

РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Оптическая спектроскопия использует излучение в УФ и видимой области спектра, способное изменять энергию валентных электронов молекул (молекулярная спектроскопия) или атомов в атомном паре, получаемом при высокой температуре (атомная спектроскопия). В *абсорбционных* методах измеряют интенсивность излучения, поглощаемого невозбужденными молекулами (*молекулярная абсорбционная спектроскопия*) или атомами (*атомно-абсорбционная спектроскопия*). Если температура при атомизации высока, также происходит возбуждение небольшой части атомов (в дуге, искре или плазме; чем выше температура источника, тем выше и доля возбужденных атомов); это используют в *атомно-эмиссионной* спектроскопии, измеряя интенсивность излучения, испускаемого возбужденными атомами. При этом регистрируют *спектр* испускания, что позволяет проводить и качественный, и количественный анализ образца. В абсорбционных методах измеряют интенсивность поглощения на одной длине волны как разность интенсивностей луча, прошедшего через образец, и контрольного луча.

Количественное определение в спектральных методах анализа основано на связи интенсивности поглощения или испускания с количеством частиц в рабочей зоне спектрального прибора. В эксперименте стремятся обеспечить линейность этой зависимости.

1. Какой будет зависимость содержания определяемого компонента от интенсивности:

- a) его спектральной линии в атомно-эмиссионном методе;
- b) света, проходящего через линию на проявленной фотопластинке на основе AgBr, на которой был зарегистрирован атомно-эмиссионный спектр;
- c) контрольного луча в молекулярно-абсорбционном методе;
- d) контрольного луча за вычетом интенсивности измерительного луча в молекулярно-абсорбционном методе;
- e) луча, проходящего через распыленный в пламени образец в атомно-абсорбционном методе?

2. Интенсивности поглощения (I , условные единицы), зарегистрированные при атомно-абсорбционном определении железа в медно-никелевом сплаве, и результаты измерения эталонов даны в таблице:

Образец	I	$\omega_{\text{Fe}}, \%$
Эталон №1	193	0.020
Эталон №2	364	0.040
Эталон №3	428	0.050
Эталон №4	865	0.10
Эталон №5	1984	0.20

Образец	I	$\omega_{\text{Fe}}, \%$
Эталон №6	4733	0.40
Объект №1	221	
Объект №2	872	
Объект №3	1242	
Объект №4	24	

Рассчитайте массовую долю железа в объектах №1-4.

По недосмотру порядок выполнения измерений не был записан. Как Вы думаете, в какой последовательности проводились измерения? Считайте, что примерное содержание железа в образцах известно заранее.

3. На отдельной странице приведена часть атласа атомных спектров, являющегося изображением спектра железа, на котором обозначено положение линий других элементов. Наиболее интенсивные линии некоторых элементов (которые на спектре могут быть сильно размытыми) подписаны непосредственно среди линий спектра железа. Атлас содержит линии не всех вероятных элементов. Сравнивая с атласом приведённые в листах ответов фрагменты спектра трех неизвестных сплавов и чистого железа (снятые на одной фотопластинке), определите их элементный состав. Подпишите линии на спектрах, по которым Вы определяли элементы. Учтите, что на спектре могут быть близко расположенные линии, поэтому для надёжного определения желательно найти для каждого элемента большинство линий, отмеченных в атласе. При низком содержании компонента сплава могут проявиться лишь его наиболее интенсивные линии.

Задача 2

Вуд высушил кристаллы, когда Ремсен отвернулся, и они были такие красивые, что он спрятал их в баночку, как прячут светлячков.

Вильям Сибрук. Роберт Вильямс Вуд. Современный чародей физической лаборатории

Вещество H_2A является восстановленной формой вещества A ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$). ПМР спектр A содержит лишь один сигнал – узкий синглет при 6.73 м.д., в спектре H_2A присутствуют два синглета – уширенный при 7.79 м.д. и узкий при 6.68 м.д. Соотношение интегральных интенсивностей 1:2. Эквимолекулярный комплекс X ,

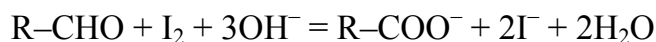
образованный этими веществами, часто используется в аналитической химии для потенциометрического измерения pH.

Для определения содержания борной кислоты к пробе раствора объемом 250 мл добавили 12.5 мл 2 М раствора NaCl, несколько капель бромтимолового синего и NaOH до примерно нейтральной реакции. К полученному раствору добавили ~0.2 г X (количество, достаточное для насыщения раствора) и ввели платиновый и хлорсеребряный электроды, соединенные в цепь с гальванометром. Осторожно добавили раствор NaOH до нулевого показания гальванометра. Это соответствовало значению pH 7.3. Добавили 10 г маннита, при этом стрелка гальванометра отклонилась от нулевой отметки. Полученный раствор оттитровали 0.0231 М раствором NaOH до повторного достижения нулевой отметки гальванометра. Объем NaOH, израсходованный на титрование, составил 3.46 мл.

