

РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Маринчук А.И.)

1. Как было сказано в условиях, эксперимент проводится так, чтобы линеаризовать зависимость интенсивности от содержания; значит, и обратное соотношение будет близко к линейному (как правило, линеаризация достигается на некотором ограниченном отрезке определяемых содержаний).

а) Возрастающая линейная зависимость.

б) Потемнение фотопластинки приблизительно линейно зависит от интенсивности падающего света, т.е. чем сильнее интенсивность спектральной линии (больше содержание определяемого элемента), тем слабее интенсивность света, проходящего через линию на фотопластинке. Убывающая линейная зависимость.

в) Контрольный луч никак не взаимодействует с образцом, поэтому зависимость отсутствует (интенсивность луча – константа при прочих равных условиях).

г) Указанная величина – это падение интенсивности за счет поглощения, её также называют интенсивностью поглощения. Возрастающая линейная зависимость.

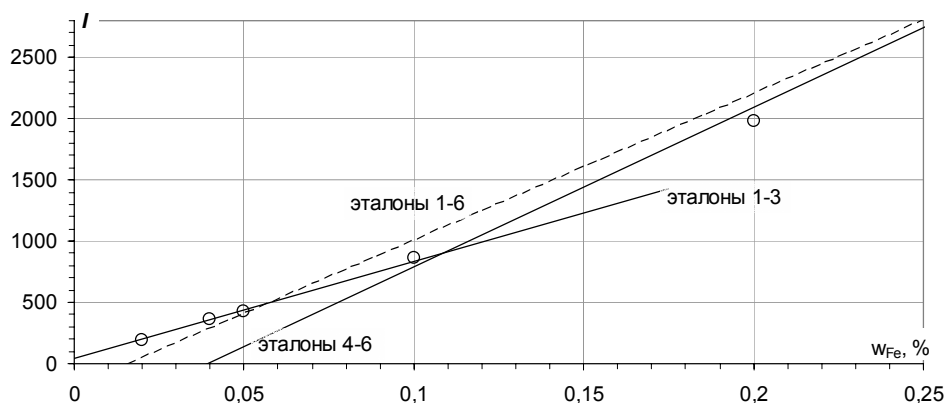
д) Падение интенсивности вычисляется как интенсивность контрольного луча (~константа) за вычетом данной величины. Убывающая линейная зависимость.

2. Наибольшей точности измерений можно добиться, используя для построения градуировочного графика эталоны, имеющие близкое к исследуемому объекту содержание определяемого элемента. Используемые эталоны должны иметь близкий по основным компонентам состав по отношению к анализируемым по ним образцам, кроме того, имеет смысл анализировать только образцы, содержание определяемого компонента в которых находится между эталонными значениями. Обычно (в связи с загрязнением прибора) измерения проводятся в порядке возрастания содержания, либо сначала проводятся измерения для эталонов, имеющих содержание, близкое к ожидаемому для небольшой группы проб, а затем измеряют анализируемые образцы. Объект №4 может быть проанализирован до всех проб, либо вместе с первой группой анализируемых образцов.

Из значений приведённых интенсивностей следует, что содержание железа в образце №1 лежит в интервале 0.02...0.04%, в образце №2 близко к 0.1%, в образце №3 лежит в интервале 0.1...0.2%, а в образце №4 близко к нулю или, во всяком

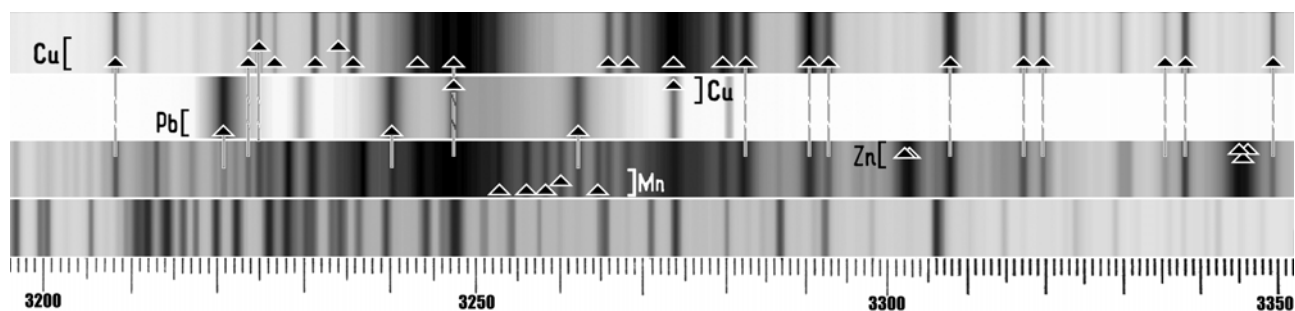
случае, значительно меньше 0.02% (это может означать, что объект необходимо анализировать более чувствительным методом).

Дальнейшие расчеты можно проводить двумя путями: либо построить два линейных градуировочных графика для содержаний в пределах одного порядка, либо для определения каждого из содержаний использовать по одной ближайшей эталонной точке с большей и меньшей интенсивностью. Оба метода приводят к одному и тому же результату с точностью до двух значащих цифр. Из приведённой ниже диаграммы становится понятно, что рассчитывать все образцы по одной прямой нельзя. Из-за малой интенсивности поглощения образца №4 и отсутствия подходящих эталонов расчет для него невозможен. Результаты расчетов сведены в таблицу:



Объект	$\omega_{Fe}, \%$
№ 1	0.023
№ 2	0.10
№ 3	0.13
№ 4	$\ll 0.02$

3. Линии спектра основных компонентов сплава наиболее интенсивны и уширены. Ниже показаны спектры с указанием шкалы длин волн, которая была сориентирована по железному спектру из атласа, треугольными стрелками отмечены линии элементов, по которым можно вести их определение:



Анализируя имеющиеся спектры и атлас, определяем состав сплавов: первый – Cu; второй – Pb и небольшая примесь Cu; третий – Fe, Cu, Zn, Mn и небольшая примесь Pb.

Задача 2 (авторы Бибин А.В., Иванов Д.Т.)

1. Исходя из молекулярной формулы и ПМР спектра вещества **A**, содержащего лишь один тип протонов, можно с уверенностью определить, что это 1,4-бензохинон (*p*-хинон). При его восстановлении образуется гидрохинон **H₂A**:



В аналитической химии используется эквимолекулярный комплекс этих двух веществ, известный под названием хингидрон (**X**). Электрод, получаемый из хингидрона, называется хингидронным, он дает малую погрешность измерений рН по сравнению со стеклянным электродом.

2. Потенциал хингидронного электрода относительно стандартного водородного электрода ($E_{2H^+/H_2}^0 = 0$ В) равен:

$$E_{A,2H^+/H_2A} = E_{\text{Э}} + E_{\text{НКЭ}} = 0.322 + 0.246 = 0.568 \text{ В}$$

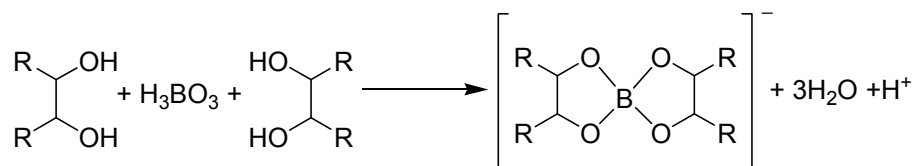
Уравнение Нернста для полуреакции восстановления хинона до гидрохинона записывается следующим образом (содержание хинона и гидрохинона в хингидроне одно и то же):

$$E_{A,2H^+/H_2A} = E_{A,2H^+/H_2A}^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_A a_{H^+}^2}{a_{H_2A}} = E_{A,2H^+/H_2A}^0 - \frac{RT}{F \cdot \lg e} \text{pH}$$

Подставляя в это уравнение данные из условия и величину потенциала хингидронного электрода в измеряемом растворе, получаем уравнение, из которого легко определяется значение рН:

$$0.568 = 0.699 - \frac{8.314 \cdot 295}{96500 \cdot 0.434} \text{pH}, \quad 0.568 = 0.699 - 0.059 \text{pH}, \quad \text{pH } 2.24$$

3. Борная кислота реагирует с многоатомным спиртом маннитом, образуя достаточно сильную комплексную кислоту, которую можно оттитровать



4. В процессе анализа титруемое соединение – это маннитборная кислота, количество которой будет эквивалентно количеству борной кислоты, находившейся в растворе. Конечная точка титрования достигается в момент возврата стрелки гальванометра в нулевое положение. Таким образом, концентрация борной кислоты в растворе будет равна:

$$n_{\text{H}_3\text{BO}_3} = c_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

$$m_B = n_{H_3BO_3} \cdot M_B = c_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M_B = 0.0231 \cdot 3.46 \cdot 10.811 = 0.864 \text{ мг}$$

5. Погрешность титрования рассчитывается из предположения, что маннитборная кислота титруется как сильная, следующим образом:

$$\varphi = \frac{10^{-pT} - 10^{-pH}}{c_{H_3BO_3}} \cdot 100\% = \frac{(10^{-7.3} - 10^{-7.0})}{0.0231} \cdot \frac{250}{3.46} \cdot 100\% = 0.016\%$$

Таким образом, рациональность использования этого метода заключается в его большой точности и возможности определения малых количеств бора.

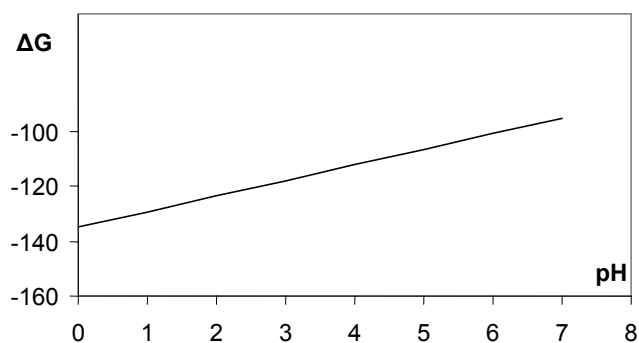
6. Величина стандартной энергии Гиббса рассчитывается следующим образом:

$$\Delta G_{298}^0 = -nFE_{298}^0 = -2 \cdot 96500 \cdot 0.699 \approx -135000 \text{ Дж/моль}$$

Термодинамическая энергия Гиббса полуреакции (как и стандартный потенциал) не зависит от кислотности среды. Однако часто возникает необходимость рассчитать величину энергии Гиббса полуреакции, зависящей от pH. Для расчета последней удобно вывести уравнение:

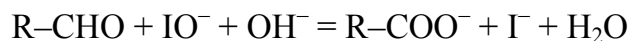
$$\Delta G = -nFE(pH) = -nF(E^0 - 0.059 pH) = \Delta G_{293}^0 + 0.059 \cdot n \cdot F \cdot pH .$$

Из полученной зависимости несложно нарисовать график зависимости ΔG от pH:

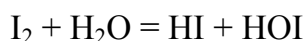


Задача 3 (автор Беклемишев М. К.)

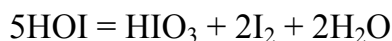
1. Из условия вытекает, что свежего раствора иода расходуется на ~15% меньше, чем просроченного, т.е. часть последнего оказывается неактивной. Сахар в щелочной среде окисляется фактически гипоиодитом:



При хранении водного раствора иод взаимодействует с водой по схеме:

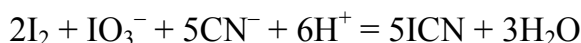
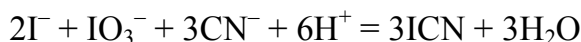


Дальнейшее диспропорционирование HOI по следующему уравнению (которое и следовало записать в качестве ответа)



в нейтральных и кислых растворах идет медленно, однако при хранении фиксанала в течение нескольких лет становится заметным. Образовавшийся иодат не реагирует с сахарами при использованных условиях. Поэтому часть иода, перешедшая в иодат, не участвует в окислении, что и приводит к завышению расхода титранта.

