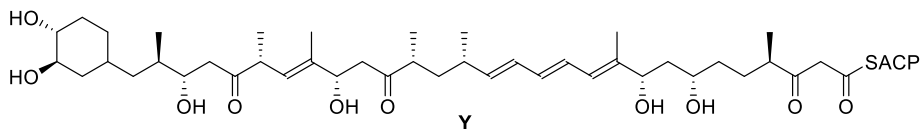
Вещество **B** далее поступает в загрузочный домен мультиферментного комплекса поликетидсинтазы (PKS). Поликетидсинтаза состоит из трех крупных ферментных блоков: RapA, RapB и RapC. Рост углеродного скелета в этих блоках осуществляется с помощью ацилтрансферазных реакций с участием малонил-SACP (введение ацетильного фрагмента) и 2-метилмалонил-SACP (введение пропионильного фрагмента). В блоке RapA протекают следующие превращения:



2. Изобразите структурные формулы веществ С – L без учета стереохимии, если известно, что:

- ATP – аденозинтрифосфат, ADP – аденозиндифосфат, P_i – фосфат-анион;
- HSCoA – кофермент А, имеющий в своем составе тиольную группу;
- NAD^+ и NADH – окисленная и восстановленная формы никотинадениндинуклеотида соответственно, участвующие в реакциях со связями углерод-гетероатом;
- FAD и $FADH_2$ – окисленная и восстановленная формы флавинадениндинуклеотида соответственно, участвующие в реакциях со связями углерод-углерод;
- ACP – ацилпереносящий белок (acyl carrier protein).

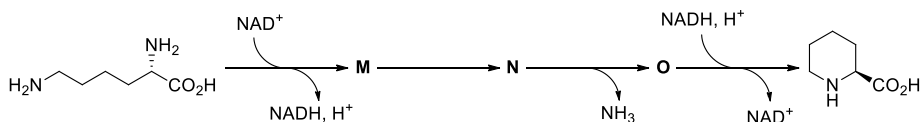
Далее в результате реакций, протекающих в ферментных комплексах RapV и RapC, образуется вещество Y:



3. Определите, сколько молекул малонил-SACP и 2-метилмалонил-SACP участвуют в ферментативных реакциях, катализируемых блоками RapV и RapC.

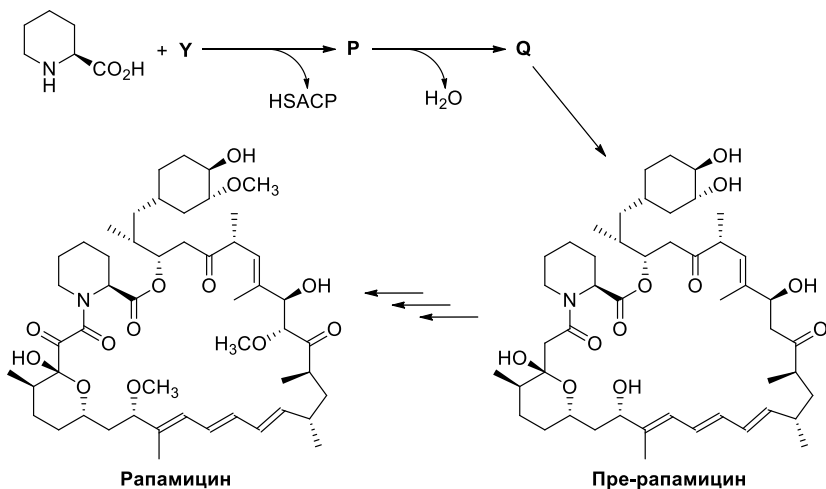
Учтите, что помимо ацилтрансферазных реакций в ферментных блоках поликетидсинтазы протекают только восстановительные процессы с участием NADH и FADH₂, а также реакции дегидратации.