1. Приведите структурные формулы веществ A и H₂A и название комплекса X.
2. Для определения pH раствора измеряли потенциал электрода на основе комплекса X относительно насыщенного каломельного электрода (НКЭ). Он оказался равным 0.322 В. Определите pH раствора, если потенциал НКЭ равен $E_{НКЭ} = 0.246$ В, а $E_{A,2H^+/H_2A}^0 = 0.699$ В. Измерения проводили при 22°C. Постоянная Фарадея равна 96500 Кл/моль.
3. Напишите в упрощенном виде уравнение реакции, протекающей при добавлении маннита в исследуемый раствор.
4. Рассчитайте содержание борной кислоты в исходном растворе (в миллиграммах элементного бора).
5. Рассчитайте погрешность определения (φ) бора в растворе в предположении, что в точке эквивалентности значение pH равно 7.0.
6. Рассчитайте величину стандартной (22°C, не зависящей от pH) энергии Гиббса окислительно-восстановительной полуреакции A,2H⁺/H₂A. Запишите уравнение зависимости энергии Гиббса от величины pH раствора, используя известное уравнение $\Delta G = -nFE$. Схематично изобразите график изменения ΔG от pH раствора.

Задача 3

1. В титриметрии часто пользуются фиксалями – запаянными в ампулы точно отмеренными порциями стандартных веществ. Для титрования восстанавливающих сахаров иодом в щелочной среде по суммарной реакции



использовали фиксаля раствора иода с истекшим сроком хранения. При этом на титрование 10.00 мл 0.0216 М раствора глюкозы израсходовано 10.1 мл 0.0250 М раствора иода. В то же время, при титровании такого же объема того же раствора глюкозы свежеприготовленным раствором иода той же концентрации расходуется 8.60 мл раствора иода. Чем можно объяснить такое расхождение? Запишите уравнение реакции.

2. В присутствии цианида и окислителей как иод, так и иодид количественно образуют иодциан.

а) Запишите уравнения реакций образования иодциана из иода и из иодида в присутствии иодата.

б) В качестве окислителя при получении иодциана можно также использовать нитрит-ион. Запишите уравнение образования иодциана из иодида в кислой среде при окислении нитритом.

в) Титрование восстановителей растворами иода в присутствии даже следов нитрита приводит к заниженным результатам. Предложите механизм каталитического действия нитрита.

г) Предложите безреагентный способ удаления нитрита из слабокислого раствора.

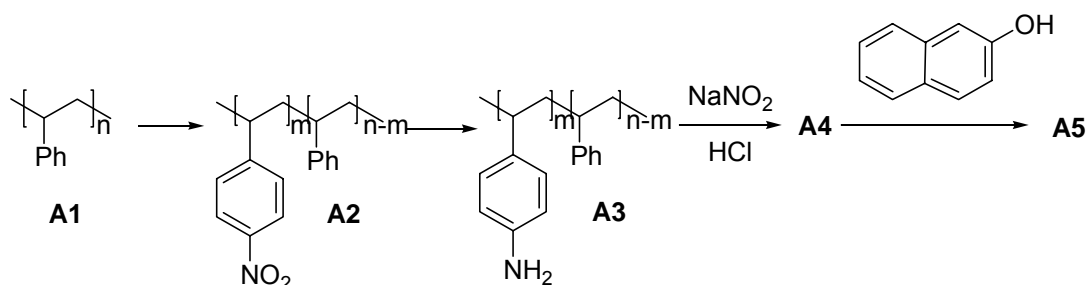
3. Образование иодциана можно использовать для селективного определения иодида в присутствии других восстановителей. Так, раствор, содержащий иодид и железо(II), подкислили и при взбалтывании добавили к нему избыток цианида калия. Аликвоту полученного раствора объемом V_0 мл оттитровали стандартным раствором перманганата концентрации c_{Mn} до появления его окраски, израсходовав при этом V_{Mn} мл раствора $KMnO_4$. Затем оттитрованный раствор нейтрализовали, добавили избыток KI и оттитровали выделившийся иод раствором тиосульфата (c_S), затратив V_S мл этого раствора. Запишите уравнения реакций. Приведите формулы для расчета количеств иодида n_I и железа n_{Fe} (моль) в образце.

РАЗДЕЛ IV. НАУКИ О ЖИВОМ И ХИМИЯ ПОЛИМЕРОВ

Задача 1

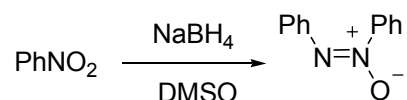
В полимераналогичных реакциях функциональные группы полимера претерпевают превращения, а основная цепь не затрагивается. С помощью таких реакций полимеру можно придать новые свойства, либо получить высокомолекулярное соединение, прямой синтез которого из мономера невозможен.