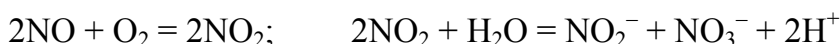
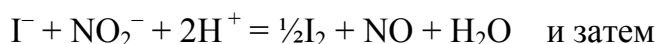
2. а) Иод и иодид полностью переходят в иодциан при окислении в присутствии цианида:



б) Уравнение образования иодциана в присутствии нитрита:

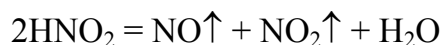


в) Каталитический цикл нитрита таков:

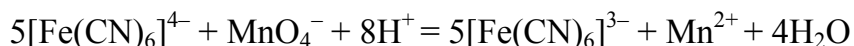


Таким образом, на окисление титруемого вещества расходуется растворенный кислород, а расход иода оказывается заниженным.

г) Нитрит можно удалить выпариванием кислого раствора:



3. При добавлении цианида железо(II) образует $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Реакции титрования перманганатом железа(II) и иодида:



Отсюда суммарный расход перманганата: $5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} = 2c_{\text{I}}V_0 + c_{\text{Fe}}V_0$. При добавлении иодида калия в оттитрованный раствор он взаимодействует с иодцианом (но не с $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$): $\text{ICN} + \Gamma^{-} = \text{I}_2 + \text{CN}^{-}$, выделяя эквивалентное количество иода, которое титруется тиосульфатом: $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\Gamma^{-} + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, т.е. 1 моль ICN эквивалентен 2 моль $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$: $2c_{\text{S}}V_{\text{S}} = c_{\text{I}}V_0$. Отсюда $n_{\text{I}} = 2c_{\text{S}}V_{\text{S}}$,

$$n_{\text{Fe}} = c_{\text{Fe}}V_0 = 5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - 2c_{\text{I}}V_0 = 5c_{\text{Mn}}V_{\text{Mn}} - 4c_{\text{S}}V_{\text{S}}.$$

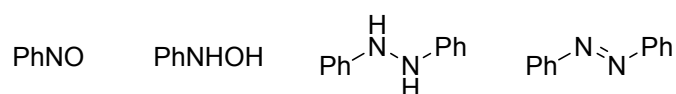
РАЗДЕЛ IV. НАУКИ О ЖИВОМ И ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Задача 1 (авторы Карпушкин Е.А. и Скобелева В.Б.)

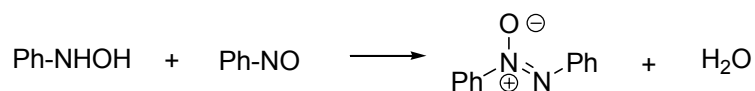
1. Нитрование ароматических соединений обычно происходит под действием нитрующей смеси (конц. HNO_3 + конц. H_2SO_4). Другие возможные реагенты: ацетилнитрат, азотная кислота в уксусной кислоте или нитрометане, тетрафтороборат нитрония.

2. а) Последовательное восстановление нитрогруппы приводит к нитрозо- и гидросиламинобензолу. Реакция нитрозобензола и анилина дает азобензол.

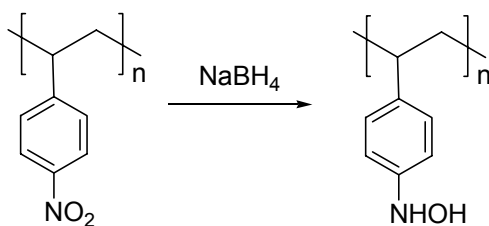
Структурные формулы продуктов:



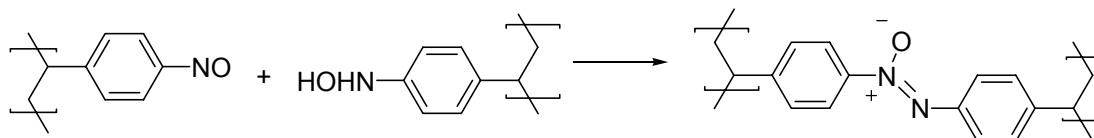
б) Азоксибензол может образоваться при взаимодействии промежуточных продуктов восстановления: гидросиламино- и нитрозопроизводных:



в) Так как азоксибензол образуется из гидросиламинобензола и нитрозобензола, то в данных условиях продуктом наиболее полного восстановления нитрогруппы является гидросиламин. В случае полимерного нитросоединения объемная полимерная цепь препятствует межмолекулярному образованию азоксифрагментов, поэтому полимер будет восстановлен в поли-*пара*-(гидросиламино)стирол:



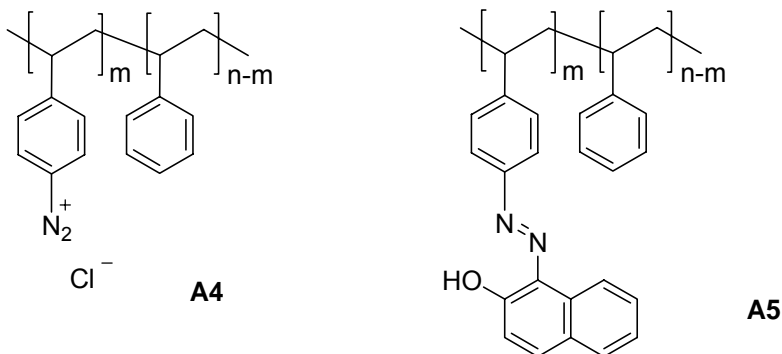
д) При высокой концентрации полимера возможно возникновение межцепочечных азокси-сшивок и образование разветвленного полимерного продукта:



3. Восстановление водородом превращает нитрогруппы в аминогруппы. Таким образом, в образце имеются только звенья *n*-аминостирола и стирола. Соляной кислотой было оттитровано $1.920 / 1000 \cdot 0.2000 = 3.840 \cdot 10^{-4}$ моль звеньев, масса которых составляет $3.840 \cdot 10^{-4} \cdot 119.16 = 0.0458$ г. Остальная масса (0.9542 г)

приходится на звенья стирола, количество которых составляет $0.9542 / 104.15 = 9.162 \cdot 10^{-3}$ моль. Таким образом, нитрованию подверглись 4.02% звеньев полистирола.

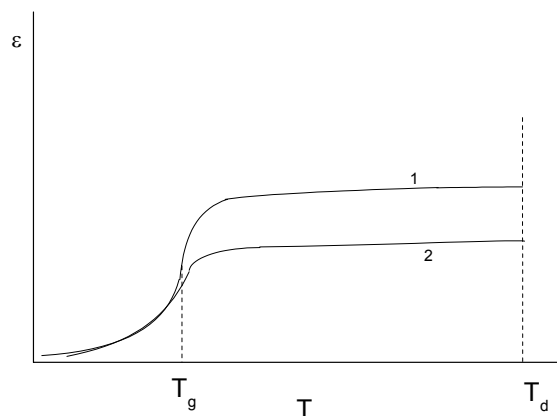
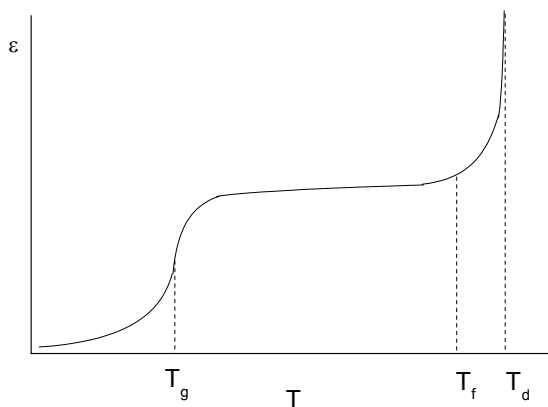
4. **A4** – продукт реакции диазотирования – соответствующая соль диазония, **A5** – азосочетания (именно азогруппировка, сопряженная с ароматическими системами, являющаяся основой многих красителей, определяет окраску полимера):



5. а) При небольшой степени нитрования стирола звенья *para*-гидроксиламиностирола не будут оказывать влияния на вид термомеханической кривой. Незначительно будут изменяться температуры стеклования и течения, но общий вид кривой (график слева) не изменится.

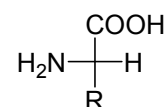
б,с) В случае сшитого полимера (см. ответ на вопрос 2.d), полимер не будет способен к течению, так как весь образец будет связан в единую трехмерную структуру. Поэтому T_f у сшитого полимера будет отсутствовать.

Увеличение степени нитрования стирола приводит к увеличению степени сшивания цепей полимера. Чем сильнее сшит полимер, тем более затруднены перемещения его цепей (по геометрическим соображениям), поэтому при одинаковой деформации в образце развиваются более сильные равновесные напряжения, а при фиксированной нагрузке (то есть заданном напряжении) равновесная деформация будет ниже (правый график).



Задача 2 (автор Гарифуллин Б. Н.)

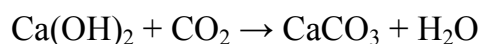
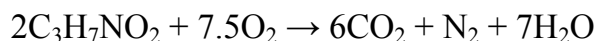
1. Общая формула канонических аминокислот:



2. Рассчитаем на основании соотношений массовых долей элементов их мольное отношение: $n(\text{C}) : n(\text{H}) : n(\text{N}) : n(\text{O}) = \frac{5.1}{12} : \frac{1.1}{1} : \frac{2}{14} : \frac{4.6}{16} = 3 : 7 : 1 : 2$

A, **B** и **C** содержат в своей нетто-формуле фрагмент $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$. Для моноаминомонокарбоновой аминокислоты соотношение N:O составляет как раз 1:2 (один атом азота аминогруппы и два атома кислорода карбоксильной группы). В общем случае подобное соотношение (N : O = 1 : 2) может сохраняться в случае равенства числа амино- и карбоксильных групп в молекуле аминокислоты, но не существует канонических аминокислот, одновременно содержащих по две или более амино- и карбоксильные группы.

Предположим, что одна из аминокислот не содержит никаких иных элементов, кроме входящих в соотношение, указанное в условии (т.е. имеет алифатическую боковую группу). Тогда нетрудно определить массу осадка, образующегося при пропускании продуктов сгорания через раствор гидроксида кальция:



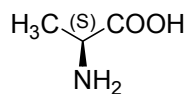
Количество вещества аминокислоты:

$$\nu(\text{амк}) = \frac{1.00 \text{ г}}{89.1 \text{ г/моль}} = 1.12 \cdot 10^{-2} \text{ моль}$$

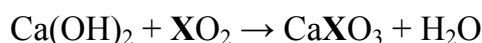
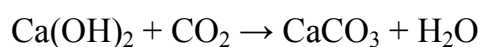
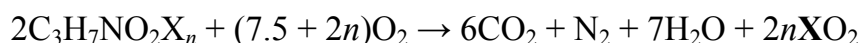
Тогда масса карбоната кальция составит:

$$m(\text{CaCO}_3) = 3 \cdot 1.12 \cdot 10^{-2} \text{ моль} \cdot 100.1 \text{ г/моль} = 3.36 \text{ г}$$

Полученное значение совпадает с таковым для аминокислоты **A**. Отсюда формула **A** – $C_3H_7NO_2$; для α -аминокислоты возможна единственная структура L-аланина (L и α , так как аминокислота участвует в процессе трансляции):



B и **C** однозначно содержат еще какой-то элемент или элементы. Поэтому можно предположить для этих аминокислот следующую общую формулу $C_3H_7NO_2X_n$. Тогда, исходя из общей формулы продуктов, содержащихся в составе осадка, наиболее вероятны следующие уравнения реакций:



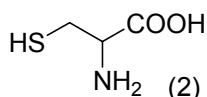
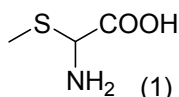
Тогда для аминокислоты **B** справедливо следующее уравнение:

$$3 \cdot 100.1 \cdot 1.00 / (89.1 + n \cdot M(X)) + n \cdot (88.1 + M(X)) \cdot 1.00 / (89.1 + n \cdot M(X)) = 3.47,$$