Далее биосинтез рапамицина продолжается в другом мультиферментном комплексе – нерибосомальной пептидильсинтазе (NRPS), в один из загрузочных доменов которого поступает L-лизин, превращающийся с помощью ферментного блока RapL в L-пипеколиновую кислоту. В блоке RapL протекают следующие превращения:



4. Изобразите структурные формулы веществ **М** – **О** без учета стереохимии.

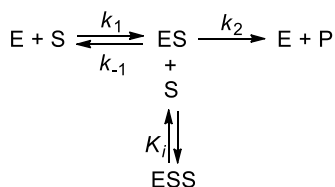
L-пипеколиновая кислота вместе с веществом **Y** (продукт ферментативных реакций блоков PKS, структура изображена выше) взаимодействуют в ферментном блоке RapP с образованием **пре-рапамицина**, который далее после некоторых модификаций (реакций окисления с участием цитохрома P450 и реакций метилирования) превращается в **рапамицин**:



5. Изобразите структурные формулы веществ **Р** и **Q** без учета стереохимии (*Вы*

можете использовать сокращения для частей структуры, которые не претерпевают изменений).

В настоящее время рапамицин, необходимый для использования в медицинских целях, получают из культур *Streptomyces hygroscopicus*, поскольку стереоселективный органический синтез данного вещества очень сложный. Было установлено, что скорость продуцирования рапамицина указанными бактериями из питательной среды (смесь моносахаридов, белков и некоторых неорганических солей как источник всех необходимых микро- и макроэлементов), несмотря на сложность мультиферментного комплекса, используемого в биосинтезе рапамицина, подчиняется относительно простой кинетической модели Михаэлиса-Ментен с ингибированием субстратом:



где E – фермент, S – субстрат, ES и ESS – активный и неактивный фермент-субстратные комплексы, соответственно; константа ингибирования субстратом

$$K_i = \frac{[ES][S]}{[ESS]}, \text{ константа Михаэлиса } K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

6. Используя условие $[S]_0 \gg [E]_0$, а также квазиравновесное приближение для концентрации ESS, квазистационарное приближение для концентрации ES и уравнение материального баланса для всех форм фермента, выведите уравнение для начальной скорости реакции (r_0) в рамках модели ингибирования субстратом, имеющее вид:

$$r_0 = \frac{[E]_0 \cdot [S]_0 \cdot k_2}{\dots + \dots + \dots}$$

Для биосинтеза рапамицина культурой *Streptomyces hygroscopicus* была получена следующая зависимость начальной скорости реакции от общей начальной концентрации компонентов питательной среды:

$r_0, \text{г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$	$[S]_0, \text{г} \cdot \text{л}^{-1}$
$1.46 \cdot 10^{-5}$	0.005
$2.91 \cdot 10^{-5}$	0.01
$2.83 \cdot 10^{-4}$	0.10
$1.24 \cdot 10^{-3}$	0.50
$2.12 \cdot 10^{-3}$	1.00
$4.02 \cdot 10^{-3}$	3.50
$4.12 \cdot 10^{-3}$	10.0
$3.63 \cdot 10^{-3}$	15.0
$3.11 \cdot 10^{-3}$	21.0

7. Оцените значения K_M и K_i и укажите их размерности, если известно, что $[E]_0 \cdot k_2 = 8.30 \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Обязательно продемонстрируйте ход решения.

Подсказка: попробуйте отложить точки, представленные в таблице, на графике зависимости $(r_0 \cdot 10^3), \text{г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$ от $[S]_0, \text{г} \cdot \text{л}^{-1}$.

8. Выведите выражение для концентрации $[S]_0$, при которой скорость реакции является максимальной (при $[E]_0 = \text{const}$). Рассчитайте значение этой концентрации.