Рассмотрим схему модификации полистирола для придания ему окраски.



1. При помощи какого(их) реагента(ов) можно осуществить превращение A1 в A2?

Восстановление нитрогруппы протекает постадийно, с образованием различных интермедиатов. Полное восстановление нитрогруппы приводит к аминопроизводному. Некоторые промежуточные продукты могут быть получены селективно, например азоксибензол:



2. а) Помимо двух перечисленных выше соединений, при восстановлении нитробензола могут быть получены еще четыре азотсодержащих продукта. Приведите их структуры.

б) Изобразите структуры продуктов восстановления нитробензола, взаимодействие которых приводит к образованию азоксибензола.

в) Изобразите структурную формулу продукта восстановления поли-4-нитростирола избытком NaBH₄ в ДМСО при низкой концентрации полимера.

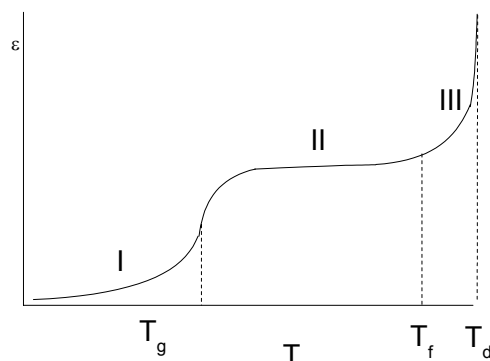
г) При высокой концентрации полимера, наряду с описанной в вопросе 2.в, становится возможной побочная реакция. Изобразите структуру фрагмента полимерной цепи, содержащего группировку – продукт этой побочной реакции.

При восстановлении образца A2 водородом получен полимерный продукт P, на титрование 1.000 г которого израсходовали 1.920 мл 0.2000 М соляной кислоты.

3. Определите степень нитрования **A2**, считая, что реакции протекают количественно.

4. Приведите структурные формулы продуктов **A4** и **A5**.

Важной характеристикой механических свойств полимеров является зависимость равновесной деформации ε , которая обусловлена распрямлением цепей полимера под действием калиброванной нагрузки, от температуры T . Чем выше подвижность полимерных цепей, тем большие равновесные деформации развиваются в образце.



Термомеханическая кривая
полистирола

При низких температурах в полимере развиваются лишь небольшие деформации (I). При температуре выше T_g полимер переходит в высокоэластичное состояние, в котором деформации определяются перемещением сегментов макромолекул (II), а выше T_f — в текучее состояние (III). При температуре T_d полимер разлагается.

5. Изобразите термомеханические кривые и укажите температуры фазовых переходов:

а) Для полистирола, восстановленного избытком NaBH_4 в ДМСО при низкой концентрации полимера (степень нитрования полистирола 5%).

б) Для полистирола, восстановленного избытком NaBH_4 в ДМСО при высокой концентрации полимера (степень нитрования полистирола 5%).

с) Для полистирола, восстановленного избытком NaBH_4 в ДМСО при высокой концентрации полимера (степень нитрования полистирола 15%).

Задача 2

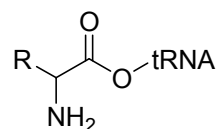
Традиционно считается, что синтез белка в процессе трансляции осуществляется с использованием 20 аминокислот, называемых каноническими. Но, как выяснилось со временем, этот список неполный и включает еще, как минимум, две аминокислоты, одна из которых является объектом нашей задачи.

Канонические аминокислоты **A**, **B** и **C** имеют массовое соотношение углерода, водорода, азота и кислорода $\text{C} : \text{H} : \text{N} : \text{O} = 5.1 : 1 : 2 : 4.6$. Сжигание образцов аминокислот массой 1.00 грамм каждый в избытке кислорода с последующим поглощением продуктов реакции избытком раствора гидроксида кальция приводит к

образованию осадков с массами 3.36 г (**A**), 3.47 г (**B**) и 2.78 г (**C**). Во всех случаях осадки состоят только из вещества или веществ общей формулы CaXO_3 , где X – элемент(ы), содержащиеся в составе исходных аминокислот.

1. Изобразите общую формулу канонических аминокислот в проекции Фишера.
2. Изобразите структуры **A**, **B** и **C** с учетом стереохимии, если все они содержат как минимум две углерод-углеродные связи.

Энергия, необходимая для включения аминокислот в полипептидные цепи, сообщается аминокислоте на стадии аминоацилирования транспортных РНК (tRNA-OH). Аминоацил-тРНК имеют общую структуру:



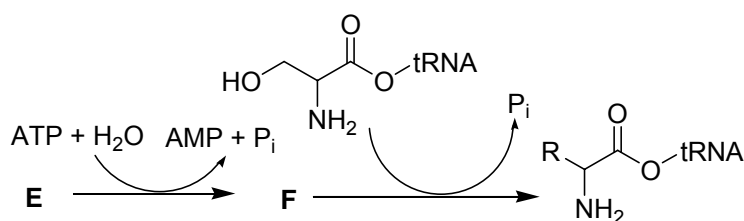
Обработка аминоацил-тРНК аминокислоты **B** никелем Ренея приводит к продукту **D**, который может участвовать в процессе трансляции и включать в состав растущей полипептидной цепи остаток другой аминокислоты из тройки **A–C**.