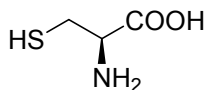
упрощение которого приводит к зависимости $M(X)$ от n :

$$M(X) = (88.1 \cdot n - 8.8) / 2.47 \cdot n$$

Нетрудно оценить интервал возможных атомных масс для **X** – от 32 до 35.5 г/моль, которому соответствуют только два элемента – S и Cl. В данном случае **X** – сера при $n = 1$ (для хлора возникает нецелое n ; кроме того, хлор не относится к числу биогенных элементов). Тогда аминокислота **B** имеет формулу $C_3H_7NO_2S$, которой соответствуют две α -аминокислоты:



В условии сказано, что аминокислоты **A** – **C** содержат как минимум две углерод-углеродные связи, а значит, структура (1) исключается. **B** – аминокислота цистеин:



По аналогии для аминокислоты **C**:

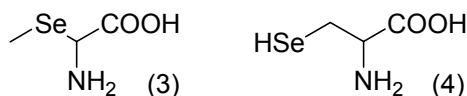
$$3 \cdot 100.1 \cdot 1.00 / (89.1 + n \cdot M(X)) + n \cdot (88.1 + M(X)) \cdot 1.00 / (89.1 + n \cdot M(X)) = 2.78,$$

упрощение которого приводит к зависимости $M(X)$ от n :

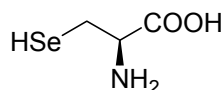
$$M(X) = (52.3 + 88.1 \cdot n) / 1.78 \cdot n$$

В данном случае диапазон атомных масс элементов гораздо шире: 49.5 – 79 г/моль. Простое рассмотрение имеющегося списка приводит к единственному

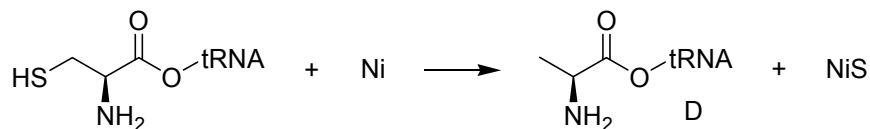
варианту: **X** – селен (металлы не подходят, для мышьяка получается нецелое n), а α -аминокислота **C** имеет формулу $C_3H_7NO_2Se$, которой также соответствуют две структуры:



Аналогично определению **B**, структура (3) исключается. **C** – аминокислота селеноцистеин:



3. Аминокислота **B**, как мы ранее выяснили, – цистеин. Понятно, что к растущей полипептидной цепи вместо цистеина будет присоединяться аланин, другая аминокислота из тройки **A** – **C** (селенсодержащие соединения в реакции не участвуют). Поэтому уравнение реакции:



Более того, **D** – именно аминоксил-тРНК, так как только в составе подобного соединения аминокислоты могут участвовать в процессе трансляции.

4. Очевидно, что рибосома включает в полипептидную цепь неверные, с точки зрения белка, аминокислотные остатки. Если бы аминокислоты своей структурой определяли включение в состав белка в ходе трансляции, то на первом же кодоне, кодирующем включение цистеина, синтез белка в модельной системе прекратился бы. Соответственно, отпадают варианты 1, 3 и 4. С другой стороны, тРНК модификации не подвергается (тРНК не может комодифицироваться с аминокислотой; иначе непонятно, как происходит узнавание, наличие которого доказывается заменой цистеина на аланин абсолютно в каждом случае). Значит, тРНК определяет, какая аминокислота будет включена в полипептидную цепь следующей. Правильный ответ – вариант 2.

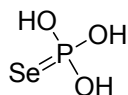
5. Рассчитаем молярное соотношение Н:О для соединения **F**.

$$n(\text{H}) : n(\text{O}) = 1.88/1.01 : 29.82/16.00 = 1 : 1$$

Если представить формулу **F** как $(\text{OH})_n\text{Y}$, где **Y** – некая группа атомов, то на **Y** приходится 68.3% от массы **F** или $36.65n$ г/моль. В состав **Y** входит фосфор (неорганический фосфат среди продуктов реакции **F** с аминоксил-тРНК серина) и

сера или селен. Для $n = 1$ или 2 подходящих вариантов нет. Единственным разумным ответом является $n = 3$, когда молекулярная масса Y составляет 109.95 г/моль, что соответствует сумме атомных масс фосфора и селена. Формула **F** – H_3PSeO_3 , **E** – H_2Se .

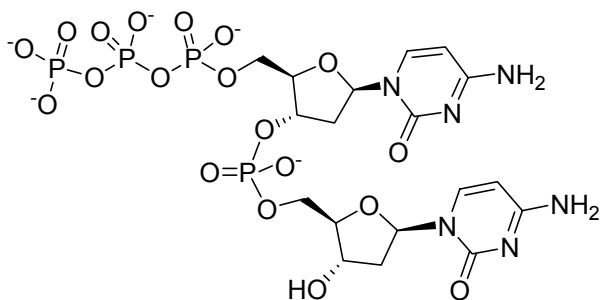
Можно предложить следующую структуру **F** с учетом того, что все атомы кислорода в его структуре эквивалентны:



Задача 3 (авторы Головки Ю.С., Гладиллин А.К.)

1. В состав ДНК входят основания аденин, гуанин, цитозин, тимин; а в состав РНК – аденин, гуанин, цитозин, урацил.

2. Учитывая тип конденсации, приходим к следующей структуре ДНК:



3. При восстановлении последовательности матричной РНК следует учесть:

- принцип комплементарности оснований (C – G, A – T(U));
- замену тимина на урацил при переходе от ДНК к РНК;
- направление считывания генетического кода.

В результате, в каждом случае получим по две возможные последовательности, соответствующие разным кодирующим цепям.

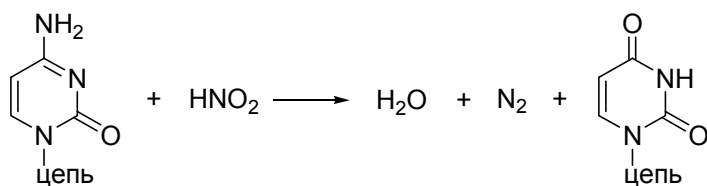
нормальная последовательность	мутантная последовательность
5`-...CCUGAGGAG...-3`	5`-...CCUGUGGAG...-3`
5`-...CUCCUCAGG...-3`	5`-...CUCCACAGG...-3`

4. Зная, какая из цепей является кодирующей, можем восстановить аминокислотные последовательности.

нормальная последовательность	мутантная последовательность
...Pro-Glu-Glu...	...Pro-Val-Glu...

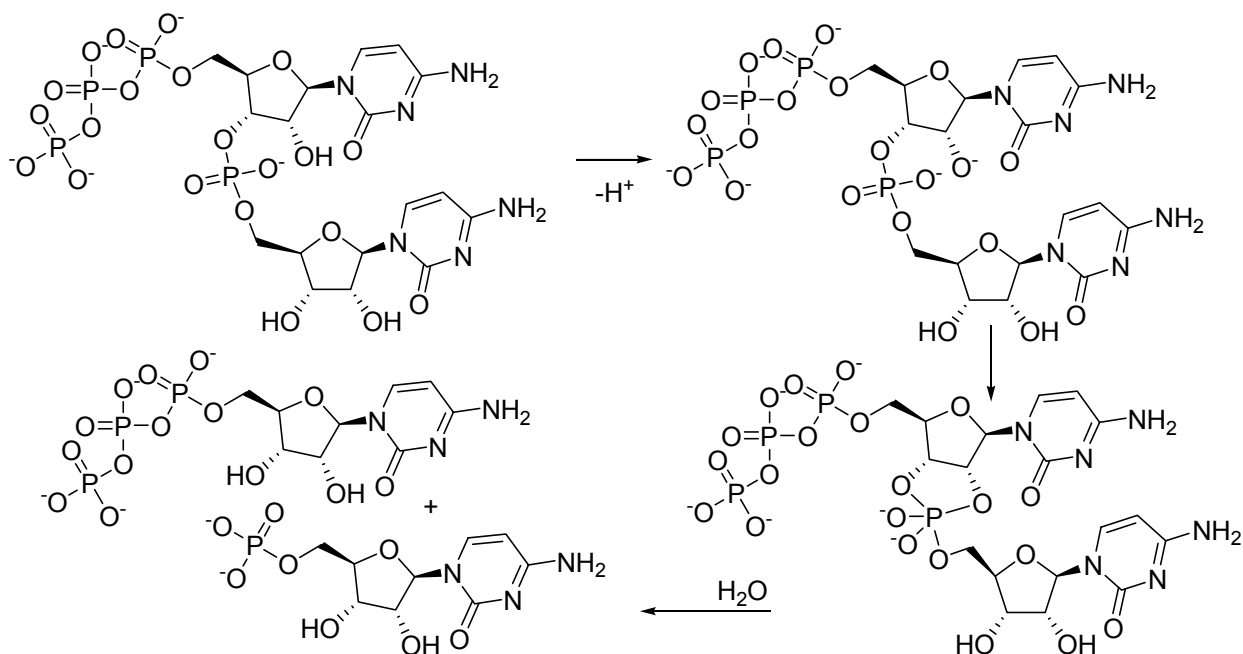
5. При указанной мутации происходит замена остатка глутаминовой кислоты на остаток валина, что приводит к значительному увеличению гидрофобности данного участка цепи и сказывается на пространственном строении белковой глобулы (правильный вариант ответа – 3).

6. Азотистая кислота будет вступать в реакцию диазотирования с аминогруппой цитозина, приводя к образованию урацила.



7. Правильным ответом является второй вариант. Если бы в ДНК входил U, а не T, то было бы невозможно отличить исходные U, от U, которые получились в результате дезаминирования C и которые надо исправлять. А так все ясно: T – остается без изменений, U – исправляется на C.

8.



РАЗДЕЛ V. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Розанцев Г.М.)

1. Криоскопические данные позволяют вычислить M_Z :

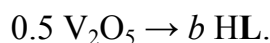
$$M_Z = \frac{m_Z \cdot K_{\text{крио}} \cdot 1000}{\Delta t \cdot m_{(\text{CHCl}_3)}} = \frac{30.21 \cdot 4.9000 \cdot 1000}{0.5587 \cdot 1000} = 264.95 \text{ г/моль.}$$

Схему синтеза Z можно представить как $a\text{Me}_2\text{O}_n \rightarrow 2 [\text{Me}(\text{L})_b]_a$. Тогда:

$$\frac{10.92 \cdot 2}{2A_{\text{Me}} + 16 \cdot n} = \frac{30.21 \cdot a}{0.95 \cdot 264.95} \quad A_{\text{Me}} = \frac{90.98 - 8 \cdot a \cdot n}{a}.$$

Самый легкий d -металл – скандий – имеет $A_{\text{Sc}} = 44.96$ г/моль, поэтому $a = 1$, т.е. комплекс мооядерный. В этом случае $A_{\text{Me}} = 90.98 - 8 \cdot n$, а при $n = 5$ $A_{\text{Me}} = 50.98$ (г/моль). Это значит, что d -металл – это ванадий, а оксид – V_2O_5 .

2. Если в составе комплекса b лигандов, то он образуется по схеме:



$$\text{Тогда } \frac{10.92 \cdot b}{181.9} = \frac{24.00 \cdot 0.5}{M_{\text{HL}}} \text{ и } M_{\text{HL}} = \frac{199.9}{b}.$$

С другой стороны, $bM_L = 264.95 - 50.95 = 214.0$ (г/моль) и $M_L = \frac{214.0}{b}$.