Справочная информация:
$$\left(\frac{f(x)}{g(x)} \right)' = \frac{(f(x))' \cdot g(x) - f(x) \cdot (g(x))'}{(g(x))^2}$$

Задача ХиЖ-2

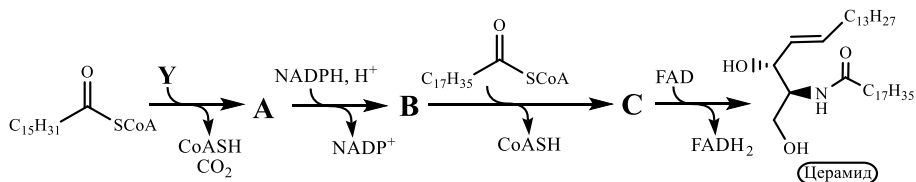
Ганглиозид GM3

GM – это вам не good morning!

Ганглиозиды – липиды, построенные на основе алифатического непредельного аминоспирта сфингозина, содержащие в своем составе не менее одного фрагмента сиаловых кислот (N- и O-замещённые производные девятиатомного моносахарида с карбоксильной группой). Большая часть ганглиозидов содержится в цитоплазматических мембранах нервных клеток, где они

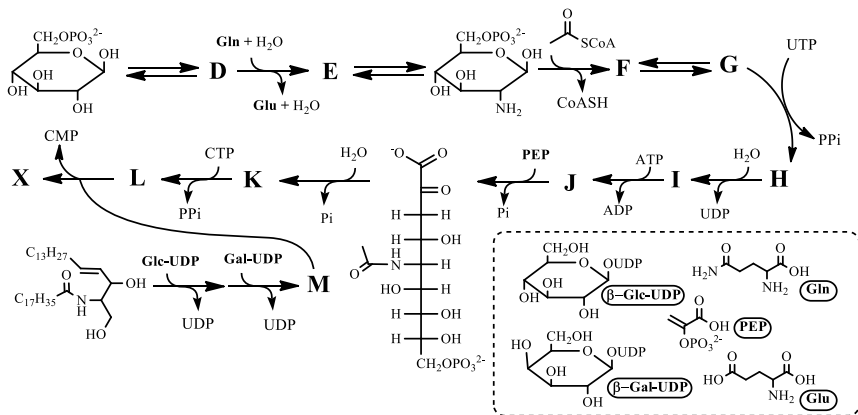
выполняют рецепторные функции, а также участвуют в процессах клеточного распознавания.

Все ганглиозиды объединяет общий каркас в виде N-ацилированного сфингозина – церамида, биосинтез которого представлен ниже.



Определите структурные формулы (с учетом стереохимии) веществ **A**, **B**, **C**, а также **Y**, если известно, **Y**- каноническая аминокислота.

Соединение **X** является простейшим ганглиозидом, встречающимся в тканях человека, и кратко обозначается как **GM3**. Его биосинтез представлен ниже:



Определите структурные формулы веществ **D – M**, **X** если известно, что:

Реакция фосфорилирования проходит по наиболее стерически доступному атому;

E – интермедиат реакции образования глюкозамина-6-фосфата, не содержащий карбонильных групп;

Продукт мягкого кислотного гидролиза соединения **F** является эпимером **I**;

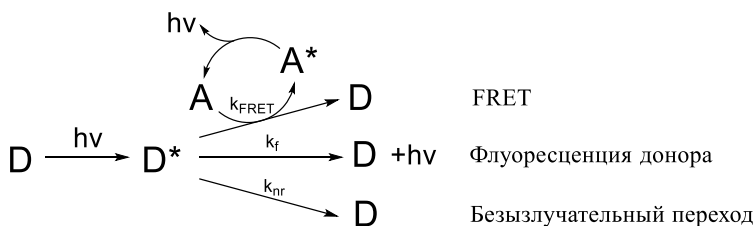
В соединениях **L** и **X** карбоксильная и аминоацильная группы расположены по

одну сторону от пиранозного цикла;

В соединении **M** присутствуют только β -аномерные центры;

Гидролиз **X**, предварительно обработанного йодистым метилом, приводит к образованию 2,3,6-триметилглюкозы и 2,4,6-триметилгалактозы.