3. Напишите уравнение реакции образования **D** (структуру тРНК заменяйте символом tRNA-OH).

Некоторый белок, полученный введением **D** вместо аминоацил-тРНК аминокислоты **B** в модельную систему для синтеза белка, оказался нефункциональным, вследствие замены всех аминокислотных остатков **B** в нормальном белке на остатки другой аминокислоты (другими словами, мутантный белок не содержит остатков **B**).

4. Исходя из представленной выше информации, укажите, чем определяется включение того или иного аминокислотного остатка в состав белка непосредственно в ходе трансляции, выбрав из предложенного в листе ответов списка.

Одна из аминокислот тройки **A–C** имеет уникальный, отличный от всех других канонических аминокислот, путь образования аминоацил-тРНК. В ее образовании участвует аминоацил-тРНК серина, неорганические вещества **E** и **F**, а также аденозинтрифосфат (АТФ). Схема биосинтеза представлена ниже:



где АМР – аденозинмонофосфат, P_i – неорганический фосфат, вещество F (1.88% Н и 29.82% О по массе) содержит только эквивалентные атомы кислорода.

5. Предложите структуры соединений E и F.

Задача 3

Значительная часть нуклеотидов, содержащихся в ДНК, кодирует последовательность аминокислот в белках. Процесс экспрессии генетической информации включает транскрипцию (синтез РНК) и трансляцию (синтез белка). За вступление в аминокислотную последовательность каждого остатка отвечает триплет нуклеотидов в цепи ДНК. Изменения в структуре генов, называемые мутациями, могут приводить к дефектным белкам.

Так, если обе хромосомы, кодирующие структуру белка гемоглобина, подверглись точечной мутации (замена лишь одного нуклеотида на другой), возникает серповидноклеточная анемия, заболевание, при котором наблюдаются повышенная агрегация гемоглобина и деформация эритроцитов.

В таблице приведены участки нормального и мутантного генов гемоглобина.

нормальный ген	мутантный ген
5`-...CCTGAGGAG...-3`	5`-...CCTGTGGAG...-3`
3`-...GGACTCCTC...-5`	3`-...GGACACCTC...-5`

1. В составе нуклеиновых кислот в заметных количествах присутствуют лишь пять оснований. Укажите, какие из них входят в состав РНК, а какие – в состав ДНК.

2. При синтезе ДНК в реакцию удлинения цепи на каждом шаге вступают 2`-дезоксинуклеозид-5`-трифосфаты, а в результате реакции выделяется пирофосфат. Изобразите строение 3`- и 5`-концов (по одному остатку с каждого) ДНК, полученной при гомополимеризации 2`-дезоксцитидин-5`-трифосфата. Правило нумерации атомов углерода дезоксирибозы приведено ниже.

3. Приведите последовательности оснований мРНК, получающиеся в результате транскрипции участков нормального и мутантного глобинового генов, приведенных в таблице. Учтите, что считывание информации идет в направлении 3` → 5` цепи ДНК.

4. Восстановите нормальную и мутантную последовательности из трех аминокислотных остатков, если кодирующей является нижняя цепь ДНК (см. таблицу), трансляция идет в направлении 5` → 3` цепи РНК, а фрагмент генетического кода (правила считывания с матричной РНК) таков:

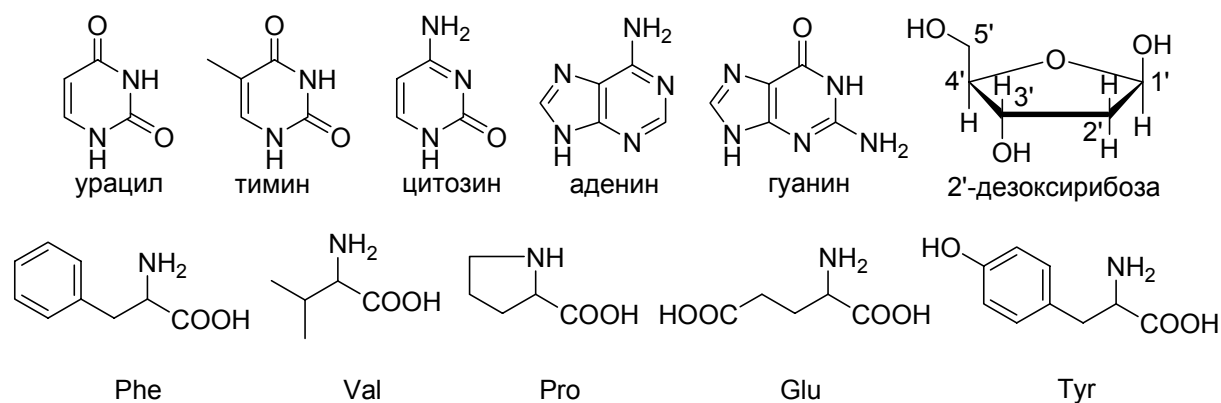
UUC – Phe, GUG и GUC – Val, CCU и CCA – Pro, GAA и GAG – Glu, UAU – Tyr.