Такое несоответствие возможно в том случае, если с ванадием, кроме L^- , связан какой-то другой лиганд или функциональная группа (R), молярную массу которой можно оценить: $M_R = b \cdot M_L - b \cdot M_{\text{HL}} + bM_H = 214 - 199.9 + b = 14 + b$. При $b = 2$ $M_R = 16$ (г/моль), что указывает на наличие ванадильной группы VO^{2+} , очень характерной для химии соединений ванадия (+4), окрашивающих раствор в синий цвет. Если это так, то Z — $\text{VO}(\text{L})_2$, в котором:

$$v_{\text{O}} = \frac{264.95 \cdot 0.3019}{16.00} = 5.000; \quad v_{\text{C}} = \frac{264.95 \cdot 0.4528}{12.00} = 9.997; \quad \omega_{\text{V}} = \frac{50.95 \cdot 100}{264.95} = 19.23\%;$$

$$\omega_{\text{H}} = 100.00 - 30.19 - 45.28 - 19.23 = 5.30 \%, \text{ а } v_{\text{H}} = \frac{264.95 \cdot 0.0530}{1} = 14.04.$$

В составе $\text{VO}(\text{L})_2$ $v_{\text{C}} : v_{\text{O}} : v_{\text{H}} = 9.997 : 5.000 : 14.04 = 10 : 5 : 14$. А в составе L $v_{\text{C}} : v_{\text{O}} : v_{\text{H}} = 10 : 4 : 14 = 5 : 2 : 7$. Значит $\text{HL} - \text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$; $\text{L}^- - \text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2^-$; $Z - \text{VO}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_2)_2$.

3. Так как CO_2 образуется из спирта:

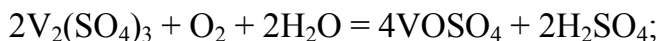
$$v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.5 \cdot v(\text{CO}_2) = \frac{0.5 \cdot 0.8960}{22.4} = 0.02 \text{ (моль)}; \quad v(\text{V}_2\text{O}_5) = \frac{10.92}{181.9} = 0.06 \text{ (моль), а}$$

$v(\text{V}_2\text{O}_5) : v(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.06 : 0.02 = 3 : 1$. Воспользуемся схемами ОВР:



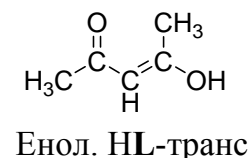
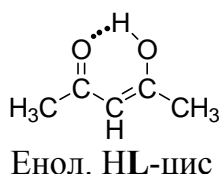
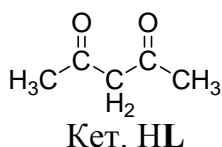
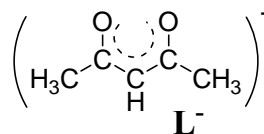
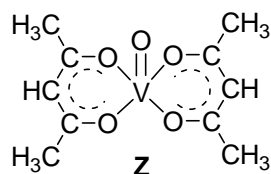
Значит $3 \cdot (10 - 2 \cdot a) = 1 \cdot 12$ и $a = 3$. Тогда $\text{X} - \text{V}_2(\text{SO}_4)_3$, а $\text{Y} - \text{VO}(\text{SO}_4)$.

В зеленом растворе цвет задают ионы $[\text{V}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, а в синем $[\text{VO}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$.



5. $\omega_V = 19.23 \%$; $\omega_H = 5.30 \%$; $\angle O_1-V-O_1 = 90^\circ$; $\angle O_1-V-O_2 = 90^\circ$. Подобные значения углов обусловлены тем, что два бидентатных планарных лиганда $C_5H_7O_2^-$ образуют четырьмя донорными кислородами квадрат вокруг ванадия, а ванадилый кислород направлен к вершине тетрагональной пирамиды.

6.



Материальный баланс: $C = [CO_2 + H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}]$

Баланс зарядов: $[H^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2 \cdot [CO_3^{2-}]$

$$[H^+] = \frac{K_w}{[H^+]} + \frac{K_1 \cdot [H^+] \cdot C + K_1 \cdot K_2 \cdot C}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 \cdot K_2}$$

$$[H^+]^4 + K_1 \cdot [H^+]^3 + (K_1 \cdot K_2 - K_w - K_1 \cdot C)[H^+]^2 - (K_1 \cdot K_w + K_1 \cdot K_2 \cdot C)[H^+] - K_1 \cdot K_2 \cdot K_w = 0$$

8. С учетом разбавления $C'(Na_2CO_3) = C^0(CO_3^{2-}) = \frac{21.20}{106 \cdot 0.125} = 0.8$ (моль/л).

Рабочая $C(CO_3^{2-}) = \frac{0.8}{4} = 0.2$ (моль/л).

pH в растворе в основном определяется гидролизом по I стадии CO_3^{2-} :



Тогда

$$K_{\Gamma I} = \frac{[OH^-]^2}{C(CO_3^{2-}) - [OH^-]}.$$

$$[OH^-]^2 + K_{\Gamma I} \cdot [OH^-] - K_{\Gamma I} \cdot C(CO_3^{2-}) = 0 \quad \text{или}$$

$$[H^+]^2 - \frac{K_w}{C} \cdot [H^+] - \frac{K_2 \cdot K_w}{C} = 0;$$

$$[\text{H}^+] = 1.08 \cdot 10^{-12}; \quad \text{pH} = 11.97.$$

Задача 2 (автор Путляев В.И.)

1. а) Исходя из криоскопических данных, определим формулу А. Моляльность раствора, вызвавшая понижение температуры замерзания $\Delta t_{\text{крист}} = 0.89^\circ\text{C}$, равна

$$m = \frac{\Delta t_{\text{крист}}}{K_{\text{крио}}} = 0.89 / 29.8 = 0.03 \text{ моль/кг.}$$

Масса растворителя CCl_4 составляет $127.2 \cdot 1.58 = 200.976 \text{ г}$, следовательно, в нем содержится

$$\nu = 0.03 \cdot 200.976 / 1000 = 0.006 \text{ моль, или } 1.106 \text{ г } \text{S}_x\text{N}_y.$$

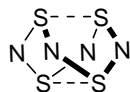
Отсюда молекулярная масса S_xN_y $M = 1.106 / 0.006 = 184.33 \text{ г/моль}$.

Очевидно, что в молекуле не может быть более пяти атомов серы. Рассмотрим остальные варианты:

Число атомов S	1	2	3	4	5
Число атомов N	10.87	8.58	6.29	4.00	1.71

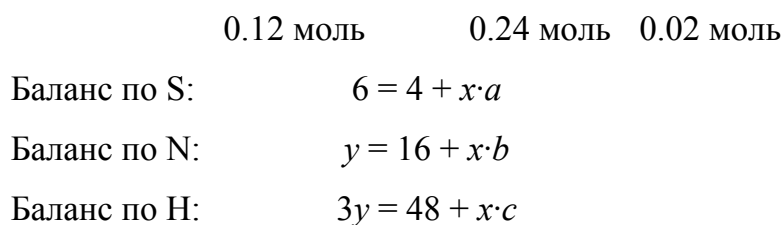
Наиболее разумным кажется вариант S_4N_4 . Это тетранитрид тетрасеры, или циклотетратиазил, или тиазен.

б) Равенство длин одноптипных связей говорит о том, что молекула представляет собой восьмичленный цикл. Сравнение длин связей азот-сера и азот-азот говорит о чередовании атомов азота и серы в цикле. Однако расстояние сера-сера $d(\text{S}-\text{S}) = 0.259 \text{ нм}$ меньше расстояния между ближайшими атомами серы в плоском восьмиугольнике, вычисленном из геометрических соображений (0.274 нм). Следовательно, цикл неплоский; квадрат из атомов азота остается в одной плоскости, а атомы серы в пара-положениях сближаются навстречу друг другу по одну и по другую сторону от плоскости азотных атомов с образованием почти ковалентных S–S связей.



2. а) NH_3 играет роль основания, в среде которого происходит диспропорционирование S^{+2} с образованием S_4N_4 (А) и других продуктов, среди которых должен быть продукт нейтрализации основания, т.е. соль аммония, а точнее – NH_4Cl . На это указывает и растворение части осадка при промывании водой (NH_4Cl как ионное соединение очень плохо растворим в неполярном растворителе CCl_4 и хорошо – в полярном, в воде). Тогда имеем:





Исходя из первого уравнения: (1) $x = 1 \quad a = 2$, (2) $x = 2 \quad a = 1$

Исходя из второго и третьего $3b = c$

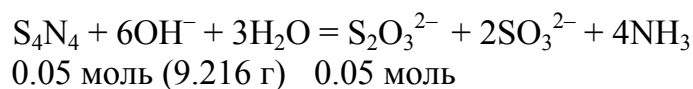
(1) $x = 1 \quad a = 2$; $S_2N_3cH_c$, степень окисления серы S^{+4c} , т.е. $>+2$ при $c \geq 1$, это противоречит химическому смыслу реакции (диспропорционирование)

(2) $x = 2 \quad a = 1$; $S N_3cH_c$, та же проблема со степенью окисления серы.

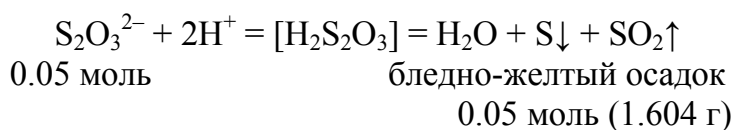
Остается решение $c = 0, x = 2, a = 1$ (0.5 балла), следовательно:



б) Несмотря на то, что электроотрицательности азота и серы очень близки, название нитрид серы все же правильно описывает поведение тиазена во многих реакциях и, в частности, при гидролизе. Следовательно, одним из продуктов гидролиза будет аммиак. Сера в тиазене имеет формально степень окисления $+3$, и в щелочном растворе должна диспропорционировать. Поскольку раствор остается прозрачным, то диспропорционирование не сопровождается выделением элементарной серы (впрочем, в щелочном растворе этого и трудно ожидать). Значит может происходить диспропорционирование до ближайших степеней окисления, например, $S^{+3} \rightarrow S^{+2} + S^{+4}$, т.е.:



При подкисление серной кислотой происходит реакция



Другие возможные реакции диспропорционирования включают в качестве продуктов различные комбинации анионов сернистой, сероводородной, тиосерной, политионовых ($S_nO_6^{2-}$) кислот. Можно показать, что только в указанном выше варианте количество выделившейся серы эквимолярно взятому нитриду серы. Таким образом, реакция гидролиза выглядит следующим образом



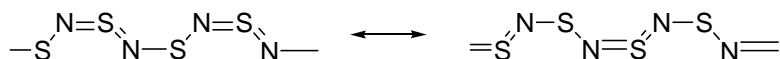
3. а) Самопроизвольное разложение соединения даже при низких температурах свидетельствует о том, что соответствующая реакция экзотермична. Следовательно, для обратной реакции $S_{8(тв)} + 4N_{2(газ)} = 2S_4N_{4(тв)}$, $\Delta_f H^\circ > 0$. Кроме того, исходя из изменения числа молей газа, можно заключить, что $\Delta_f S^\circ < 0$.

б) Ни при каких условиях, т.к. для любой температуры $\Delta_f G^\circ > 0$. Нитриды серы получают косвенными методами.

4. При той же брутто-формуле наблюдается повышение устойчивости, делокализация электронов. Это заставляет предположить образование длинных цепных молекул, т.е. полимеризацию.

а) $(SN)_x$ – политиазил.

б) Основной вклад вносят две резонансные структуры, в которых попеременно чередуется двух- и четырехвалентная сера. При этом атомы азота всегда имеют двойную и одинарную связи, т.е. находятся в состоянии sp^2 -гибридизации.



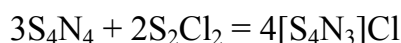
с) Исходя из предыдущего, молекула будет иметь зигзагообразную форму.

5. Подсказка заставляет обратиться к ароматическим углеводородам и правилу Хюккеля, регламентирующему число π -электронов, как $4n+2$. В нитридах серы атом азота очевидно не может дать более одного π -электрона, однако атом серы может образовывать 4 связи с соседними атомами, и, следовательно, давать 2 π -электрона. Таким образом, ароматическая система в нитридах серы электроноизбыточна, но число π -электронов в устойчивых плоских циклах все равно должно подчиняться правилу Хюккеля. Это положение называют правилом Банистера. Можно также добавить, что число атомов азота не должно превышать число атомов серы. В противном случае появляются связи азот–азот, дестабилизирующие молекулу (поскольку это, фактически, готовый фрагмент молекулы азота внутри нитрида серы).