Интересной функцией **GM3** является его способность вступать во взаимодействие с белком-рецептором эпителиального фактора роста (EGFR), что приводит к остановке деления клеток. Этот эффект крайне важен при заболеваниях, связанных с неконтролируемым клеточным делением (новообразования). Для исследования процесса взаимодействия **GM3** и EGFR на поверхности мембраны может использоваться явление FRET (Förster resonance energy transfer). Суть этого явления заключается в возбуждении одного флуорофора (акцептор, A) квантом света, испущенным другим флуорофором (донор, D).



Константа скорости FRET вычисляется как:

$$k_{FRET} = \sum_{i=1}^n k_i \cdot \left(\frac{R_0}{R}\right)^6$$

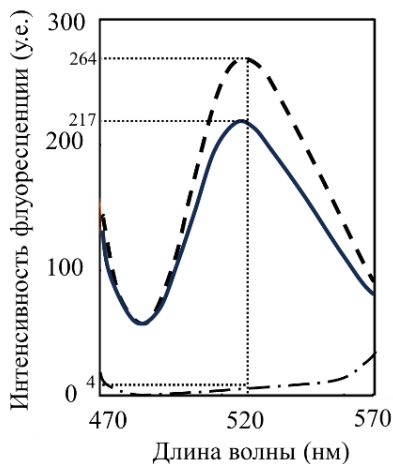
- k_i – константа скорости любого процесса перехода донора в невозбужденное состояние не FRET путем;

- R_0 – Förster-радиус, расстояние между донором и акцептором, при котором 50 % всех молекул возбужденного донора передают энергию акцептору по механизму FRET;

- R – фактическое расстояние между донором и акцептором.

3. Запишите выражение для квантового выхода FRET (то есть отношения числа событий излучения FRET-путем к общему количеству поглощенных квантов), исходя из кинетических основ FRET, учитывая, что все реакции имеют первый порядок и являются элементарными.

Для проверки гипотезы о взаимодействии **GM3** и EGFR к этим молекулам были прикреплены флуорофоры. В эксперименте были получены следующие спектры флуоресценции для донорного флуорофора, акцепторного флуорофора и смеси донор + акцептор (рисунок).



прикреплены флуорофоры. В эксперименте были получены следующие спектры флуоресценции для донорного флуорофора, акцепторного флуорофора и смеси донор + акцептор (рисунок).

4. Сопоставьте спектры флуоресценции для донорного флуорофора, акцепторного флуорофора и смеси донор + акцептор, если известно, что при длине волны 520 нм сумма интенсивностей флуоресценции растворов индивидуальных веществ больше, чем смеси донор + акцептор ($F_A + F_D > F_{AD}$).

5. Вычислите квантовый выход FRET при длине волны 520 нм, исходя из спектральных данных FRET, приведенных на рисунке.

6. Вычислите расстояние между донорным и акцепторным флуорофором, если $R_0 = 4.90$ нм.

Справочная информация:

АТФ и АДФ – аденозинтрифосфат и аденозиндифосфат, соответственно;

УТФ и УДФ – уридинтрифосфат и уридиндифосфат, соответственно;

СТФ и СМФ – цитидинтрифосфат и цитидинмонофосфат, соответственно;

CoASH – кофермент А;

PPi – неорганический пирофосфат;

Pi – неорганический фосфат;

NADPH и NADP^+ – восстановленная и окисленная формы никотинамидадениндинуклеотидфосфата, соответственно;
 FADH_2 и FAD – восстановленная и окисленная формы флавинадениндинуклеотида, соответственно.