5. Серповидноклеточная анемия является результатом нарушения пространственной структуры полипептидной цепи и свойств поверхности белковой глобулы. Из вариантов, приведенных в листе ответов, выберите причину этого нарушения (структурные формулы аминокислот см. ниже).

6. Мутации могут возникнуть также под воздействием физических и химических факторов. Одним из мощных мутагенов является азотистая кислота. Приведите уравнение реакции HNO_2 с остатком цитозина, в ходе которой выделяется нереакционноспособный газ.

7. Исходный цитозин, который был подвергнут мутации согласно уравнению в вопросе 6, может быть восстановлен в структуре ДНК благодаря комплементарности оснований в цепях (такой процесс называется репарацией). Укажите в листах ответов причину того, что в состав ДНК входит Т, а в состав РНК – U. Учтите, что ДНК является носителем информации и изменения данной молекулы недопустимы, а РНК – короткоживущая молекула.

8. Различия в стабильности ДНК и РНК определяются их структурными особенностями. Так, наличие ОН-группы в 2'-положении рибозы может приводить к деструкции полимерной цепочки РНК в щелочной среде. Изобразите механизм деструкции динуклеотидного фрагмента РНК (оба азотистых основания – цитозины) с участием указанной выше ОН-группы.



РАЗДЕЛ V. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Некоторую внутрикомплексную соль можно синтезировать по следующей методике. К водной суспензии, содержащей 10.92 г оксида *d*-металла (Me_2O_n) добавили концентрированную H_2SO_4 и $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. При этом выделилось 0.8960 л (н.у.) CO_2 и образовался зеленый раствор вещества **X**. Через 2 часа вещество **X** превратилось в **Y**, раствор стал синим и к нему добавили 24.00 г органического вещества **HL**. Полученный раствор нейтрализовали содой, и из него выделились сине-зеленые кристаллы внутрикомплексной соли **Z** (30.21 г; выход 95.00 %). Кристаллы полностью растворили в 1000 г CHCl_3 (криоскопическая константа $K_{\text{крио}} = 4.900 \text{ град}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$) и установили, что Δt кристаллизации составляет 0.5587 °C. Некоторые характеристики соли **Z** приведены в таблице.

Соль	Содержание ω , масс. %				Длина связи, нм		Валентный угол	
	Me	C	O	H	Me-O ₁	Me-O ₂	O ₁ -Me-O ₁	O ₁ -Me-O ₂
Z		45.28	30.19		1.97	1.57	180°	

1. Установите формулу оксида металла.
2. Расшифруйте **HL**, L^- , **Z**.
3. Опишите состав **X** и **Y** в зеленом и синем растворе.
4. Напишите уравнения реакций при синтезе **Z**.
5. Заполните пропуски в таблице.
6. Приведите структурные формулы **Z**, **HL**, L^- .
7. Приведите полную формулу, по которой можно вычислить $[\text{H}^+]$ кристаллизации **Z** (концентрация соды *C*, константы диссоциации угольной кислоты K_1 и K_2 , ионное произведение воды K_W).
8. Оцените pH кристаллизации, если раствор соды содержал 21.20 г соли в 125.0 мл раствора, общий объём был в 4 раза больше объёма раствора соды, $K_1 = 4.27 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4.68 \cdot 10^{-11}$.

Задача 2

При пропускании газообразного аммиака в теплый (50°C) раствор 12.356 г дихлорида серы в CCl_4 выпал светло-желтый осадок. После фильтрации и промывания водой масса осадка уменьшилась на 12.83 г. Из полученной смеси осторожным нагреванием в вакууме возогнали 3.686 г золотисто-оранжевых кристаллов вещества **A** – соединения серы и азота. Раствор 1.106 г **A** в 127.2 мл CCl_4 замерзает при -23.89°C ($\rho_{\text{CCl}_4} = 1.58 \text{ г/см}^3$, $t_{\text{крист}} = -23^{\circ}\text{C}$, $K_{\text{крио}} = 29.8 \text{ град}\cdot\text{кг}\cdot\text{моль}^{-1}$). Гидролиз 9.216 г **A** в 20%-ном растворе NaOH дает бесцветный прозрачный раствор. При добавлении к нему избытка разбавленной H_2SO_4 выпадает 1.604 г мелкодисперсного бледно-желтого осадка. Соединение **A** весьма неустойчиво, при нагревании или механическом воздействии происходит его разложение. Длительное выдерживание **A** даже при $t \approx 100^{\circ}\text{C}$ приводит к реакции, единственным результатом которой является вещество **B** цвета бронзы, не растворимое ни в воде, ни в органических растворителях, обладающее металлической проводимостью.