а) В тиазене $4 \cdot 1 + 4 \cdot 2 = 12$ π -электронов. Согласно правилу Банистера, устойчивой должна быть десятиэлектронная конфигурация, т.е. $[S_4N_4]^{2+}$ – дикатион. При взаимодействии с кислотами Льюиса, обладающими окислительными свойствами:



б) В случае S_4N_3 имеем $3 \cdot 1 + 4 \cdot 2 = 11$ π -электронов. Следовательно, для достижения устойчивой 10-электронной конфигурации необходимо иметь $[S_4N_3]^+$.



с) 6-членный цикл $[S_3N_3]^-$ 10 π -электронов (существует)

10-членный цикл $[S_5N_5]^+$ 14 π -электронов (существует)

9-членный цикл $[S_5N_4]^-$ 14 π -электронов (не найден)

5-членный цикл $[S_3N_2]^{2+}$ 6 π -электронов (не найден), напротив,

существует исключение из правила: 7-электронный плоский катион-радикал $[S_3N_2]^+$

Задача 3 (авторы Шварцман В.Е., Розанцев Г.М.)

1. Учитывая, что $v(MeCl_n) = v(MeCl_{n-1}) = v(Py)$, имеем:

$$\frac{16.21}{35.45 \cdot n + A(Me)} = \frac{4.746}{79.10};$$

$$A(Me) = 270.2 - 35.45 \cdot n.$$

При $n = 5$ $A(Me) = 92.95$ (г/моль), **Me** – Nb; $NbCl_5$; $NbCl_4$

2. $v(NbCl_5) = v(NbCl_4) = \frac{16.21}{270.2} = 0.06$ (моль).

При синтезе **B** с Nb было связано $v^0(Cl^-) = 0.06 \cdot 4 = 0.24$ (моль);

выделилось в составе HCl:

$$v(Cl^-) = v(HCl) = 0.18 \text{ (моль)}$$

и осталось в **B**:

$$v(Cl) = 0.24 - 0.18 = 0.06 \text{ (моль)}.$$

Очевидно, что в составе **B** в качестве лиганда присутствует $C_2H_5O^-$ так как координационное число Nb наверняка больше, чем 2 (1 моль Py и 1 моль Cl^- на 1 моль Nb); при синтезе **A** из **B** в раствор выделяется C_2H_5OH (схема 1); для связывания 0.18 моль Cl^- в HCl, необходимо 0.18 моль H^+ , которые можно взять только из C_2H_5OH , образовав при этом 0.18 моль $C_2H_5O^-$. Следовательно, в **B**:

$$v(Nb^{4+}) : v(Cl^-) : v(Py) : v(C_2H_5O^-) = 0.06 : 0.06 : 0.06 : 0.18 = 1 : 1 : 1 : 3$$

Простейшая формула $[NbCl(C_2H_5O)_3Py]$. Соединение должно быть парамагнитным (у Nb^{4+} есть неспаренный электрон). Диамагнетизм **B** указывает на образование димера $[NbCl(C_2H_5O)_3Py]_2$ – молекулярная формула **B**.

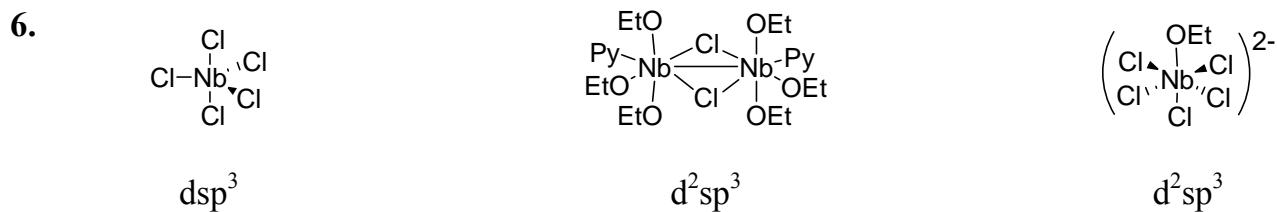
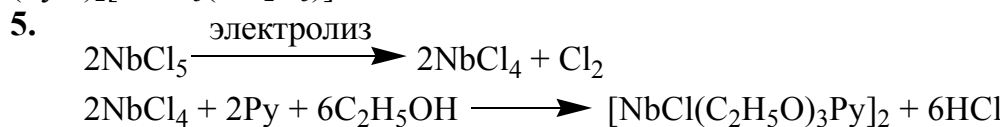
3. $PyH^+ \rightleftharpoons Py + H^+ \quad K_a = \frac{[Py][H^+]}{[PyH^+]}$

$$\frac{[PyH^+]}{[Py]} = \frac{[H^+]}{K_a} = \frac{4.24 \cdot 10^{-3}}{6.09 \cdot 10^{-6}} = 700.$$

4. Парамагнетизм **A** указывает на мономерное строение, тогда $a = 2$, так как **B** димер. В этом случае анализ схемы 1 указывает на то, что в **A**: $v(Nb) = \frac{2}{2} = 1$;

$v(Cl^-) = \frac{2+8}{2} = 5$; $v(C_2H_5O^-) = \frac{3 \cdot 2 - 4}{2} = 1$; $v(Py) = \frac{2+2}{2} = 2$. Учитывая, что **A** – соль, а

соотношение $\frac{[\text{PyH}^+]}{[\text{Py}]} = 700$, считаем, что катион соли PyH^+ (1 балл). Тогда **A** – $(\text{PyH})_2[\text{NbCl}_5(\text{OC}_2\text{H}_5)]$.



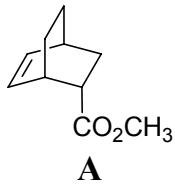
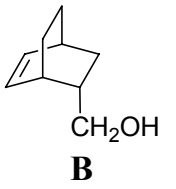
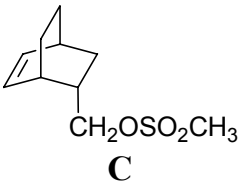
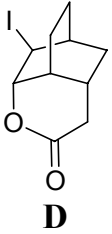
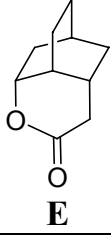
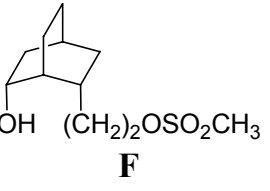
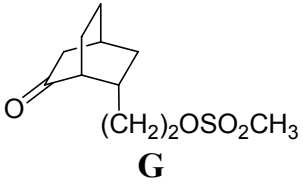
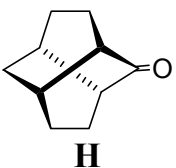
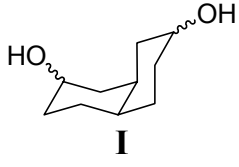
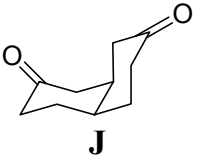
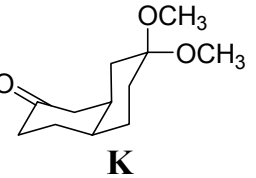
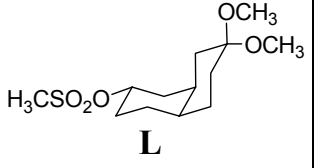
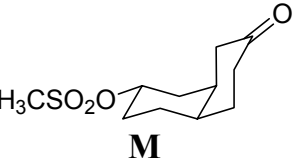
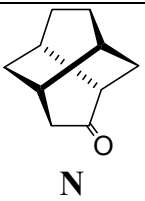
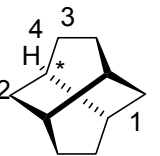
7. Nb^{4+} имеет один неспаренный электрон $S = 1/2$. $\mu_S = \sqrt{4 \cdot S \cdot (S+1)} = \sqrt{3} = 1.73$. К спиновой необходимо добавить вклад орбитальной составляющей $\mu_L = \sqrt{L \cdot (L+1)}$.

РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор С.Е. Семенов)

1. Рассмотрим сначала верхнюю цепочку превращений. Первая стадия – реакция Дильса-Альдера. Сложноэфирную группу аддукта **A** далее восстанавливают алюмогидридом лития до спирта **B**, который в две стадии превращают в нитрил. Нитрил гидролизуют щелочью в этиленгликоле с образованием соответствующей ненасыщенной кислоты (ее соли). Иод атакует двойную связь этого продукта с менее затрудненной (*экзо*) стороны с образованием иодониевого иона, который раскрывается при внутримолекулярной атаке карбоксилат-ионом с образованием продукта **D** (этот процесс называется иодлактонизацией). Соединение **D** в условиях гидрогенолиза деиодируется и превращается в **E**, лактонный цикл которого далее восстанавливают алюмогидридом лития в диол, показанный на схеме. Диол имеет две спиртовые группы: первичную и вторичную. При действии метансульфохлаорида в реакцию вступает более активный первичный спирт; вторичную гидроксигруппу в продукте **F** окисляют в соответствующий кетон **G**. Депротонирование последнего дает енолят-ион, который внутримолекулярно алкилируют первичным метансульфонатом с образованием твистан-2-она. Это соединение при восстановлении по Кижнеру-Вольфу дает целевой продукт – твистан.

Альтернативная схема включает в себя гидрирование 2,7-диоксинафталина до соответствующего диола с углеродным скелетом *цис*-декалина (**I**). Последующее окисление спиртовых функций приводит к образованию дикетона **J**, одну из кетонных групп которого превращают в кеталь при действии 2,2-диметоксипропана в присутствии кислотного катализатора, а вторую восстанавливают до спиртовой группы с последующим переводом ее в мезилат **L**. Далее кеталь гидролизуют в мягких условиях (щавелевая кислота), при которых не затрагивается мезилатная группа. Углеродный скелет твистана образуется в результате реакции внутримолекулярного нуклеофильного замещения, где в роли нуклеофила выступает енолят-ион, генерируемый из кетомезилата **M**. Полученный кетон **N** превращают в твистан через гидрирование над никелем Ренея его 1,3-дитианового производного.

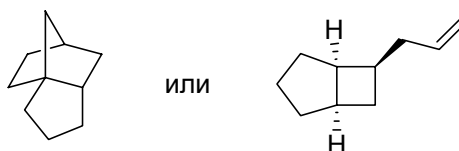
 A	 B	 C	 D
 E	 F	 G	 H
 I	 J	 K	 L
	 M	 N	 O

2. Молекула твистана хиральна: она не имеет плоскости симметрии, центра симметрии и осей симметрии высшего порядка. Молекула твистана содержит 4 асимметрических атома углерода, на схеме синтеза представлена молекула, которая содержит атомы углерода в (R,R,R,R)-конфигурации. Пример определения абсолютной конфигурации одного из асимметрических центров показан в таблице (цифрами обозначено старшинство заместителей).

3. Четыре монохлорпроизводных.

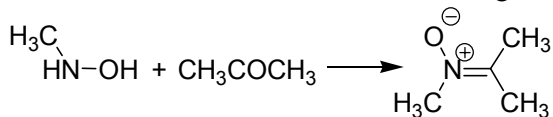
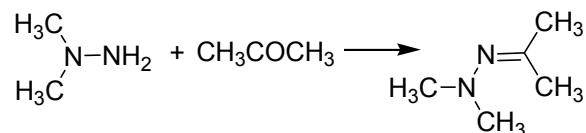
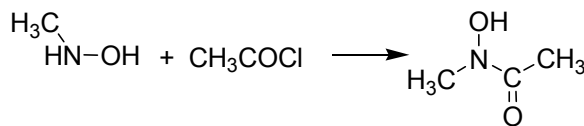
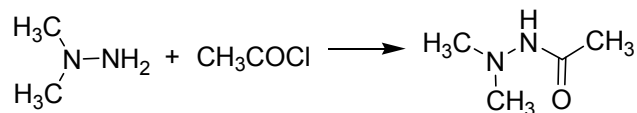
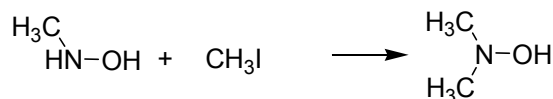
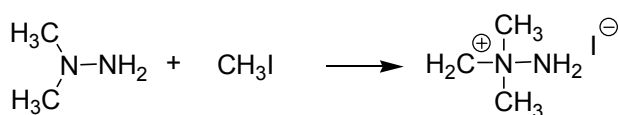
4. Двенадцать монохлорпроизводных.