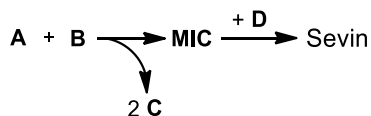
Задача ХиЖ-3

«Молитва о дожде»

Правила техники безопасности написаны кровью

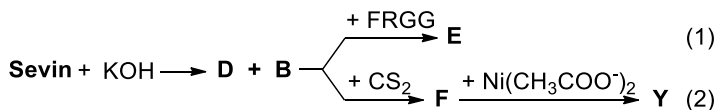
Народная мудрость

В декабре 2024 года прошло 40 лет с момента самой смертоносной в истории техногенной катастрофы, произошедшей на химическом заводе в индийском городе Бхопал. Завод производил инсектицид под торговым названием «Sevin» (севин) в две стадии. На первой стадии взаимодействуют два газообразных при н.у. соединения **A** и **B**. Во время первой мировой войны **A** использовалось в качестве боевого отравляющего вещества. Молекула **B** состоит из атомов трёх элементов, один из которых является одним из основных компонентов воздуха (его массовая доля в **B** $\approx 45.16\%$). Побочный продукт **C** – бинарный газ. Получаемый на этой стадии интермедиат, сокращенно называемый **MIC**, реагирует с одним из производных нафталина **D** ($M_r = 144$, α -изомер) с образованием целевого соединения.



1. Приведите формулы соединений **A**, **B**, **C**, **D**, а также структурные формулы **MIC** и **севина**.

Севин токсичен не только для насекомых. Остатки севина на урожае могут являться потенциальной угрозой для человека, поэтому методология его обнаружения и определения хорошо разработана и использует методы колориметрии, газовой хроматографии и флуориметрии.

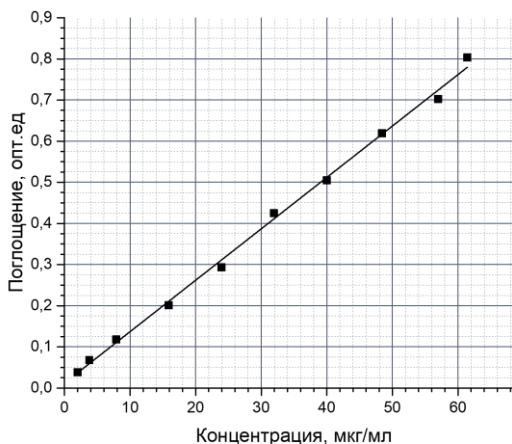


В упрощенном виде схему колориметрического определения севина можно описать так: образец урожая измельчают и подвергают щелочному гидролизу с образованием соединений **D** и **B**, затем для определения по методу (1) обрабатывают тетрафторборатом 4-нитрофенилдиазония (Fast Red GG, FRGG) в присутствии уксусной кислоты, в результате чего образуется окрашенное соединение **E**. После этого измеряют поглощение раствора при $\lambda=475$ нм. Существует и другая методика (2) колориметрического определения севина. После щелочного гидролиза к раствору добавляют сероуглерод, помещают в микроволновку на 40 сек при 1000 Вт, затем подкисляют до значений $\text{pH} \approx 4.5$ и добавляют ацетат никеля (II). К полученной смеси добавляют метилизобутилкетон (МИБК), который экстрагирует только продукт превращения **Y** и измеряют поглощение этого экстракта при $\lambda=380$ нм.

2. Приведите структурные формулы соединений **E**, **F** и **Y**. Зачем необходимо подкислять раствор по методике (2)?

Для того чтобы точно определить остаточное содержание севина в образцах урожая, сначала была получена зависимость (приведена на рисунке) поглощения раствора цветного продукта в МИБК от концентрации исходного севина.

3. Рассчитайте молярный коэффициент поглощения ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) для соединения **Y**, считая, что все происходящие превращения шли с выходом 100 %, что исходный севин был растворен в 2 мл ацетонитрила, а



конечный продукт – в 1 мл МИБК, и что соблюдается закон Бугера-Ламберта-Бэра $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$, где A – поглощение раствора, опт.ед., c – концентрация раствора, а l – длина оптического пути, равная 1 см.