- Определите химическую формулу вещества **A**.
 - Укажите строение молекулы **A** (все расстояния составляют $d(\text{S-N}) = 0.161 \text{ нм}$, $d(\text{S-S}) = 0.259 \text{ нм}$, $d(\text{N-N}) = 0.274 \text{ нм}$, все атомы азота, в отличие от атомов серы, лежат в одной плоскости).
 - Запишите уравнение химической реакции синтеза **A**.
 - Запишите уравнение реакции взаимодействия **A** с NaOH .
 - Какие знаки имеют $\Delta_f H^{\circ}$ и $\Delta_f S^{\circ}$ реакции образования **A** из простых веществ?
 - При каких условиях возможен прямой синтез **A** из простых веществ?
 - Запишите формулу **B**.
 - Какой тип гибридизации имеет атом азота в молекуле **B**?
 - Укажите форму молекулы **B**.
 - Соединения серы и азота крайне реакционноспособны. «Островками стабильности» являются соединения, содержащие плоские циклы – результат, например, следующих реакций **A** (запишите их уравнения):
 - с сохранением цикла: $\text{A} + \text{SbF}_5 \xrightarrow{\text{SO}_2} [\text{A}]^{n+} \dots +$
 - с изменением цикла: $\text{A} + \text{S}_2\text{Cl}_2 \xrightarrow{\text{CCl}_4} [\text{S}_4\text{N}_3]^{m+} \dots$
- с) Предскажите формулы плоских циклических молекул (ионов) с 3 и 5 атомами S. (Указание: воспользуйтесь аналогией с соответствующими углеводородами).

Задача 3

Комплексные соединения с нехарактерной степенью окисления металла **Me** обычно получают из соли **A** реакциями замещения лигандов. Для синтеза **A** MeCl_n (16.21 г) растворяли в этиловом спирте, насыщенном HCl , и электролизом получали неустойчивый пурпурный раствор MeCl_{n-1} . К последнему быстро добавляли пиридин (Py , 4.746 г), который прореагировал с хлоридом в мольном соотношении 1:1 с увеличением количества HCl в растворе на 0.18 моль. Из водного раствора выделили красный нейтральный комплекс **B**, растворили его в 35%-ном водном спирте, а затем получили осадок **A** по схеме:



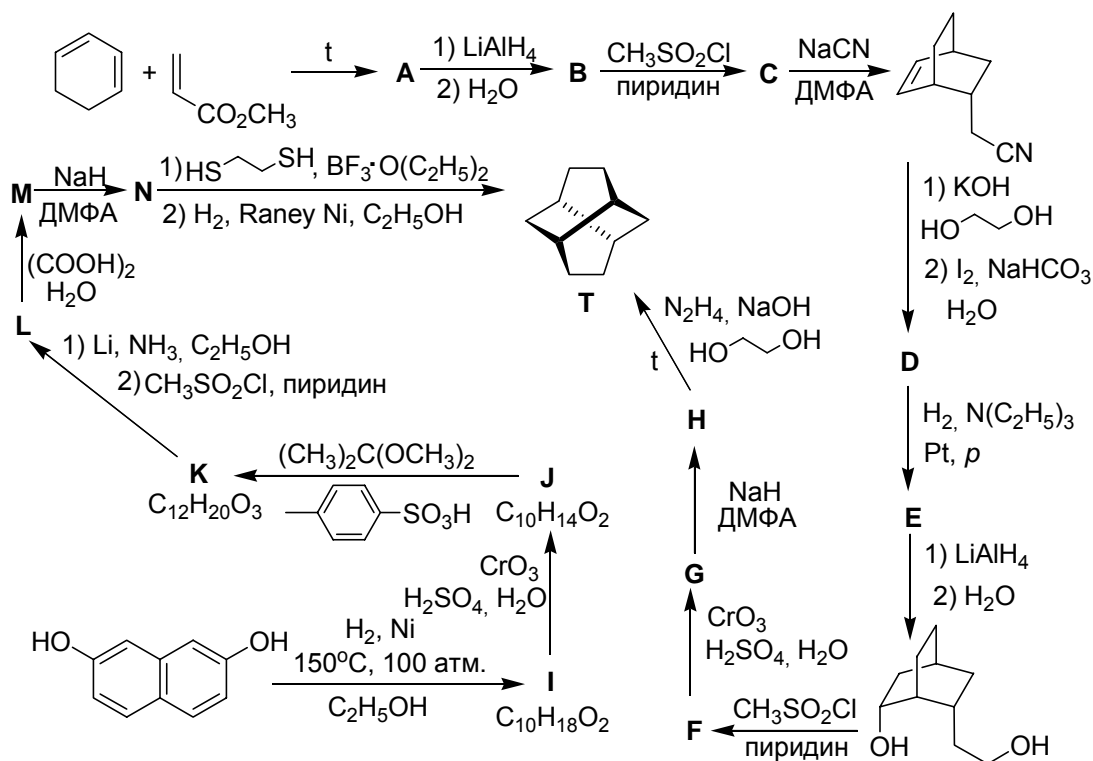
При этом кислотность раствора практически не изменилась. Считайте, что все стадии синтеза **A** прошли количественно, при расчетах используйте четыре значащие цифры в атомных массах.