5. Возможно много структур, например:

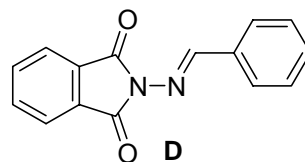
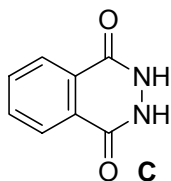
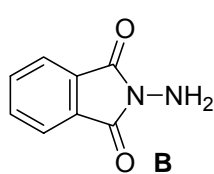


Задача 2 (авторы Решетова М.Д., Кисин А.В.)

1.



2. Ангидриды кислот являются хорошими ацилирующими агентами и при реакции с гидразином образуют *N*-моно- и диацилгидразины. В случае фталевого ангидрида диацилирование может приводить к циклическим продуктам. Возможность образования продуктов конденсации при взаимодействии **B** с альдегидами может свидетельствовать о наличии в нем первичной аминогруппы, которая отсутствует в **C**. Поэтому для **B** можно предложить структуру *N,N*-диацелированного гидразина *N*-аминофталимида, легко образующего бензилиденаминофталимид **D**, а для **C** – структуру циклического *N,N'*-диацелированного гидразина

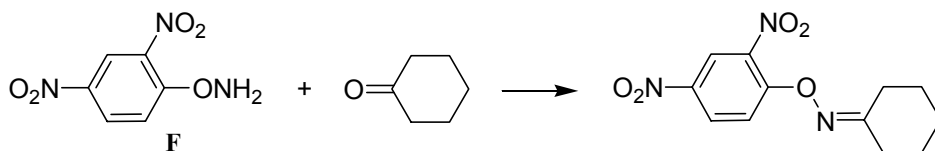


3. При обработке гидразона **D** теплой 10%-ной H_2SO_4 протекает гидролиз последнего до исходного гидразида **B**, который затем в кислой среде быстро перегруппировывается в **C**.

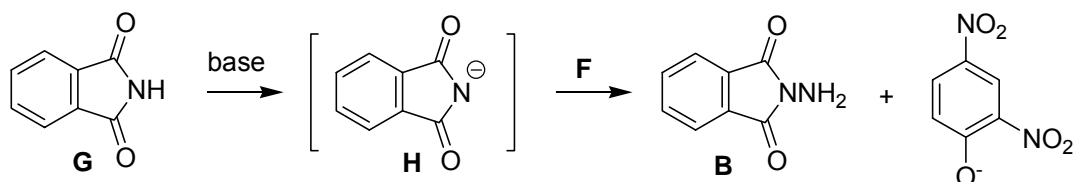
4. При получении **F** на первой стадии при реакции 2,4-динитрохлорбензола с *tert*-бутиловым эфиром *N*-гидроксикарбаминовой кислоты протекает нуклеофильное замещение хлора с образованием *tert*-бутилового эфира *N*-(2,4-динитрофенокси)гидроксикарбаминовой кислоты **E**. Реакция протекает легко и с высокими выходами, чему способствует подвижность атома хлора, активированного нитрогруппами, и присутствие щелочи. **E** легко гидролизуется в присутствии трифторуксусной кислоты, а образующаяся при этом кислота легко декарбоксилируется с образованием **F** – *O*-замещенного гидроксиламина.



Гидроксиламин **F** реагирует с циклогексаноном с образованием оксима

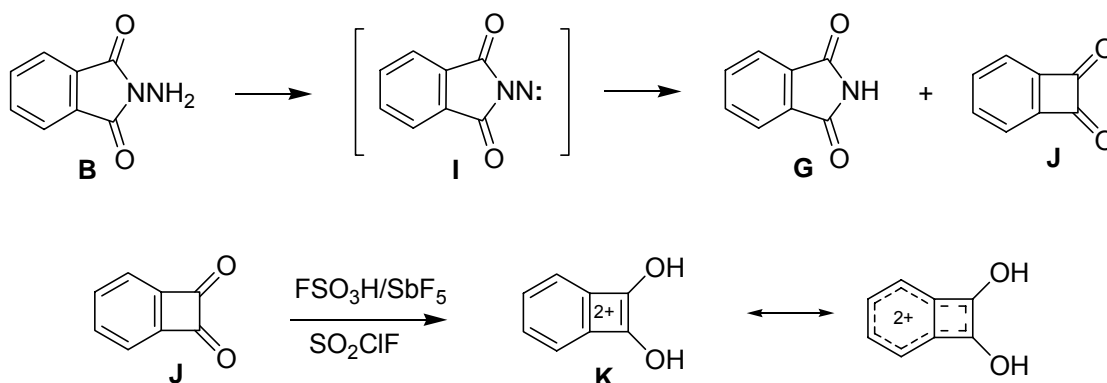


Исходя из схемы образования **B** (**G** → **B**), можно предположить, что **G** содержит группировку фталевой кислоты и, поскольку это не фталевый ангидрид (**A**), остается предположить, что **G** – фталимид. Под действием сильного основания метилата натрия протекает депротонирование имида **G** до аниона **H** (активированный нуклеофил), который при действии **F** аминируется до **B**:

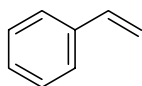


5. Высокореакционноспособный интермедиат **I**, образующийся при окислении NNH_2 группы соединения **B**, является нитреном. Главным продуктом дальнейшего превращения нитрена в мягких условиях (20°C) является исходный фталимид **G**. При длительном нагревании образующийся нитрен претерпевает более сложные превращения с образованием целой серии продуктов, в том числе соединения **J**, для которого на основании его спектральных данных можно предложить структуру бензоциклобутендиона (бицикло[4.2.0]окта-1,3,5-триен-7,8-диона). Этой структуре соответствует наличие в ИК-спектре частоты валентных колебаний карбонильной группы 1855 cm^{-1} , характерной для напряженных циклобутанонов (для сравнения в ИК-спектре **G** частота колебаний $\text{C}=\text{O}$ связи амидной $\text{C}(=\text{O})\text{NH}$ группы равна 1670 cm^{-1}). Кроме того, в спектре ^1H ЯМР соединения **J** имеются только сигналы ароматических протонов двух типов (это соответствует структуре симметрично дизамещенного бензольного кольца); четыре сигнала в спектре ^{13}C ЯМР согласуются с углеродным скелетом молекулы бензоциклобутендиона. Дипротонирование дикетона **J** протекает по атомам кислорода двух карбонильных групп; при этом образуется ароматическая бициклическая структура **K**, в спектре ^1H ЯМР которой

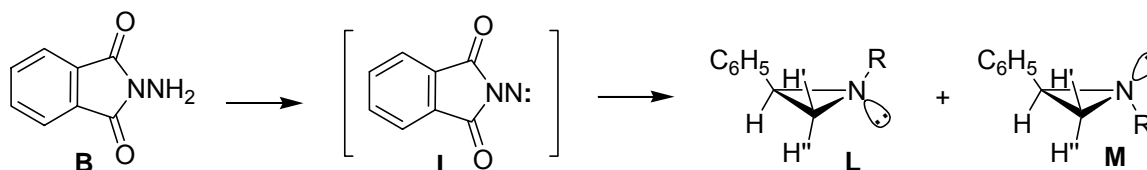
один синглет принадлежит протонам ароматической системы, а сигнал при 11.4 м.д. – протонам гидроксильных групп.



6. В спектре C_8H_8 имеются три мультиплета в области, характерной для олефиновых протонов, с соотношением интенсивностей 1:1:1 и мультиплет в области ароматических протонов с относительной интенсивностью 5, что соответствует структуре стирола):



При взаимодействии нитрена **I** со стиролом происходит циклоприсоединение по двойной связи с образованием пары диастереомерных азиридинов **L** и **M**, различающихся *цис*- и *транс*-расположением заместителей в трехчленном кольце. Сигналы протонов в области 2.72 – 3.75 м.д. относятся к протонам азиридинового кольца. Сложный мультиплет в области слабого поля относится к ароматическим протонам. На основании данных спектров ЯМР нельзя сделать отнесение сигналов в каждой конкретной структуре (**L** или **M**). Однако если учесть, что при низкой температуре (-30°) образуется только изомер **L**, который при комнатной температуре перегруппировывается в более устойчивый изомер **M**, то можно сделать вывод, что **L** – *цис*-изомер (продукт кинетического контроля), а **M** – *транс*-изомер (продукт термодинамического контроля). Изомеры, подобные **L** и **M**, называются *инвертомерами*. На схеме R обозначает *N*-фталимидный заместитель.

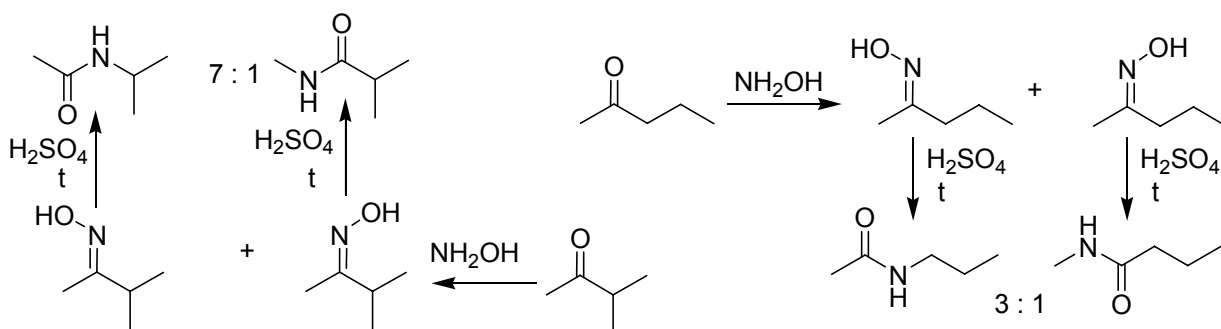


Задача 3 (автор Трушков И.В.)

1. Независимо от порядка проведения окисления и восстановления бензол превращается в одно и то же соединение **D**. Очевидно, оно содержит шесть атомов углерода и сохраняет циклическую структуру. Тогда **A** – фенол, **B** – циклогексанол, **C** – циклогексан, **D** – циклогексанон. Подтверждением такого вывода являются реакции, в которые вступает **D**: взаимодействие с гидроксиламином с образованием оксима **F** (а именно оксима и посвящена задача) и окисление по Байеру-Виллигеру с образованием лактона **E**. Конечный продукт **X**, являющийся важнейшим мономером в синтезе высокомолекулярных соединений, – ϵ -капролактam.

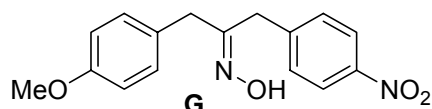
2. Полимер: поли(ϵ -капролактam).