Для выяснения степени извлечения севина к образцам гороха массой 20 г добавляли известное количество коммерческого инсектицида (содержащего 50 % активного вещества) и обрабатывали следующим образом: образец гомогенизировали, экстрагировали хлороформом, экстракт высушивали и упаривали, сухой остаток растворяли в 2 мл ацетонитрила и обрабатывали как чистое вещество по методике (2). Затем вычисляли количество севина по поглощению раствора в МИБК с учетом рассчитанного ε . Получилось, что определяется в среднем 89 % от внесенного количества. Далее 50 г гороха с неизвестным остаточным содержанием инсектицида обрабатывали аналогично, и поглощение конечного раствора составило 0.35 опт.ед.

4. Рассчитайте массу коммерческого инсектицида, которая была на горохе.

Интермедиат производства севина – **МИС** – летучее соединение ($t_{\text{кип}} = 39^\circ\text{C}$, $\Delta H_{\text{исп}}^\circ = 28.8 \text{ кДж/моль}$), которое является чрезвычайно опасным для человека (ПДК 0.05 мг/м³). Производимый **МИС** должен был храниться на территории завода во вкопанной в землю цистерне при температуре $+4^\circ\text{C}$, однако реально хранился при температурах от $+15^\circ\text{C}$ до почти температуры кипения, поскольку охлаждательная система была отключена из-за экономии бюджета.

5. Рассчитайте энтропию испарения **МИС** и равновесное давление пара над жидким **МИС** при температурах $+4^\circ\text{C}$, $+20^\circ\text{C}$ и $+35^\circ\text{C}$.

Спусковым крючком для начала катастрофы стало попадание воды в езервуар, в котором хранилось 42 тонны **МИС**. Такое накопление промежуточного продукта производства было вызвано тем, что из-за засух спрос на пестициды упал, однако полная остановка производства была чревата высокой стоимостью потенциального нового запуска. Изменение энтальпии для реакции **МИС** с водой составляет -104.4 кДж/моль . Теплоемкости жидкого **МИС** и двух газообразных продуктов его реакции с водой равны 107.7; 37.1 и 101.8 Дж/К·моль

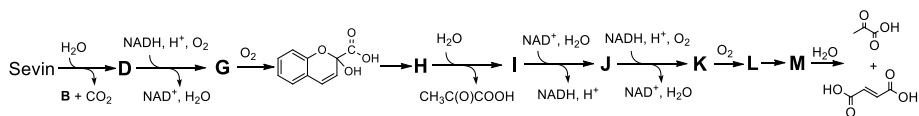
соответственно. Объем цистерны, в которой хранился **МІС**, был равен 68000 литров. Плотность жидкого **МІС** равна 0.923 г/см^3 . Примем, что до попадания воды в цистерну жидкий **МІС** находился там в равновесии со своим паром при температуре $+35^\circ\text{C}$, других газов в цистерне не было.

6. Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии **МІС** с водой, а) при избытке воды, и б) при избытке **МІС**, если известно, что реакция протекает в две стадии - при избытке воды с образованием на второй стадии только газообразных (при н.у.) веществ, а при избытке **МІС** возможна еще одна стадия с образованием соединения с $\text{Mg} = 88$. Рассчитайте объем воды, попадания которого в цистерну было бы достаточно, чтобы весь **МІС** перешел в газообразное состояние, если реакция с водой идет только по варианту а). Затратами тепла на разогрев уже газообразного **МІС** пренебречь.

На заводе было несколько уровней защиты. Кроме упомянутой выше охлаждающей системы, на пути газа были факельная башня и скруббер с каустической содой, однако они также оказались не в состоянии воспрепятствовать выбросу смертоносного газа в атмосферу.

7. Напишите уравнения реакций, в которые должен вступать **МІС**, попадая в факельную башню и скруббер.

В почве были обнаружены бактерии рода *Pseudomonas*, которые способны разлагать севин с образованием фумарата и пирувата. Превращения протекают по следующей схеме:



8. Приведите структурные формулы соединений **G** - **M**, если известно, что образование соединений **H** и **M** катализируют ферменты класса изомераз, а в веществе **K** гидроксилы находятся в пара-положении друг к другу.

9. Предложите альтернативную схему синтеза севина с использованием тех же реагентов, но без образования **МІС**.