1. Выведите формулу для расчета $A(\text{Me})$, г/моль, расшифруйте металл и хлориды.
2. Установите формулу **B**, если комплекс диамагнитен, а расстояние **Me – Me** в нем почти как в металле.
3. Установите соотношение между кислотной и основной формами Py в растворе при синтезе **A** по схеме (1), если $K_a(\text{PyH}^+) = 6.09 \cdot 10^{-6}$, а $\text{pH} = 2.37$.
4. Расшифруйте коэффициент a и соль **A**, если комплекс парамагнитный ($\mu = 1.94$).
5. Напишите уравнения реакций синтеза **B** из MeCl_n .
6. Изобразите структурные формулы MeCl_n , **B** и аниона соли **A** и укажите гибридизацию **Me** в них.
7. Вычислите спиновый магнитный момент μ_S и объясните его отличие от экспериментального μ .

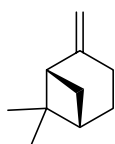
РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Ниже приведены две схемы синтеза твистана (Т):



1. Расшифруйте данные схемы синтеза твистана, приведите структурные формулы всех промежуточных продуктов А – N.
2. Хиральна ли молекула твистана? Если да, укажите асимметрические центры и их конфигурацию по R/S номенклатуре для структуры твистана, приведенной в схеме.
3. Сколько моноклорпроизводных возможно для молекулы твистана?
4. Ниже приведена структура одного из природных изомеров твистана – (-)-β-пинена. Сколько моноклорпроизводных существует для этого соединения?



(-)-β-пинен

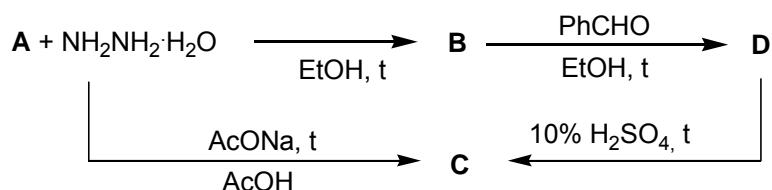
5. Приведите структурную формулу изомера твистана, для которого возможно существование шестнадцати моноклорпроизводных (конформеры не учитывать).

Задача 2

Соединения, содержащие аминогруппу (амины, гидразины, гидроксиламины) обладают типичными свойствами нуклеофилов: они реагируют с алкилгалогенидами, галогенангидридами кислот, карбонильными соединениями.

1. Запишите реакции *N,N*-диметилгидразина и *N*-метилгидроксилamina с одним эквивалентом метилиодида, ацетилхлорида и ацетона.

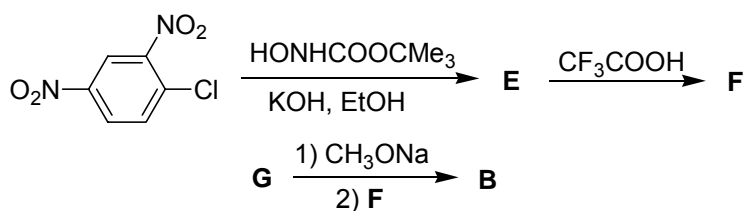
Взаимодействие фталевого ангидрида (**A**) с гидразином протекает неоднозначно и в зависимости от условий реакции приводит к образованию изомерных соединений **B** или **C**. Соединение **B** при плавлении, а также при кипячении с водой в течение 15 минут перегруппировывается в **C**; в присутствии кислоты или щелочи перегруппировка ускоряется. Соединение **B**, в отличие **C**, легко реагирует с бензальдегидом с образованием продукта конденсации **D**, который в присутствии горячей 10%-ной H_2SO_4 быстро превращается в **C**.



2. Напишите структуры соединений **B**, **C** и **D**.

3. Превращение **D** в **C** протекает в две стадии. Укажите структуру соединения, образующегося на первой стадии.

Выход продукта **B** по указанной выше схеме составляет 35-40%. Позднее был разработан другой метод получения **B** с суммарным выходом 88%:



4. Запишите структуры соединений **E**, **F** и **G** и реакцию соединения **F** с циклогексаноном.