3. При обработке несимметричных кетонов гидроксиламином образуется смесь *E*- и *Z*-оксимов с преимущественным образованием менее затрудненного *E*-изомера. При обработке кислотой происходит преимущественная миграция той алкильной группы, которая находится со стороны, противоположной уходящей группе OH. Именно этими факторами объясняются результаты, полученные для метилпропилкетона:

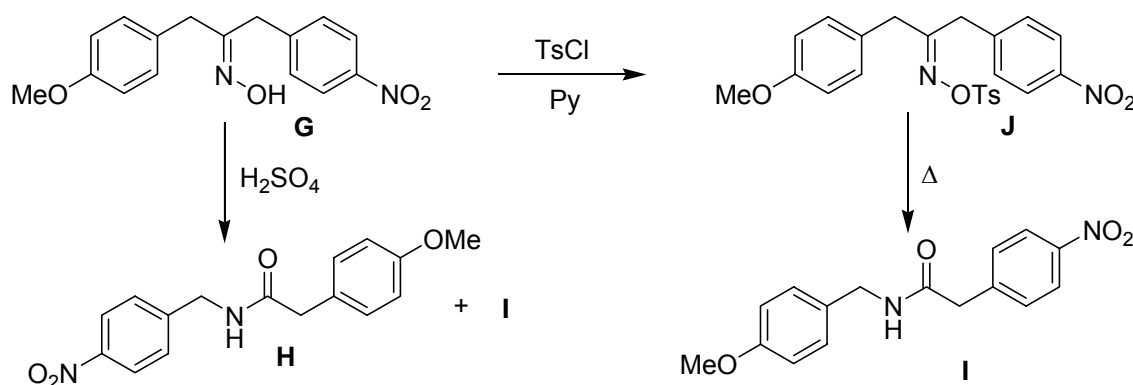


В случае изопропилметилкетона разница в стерических требованиях двух алкильных групп больше, чем для метилпропилкетона. Поэтому доля образованного *E*-оксима выше; преимущественно образуется *N*-изопропилацетамид (**Y**), а минорным продуктом (**Z**) является *N*-метилизобутирамид.

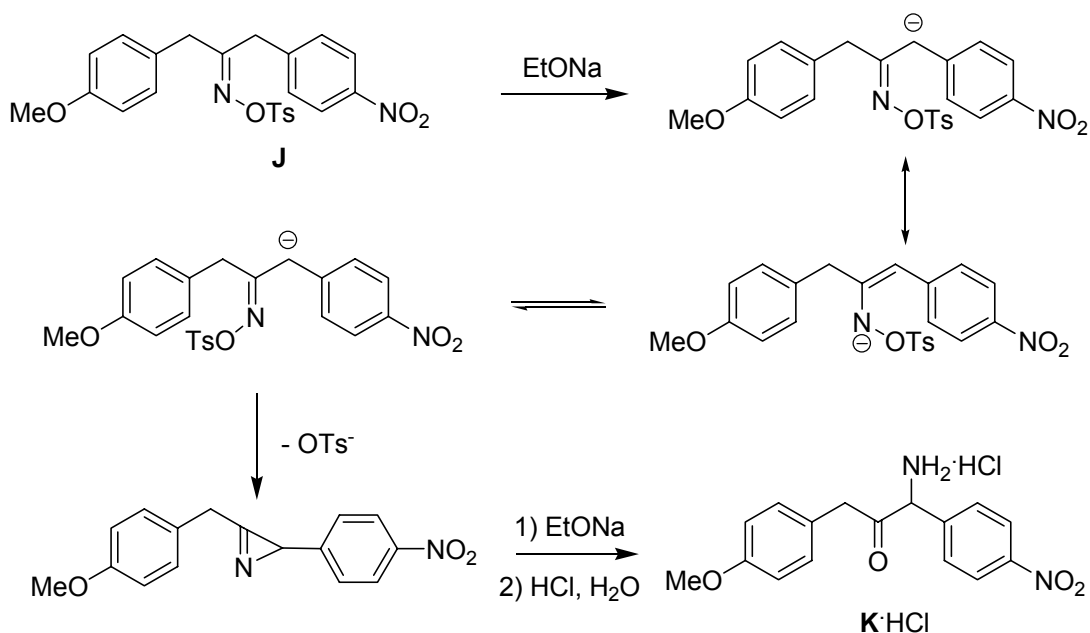
4. Поскольку группа OMe старше NO₂ (атом кислорода имеет больший атомный номер в Периодической таблице Менделеева, чем атом азота), структура *син*-изомера имеет следующий вид:



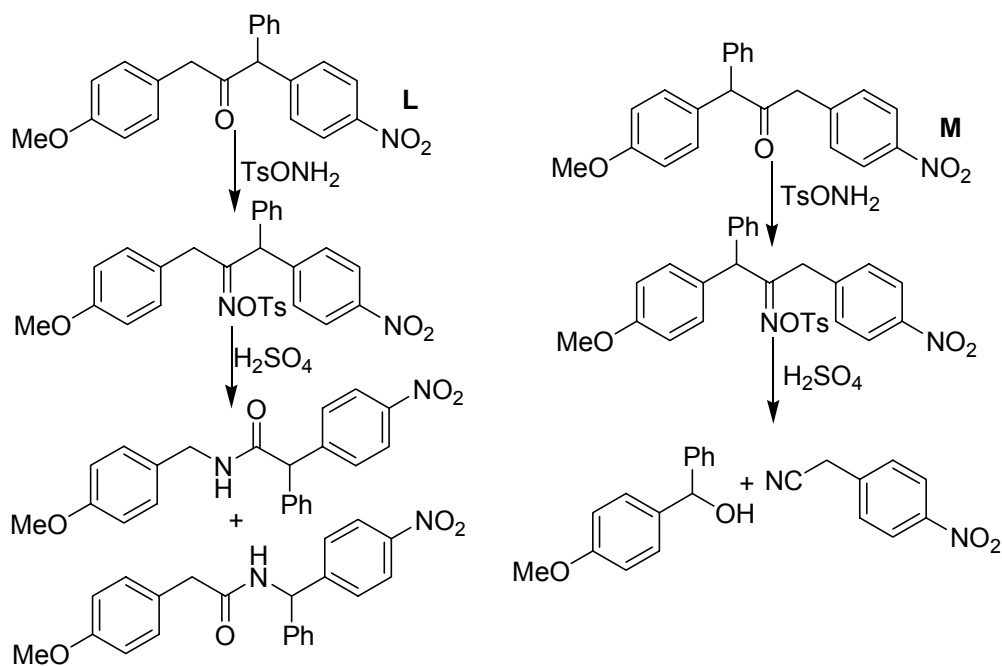
При обработке **G** тозилхлоридом в присутствии пиридина образуется единственный изомер **J**, при его нагревании с кислотой происходит перегруппировка Бекмана с миграцией группы, находящейся в *анти*-положении к уходящей группе. При нагревании **G** с концентрированной серной кислотой конкурируют два процесса: а) протонирование по атому кислорода, ведущее к перегруппировке Бекмана, и б) обратимое протонирование по атому азота, сопровождающееся изомеризацией двойной связи C=N, т.е. происходит образование *анти*-изомера. В результате перегруппировке Бекмана подвергаются оба изомера, мигрируют обе бензильные группы, образуются два амида:



При действии на **J** этоксида натрия образуется соединение **K**, изомерное амидам **H** и **I**. Этоксид натрия как достаточно сильное основание может депротонировать атом углерода в α -положении к группе C=N. Образующийся при этом анионный центр вступает во внутримолекулярную реакцию нуклеофильного замещения, вытесняя хорошую уходящую группу OTs^- . Продуктом этой реакции является неустойчивый азириин, который подвергается легкому раскрытию под действием нуклеофила (того же этоксида натрия). Гашение интермедиата соляной кислотой дает гидрохлорид α -аминокетона, изомерного амидам **H** и **I**. Этот процесс называют перегруппировкой Небера. В соединении **J** имеется два α -атома углерода, оба бензильного типа, однако депротонируются они с разной эффективностью ввиду мезомерных эффектов заместителей в *пара*-положении. Донорная метоксигруппа затрудняет депротонирование, акцепторная нитрогруппа облегчает его, поэтому реакция протекает региоселективно. Образующийся при этом карбанион имеет мезомерную енаминную форму, поэтому исходная ориентация тозилокси-группы не влияет на протекание реакции: *син*-/*анти*-изомеризация происходит быстрее, чем образование азирина:



5. В случае соединения **L** протекает обычная перегруппировка Бекмана с образованием двух изомерных амидов, поскольку в реакции **L** с *O*-тозилгидроксиламином образуется смесь *син*- и *анти*-оксимов. Однако интермедиат, образующийся при протонировании оксима, образованного из **M**, подвергается элиминированию (по согласованному механизму или через нитрениевый катион) с образованием очень стабильного 4-метоксибензгидрильного катиона и *para*-нитрофенилацетонитрила. В случае соединения **L** бензгидрильный катион недостаточно стабилен вследствие отрицательного мезомерного эффекта нитрогруппы. Поэтому аналогичная фрагментация невозможна.



РАЗДЕЛ II. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1 (автор Борщевский А.Я.)

1. Требование $K_p = 1$ эквивалентно $\Delta_r G^\circ(2) = 0$, поэтому

$$\Delta_r H^\circ(2) - T\Delta_r S^\circ(2) = 0, \quad (1)$$

откуда

$$T_{\text{дисс}}(2) = \frac{\Delta_r H^\circ(2)}{\Delta_r S^\circ(2)}$$

Из данных таблицы находим изменение энтальпии и энтропии в реакции (2) при стандартной температуре 273.15 К:

$$\Delta_r H^\circ(298.15) = \Delta_f H^\circ(\text{H}_2) + \frac{1}{2}\Delta_f H^\circ(\text{O}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 0 + 0 - (-241.8) = 241.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta_r S^\circ(298.15) = S^\circ(\text{H}_2) + \frac{1}{2}S^\circ(\text{O}_2) - S^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 130.6 + 0.5 \cdot 205.0 - 188.7 = 44.4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

Считая, что $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры, получаем

$$T_{\text{дисс}}(2) = \frac{\Delta_r H^\circ(298.15)}{\Delta_r S^\circ(298.15)} = \frac{241800}{44.4} = 5446 \text{ К}.$$

Полученная температура слишком высока даже с учетом приблизительности оценки, и поэтому разложение воды в газовой фазе непригодно для практического использования.

2. Поскольку реакция (4) является комбинацией реакций (2) и (3), то

$$\Delta_r H^\circ(4) = \Delta_r H^\circ(2) - \Delta_r H^\circ(3).$$

Величину $\Delta_r H^\circ(3)$ найдем из условия $\Delta_r G^\circ(3) = 0$ при 400 К:

$$\Delta_r H^\circ(3) - T\Delta_r S^\circ(3) = 0 \rightarrow \Delta_r H^\circ(3) = T\Delta_r S^\circ(3) = 400 \cdot (-54.9) = -22.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Разность энтропий неизвестных веществ $X_{(\text{тв.})}$ и $XO_{(\text{тв.})}$ оценим из данных для свинца и бериллия в таблице. Хотя эти элементы сильно отличаются по атомной массе и положению в периодической системе, можно заметить, что для реакции (3) или (4) с участием этих двух металлов $\Delta_r S^\circ$ различаются достаточно слабо, что делает оценку обоснованной. Среднее арифметическое между $\Delta_r S^\circ(4, \text{Pb})$ и $\Delta_r S^\circ(4, \text{Be})$ составляет $99.4 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. Имеем

$$\Delta_r H^\circ(4) = 241.8 - (-22.0) = 263.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

При искомой температуре T_x полагаем $\Delta_r G^\circ(4) = 0$, откуда

$$T_x(4) = \frac{263800}{99.4} = 2653 \text{ К}.$$

3. Для процесса (6) при 500 К и давлении пара 1 атм

$$\Delta_r H^\circ(6) - T\Delta_r S^\circ(6) = 0 \Rightarrow \Delta_r H^\circ(6) = T\Delta_r S^\circ(6).$$

Изменение энтропии оценим из данных для аналогичного процесса с участием свинца и бериллия, взятых из таблицы, $\Delta_r S^\circ(6, \text{Pb}) = 110.5 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$, $\Delta_r S^\circ(6, \text{Be}) = 126.74 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Среднее арифметическое составляет $118.6 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$. Поэтому для неизвестного элемента **X** энтальпия сублимации

$$\Delta_r H^\circ(6) = 500 \cdot 118.6 = 59.3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1} \approx 60 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Для высокотемпературной стадии (5), которая является суммой реакций (4) и (6), получаем

$$\Delta_r H^\circ(5) = 263.8 + 59.3 = 323.1 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

$$\Delta_r S^\circ(5) = 99.4 + 118.6 = 218.0 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}.$$

Находим температуру данной стадии

$$T_x(5) = \frac{323100}{218.0} = 1482 \text{ К},$$

что довольно близко к допустимой.

4.

Реакция	$\Delta_r H^\circ$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_r S^\circ$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹	$\Delta_r G^\circ$, кДж·моль ⁻¹
$\text{X}_{(\text{тв.})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{г.})} = \text{XO}_{(\text{тв.})} + \text{H}_{2(\text{г.})}$	-22.0	-54.9	-5.6
$\text{XO}_{(\text{тв.})} = \text{X}_{(\text{г.})} + \frac{1}{2}\text{O}_{2(\text{г.})}$	323.1	218.0	258.1
$\text{X}_{(\text{тв.})} = \text{X}_{(\text{г.})}$	59.3	118.6	23.9

5. Элемент **X** должен быть достаточно летучим с величиной $\Delta_{\text{ат}} H^\circ(\text{X}, \text{тв.})$ менее $60 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. В то же время, элемент должен образовывать нелетучий оксид, для которого величина $\Delta_r H^\circ(\text{XO}, \text{тв.})$ при 400 К близка к $-220 \div -230 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$. Из элементов, приведенных в соответствующей таблице, лучше всего этим требованиям удовлетворяет кадмий.

Задача 2 (автор Серяков С.А.)

1. Если радиус первой координационной сферы r , то члены ряда (1) таковы:

a	1	2
R_a	r	$\sqrt{2} \cdot r$
$N^{(a)}$	4	4
$\frac{U_a}{N_A}$	$-\frac{e^2}{\pi\epsilon_0 \cdot r}$	$+\frac{e^2}{\sqrt{2}\pi\epsilon_0 \cdot r}$

Суммируя эти члены, получим:

$$U_{1-2} = -\frac{N_A \cdot e^2}{\pi\epsilon_0 \cdot r} \left(1 - \frac{1}{\sqrt{2}}\right) \approx -\frac{0.2929 \cdot N_A \cdot e^2}{\pi\epsilon_0 \cdot r};$$

$$U_{1-2} = -\frac{0.2929 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \cdot (1.6 \cdot 10^{-19})^2}{3.1416 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 3 \cdot 10^{-10}} = -5.413 \cdot 10^5 \text{ Дж/моль} = -541.3 \text{ кДж/моль}.$$

2. Из U_∞ можно выразить A :

$$U_\infty = -\frac{N_A \cdot A \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot r} \Rightarrow A = -\frac{4\pi\epsilon_0 \cdot U_\infty \cdot r}{N_A \cdot e^2};$$

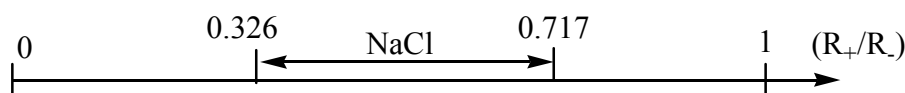
$$A = -\frac{-4 \cdot 3.1416 \cdot 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 7.432 \cdot 10^5 \cdot 3 \cdot 10^{-10}}{6.022 \cdot 10^{23} \cdot (1.6 \cdot 10^{-19})^2} = 1.6084.$$

3. а) i) Приравнявая выражение (2) для NaCl и (2а) для CsCl, в результате преобразований имеем:

$$\frac{A_{NaCl}}{(R_+ + R_-)} = \frac{A_{CsCl}}{R_- (\rho_{CsCl} + 1)}, \text{ получим } (R_+/R_-)_c = \frac{A_{NaCl} \cdot (\rho_{CsCl} + 1)}{A_{CsCl}} - 1 \approx 0.7172.$$

По аналогии: ii) $\frac{A_{ZnS} \cdot (\rho_{CsCl} + 1)}{A_{CsCl}} - 1 \approx 0.6096$; iii) $\frac{A_{ZnS} \cdot (\rho_{NaCl} + 1)}{A_{NaCl}} - 1 \approx 0.3256$.

б) Нетрудно заметить, что в интервале (0.3256; 0.7172) наиболее устойчивым окажется структурный тип хлорида натрия:



4. а) Из (4), преобразуя, получим:

$$\frac{A_i \cdot e^2}{4\pi\epsilon_0} \cdot R_0^{n-1} - n \cdot N^{(1)} \cdot B = 0 \Rightarrow R_0 = \sqrt[n-1]{\frac{4\pi\epsilon_0 \cdot n \cdot N^{(1)} \cdot B}{A_i \cdot e^2}}$$

б) Преобразуем сначала второе слагаемое, вынеся за скобки N_A/R_0 :

$$U(R_0) = -\frac{N_A}{R_0} \left(\frac{A_i Z^2}{4\pi\epsilon_0} - \frac{B \cdot N^{(1)}}{R_0^{n-1}} \right) = -\frac{N_A}{R_0} \left(\frac{A_i Z^2}{4\pi\epsilon_0} - \frac{A_i Z^2 B \cdot N^{(1)}}{4\pi\epsilon_0 \cdot n \cdot B \cdot N^{(1)}} \right) = -\frac{N_A A_i Z^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right), \text{ далее}$$

$$-\frac{U(R_0)}{N_A} = \frac{A_i Z^2}{4\pi\epsilon_0 R_0} \left(1 - \frac{1}{n} \right) = \left(1 - \frac{1}{n} \right) \cdot \frac{A_i Z^2}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{A_i \cdot Z^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot n \cdot N^{(1)} \cdot B} \right)^{\frac{1}{n-1}};$$

$$U(R_0) = -\frac{N_A}{(n \cdot N^{(1)} \cdot B)^{\frac{1}{n-1}}} \cdot \left(\frac{A_i Z^2}{4\pi\epsilon_0} \right)^{\frac{n}{n-1}} \cdot \left(1 - \frac{1}{n} \right).$$

5. а) i)–iii) Рассчитанные значения n_c представлены в таблице:

Равновесие	«CsCl» ↔ «NaCl»	«CsCl» ↔ «ZnS»	«NaCl» ↔ «ZnS»
n_c	33.439	9.455	6.266

б) Сопоставляя выражения для энергии, можно сделать вывод о том, что:

$n > 33.44$ CsCl устойчивее NaCl, CsCl устойчивее ZnS, NaCl устойчивее ZnS

$9.46 < n < 33.44$ NaCl устойчивее CsCl, CsCl устойчивее ZnS, NaCl устойчивее ZnS

$6.27 < n < 9.46$ NaCl устойчивее CsCl, ZnS устойчивее CsCl, NaCl устойчивее ZnS

$n < 6.27$ NaCl устойчивее CsCl, ZnS устойчивее CsCl, ZnS устойчивее NaCl

Таким образом:

i) $n = 5$: ZnS, NaCl, CsCl

ii) $n = 15$ и iii) $n = 25$ NaCl, CsCl, ZnS

iv) $n = 35$ CsCl, NaCl, ZnS

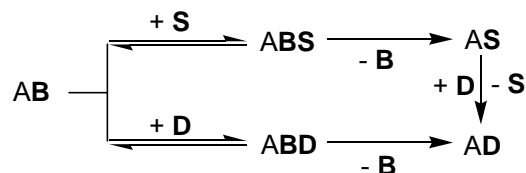
Комментарий. С ростом n более устойчивы структуры с высокими координационными числами, так что при рассмотрении этого вопроса даже без расчета n_c можно угадать три из четырех ответов.

Задача 3 (авторы Розанцев Г.М., Швед Е.Н.)

1. Ион Pt^{2+} имеет электронную формулу $d^8s^0p^0$. Конфигурация комплексов $Pt(PEt_3)_2LCl$ – квадрат, так как они диамагнитны (гибридизация dsp^2).



2. Так как при $C_X = 0$ $k_{exp} > 0$, то реакция идет по параллельно-последовательной схеме. Схема реакции имеет вид:



Здесь $B - Cl^-$; $D - X$ и $S -$ растворитель.

3. $\frac{dC(AD)}{dt} = k_1' \cdot C(AS) \cdot C(D) + k_2^0 \cdot C(ABD)$. Применим метод стационарных приближений: $\frac{dC(AS)}{dt} = 0$; $\frac{dC(ABS)}{dt} = 0$ и $\frac{dC(ABD)}{dt} = 0$ и получим:

$$k_1' \cdot C(AS) \cdot C(D) = k_1^0 \cdot C(ABS) = \frac{k_1 \cdot k_1^0}{k_{-2} + k_1^0} C(AB) \cdot C(S) = k_S \cdot C(AB);$$

$$k_2^0 \cdot C(ABD) = \frac{k_2 \cdot k_2^0}{k_{-2} + k_2^0} C(AB) \cdot C(D) = k_D \cdot C(AB) \cdot C(D).$$

Тогда: $\frac{dC(AD)}{dt} = k_S \cdot C(AB) + k_D \cdot C(AB) \cdot C(D)$, а $k_{exp} = k_S + k_D \cdot C(D)$.

4. Для вычислений: $k_S = k_{exp}$ при $C_X = 0$, а $k_D = \frac{k_{exp} - k_S}{C_X}$:

Опыт	1	2	3	4	5	6	8	9
k_S	$3.30 \cdot 10^{-5}$	$3.32 \cdot 10^{-5}$	$3.29 \cdot 10^{-5}$	$1.40 \cdot 10^{-4}$	$8.10 \cdot 10^{-6}$	$4.70 \cdot 10^{-6}$	$2.20 \cdot 10^{-2}$	$5.50 \cdot 10^{-5}$
k_D	$1.60 \cdot 10^{-2}$	$2.48 \cdot 10^{-3}$	0.336	$1.60 \cdot 10^{-2}$	$1.60 \cdot 10^{-2}$	$2.29 \cdot 10^{-3}$	7.10	$1.77 \cdot 10^{-2}$

5. $W = [k_S + k_D \cdot C(D)] \cdot C_{(компл)} = [k_S + k_D \cdot C(D)] \cdot 0.1$

Опыт	2	3	4	5	6	8
$C(D)$	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
W	$4.09 \cdot 10^{-6}$	$2.12 \cdot 10^{-4}$	$1.56 \cdot 10^{-5}$	$1.07 \cdot 10^{-5}$	$1.18 \cdot 10^{-6}$	$2.91 \cdot 10^{-3}$

6. Так как механизм реакции ассоциативный, то **ABS** и **ABD** могут иметь конфигурацию тригональной бипирамиды ($d_{z^2}sp^3$) или квадратной пирамиды ($d_{x^2-y^2}sp^3$). В случае квадратной пирамиды стерические препятствия были бы примерно одинаковы у цис- и транс-комплексов, а в случае тригональной бипирамиды такие препятствия для цис-изомера намного больше, чем для транс. Реально имеем для фенильных и диметилфенильных лигандов **L**:

$$\text{опыты 1 и 6} \quad \frac{1.82 \cdot 10^{-4}}{2.6 \cdot 10^{-5}} = 7 \quad \text{— транс-изомер;}$$

$$\text{опыты 8 и 9} \quad \frac{8.8 \cdot 10^{-2}}{2.2 \cdot 10^{-4}} = 400 \quad \text{— цис-изомер.}$$

Значит, **ABS** и **ABD** – тригональные бипирамиды:



7. Чем больше размер **L**, тем выше стерические препятствия и ниже k_S .

8. В опытах 7 и 10 k_{exp} не зависит от **X**, что указывает на диссоциативный механизм:

$$\begin{aligned} & \text{AB} \rightarrow \text{A} + \text{B} \quad (k_1) \qquad \text{A} + \text{D} \rightarrow \text{AD} \quad (k_2) \\ \frac{dC(\text{AD})}{dt} &= k_2 \cdot C(\text{A}) \cdot C(\text{D}) \qquad \frac{dC(\text{A})}{dt} = 0 \qquad k_2 \cdot C(\text{A}) \cdot C(\text{D}) = k_1 \cdot C(\text{AB}) \\ & \frac{dC(\text{AD})}{dt} = k_1 \cdot C(\text{AB}) \end{aligned}$$

9.