Окисление **B** тетраацетатом свинца в инертных растворителях (хлористый метилен, *сим*-тетрахлорэтан) ведет к генерированию высокореакционноспособного интермедиата **I**, который при комнатной температуре в течение 10 минут почти с количественным выходом превращается в **G**, а при длительном нагревании (145°C, 19 ч) образует сложную смесь продуктов, среди которых обнаружены **G** (34%) и

соединение **J** (12%). В ИК-спектрах **G** и **J** имеются полосы поглощения валентных колебаний при 1670 см^{-1} (**G**) и при 1855 см^{-1} (**J**).

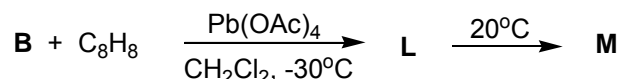
Соединение **J** в растворе SO_2ClF в присутствии кислоты $\text{FSO}_3\text{H}\cdot\text{SbF}_5$ (5:1) образует продукт **K**. В таблице представлены спектры ЯМР соединения **J** и **K** (s – синглет, m – мультиплет, br.m. – уширенный мультиплет).

Спектр ЯМР	^1H	^{13}C
J	7.86(m), 8.08(m); 1:1	123.8, 136.8, 173.2, 194.2
K	8.82(br.m.), 11.4(s); 2:1	127.5, 146.0, 169.8, 196.9

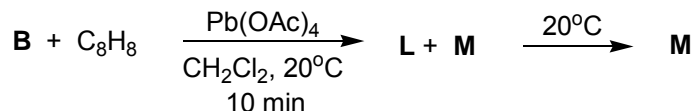
5. Приведите структуры интермедиата **I**, соединений **J** и **K**.

При окислении **B** тетраацетатом свинца в присутствии углеводорода C_8H_8 (спектр ЯМР ^1H которого содержит 3 мультиплета с центрами 5.22, 5.74, 6.69 м.д. и сложный мультиплет в области 7.1 – 7.5 м.д., относительная интенсивность сигналов равна 1:1:1:5), были получены следующие результаты:

а) Проведение реакции при -30°C приводит к образованию только соединения **L**, которое при повышении температуры до комнатной полностью изомеризуется в **M**.



б) Если реакцию проводить при 20°C в течение 10 минут, образуется смесь обоих соединений, которая при хранении переходит в **M**.

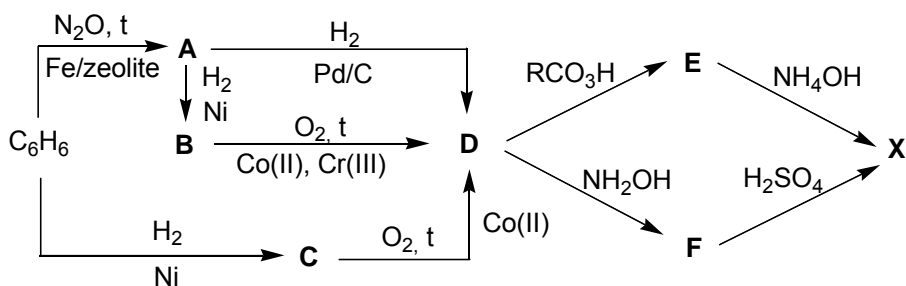


Спектры ЯМР ^1H соединений **L** и **M** однотипны: в каждом из них присутствуют сложные мультиплеты в области 7 – 7.5 м.д. с относительной интенсивностью 9 и по три мультиплета единичной интенсивности: для одного соединения при 2.97, 3.73 и 3.75 м.д.; для другого – при 2.72, 2.86 и 3.52 м.д.

6. Приведите структуры соединений **L**, **M** и углеводорода C_8H_8 .

Задача 3

Оксимы альдегидов и кетонов имеют большое значение в органическом синтезе. Так, именно оксим является промежуточным соединением в промышленном получении важного полимера **P**, образующегося из мономера **X**, некоторые методы синтеза которого приведены на следующей схеме:



1. Расшифруйте схему синтеза **X**, написав структурные формулы **A – F** и **X**.
2. Дайте название полимера **P**.

Обработка метилпропилкетона гидроксиламином и последующее нагревание продукта с серной кислотой дает смесь *N*-пропилацетамида и *N*-метилбутирамида в отношении 3:1. Аналогичная обработка изопропилметилкетона приводит к смеси соединений **Y** и **Z** в отношении **Y:Z = 7:1**.

3. Определите структуру продуктов **Y** и **Z**.

Син-изомером оксима называют изомер, в котором в *цис*-положении к младшему заместителю находится группа OH. Когда *син*-оксим 4-метокси-4'-нитродибензилкетона (**G**) нагревают с концентрированной серной кислотой, образуется смесь изомеров **H** и **I**. Однако если **G** обработать *n*-толуолсульфохлоридом в присутствии пиридина и нагреть образующийся продукт **J** с кислотой, образуется единственный продукт **I**. Напротив, при действии на **J** этоксида натрия и гашении реакционной смеси соляной кислотой образуется гидрохлорид соединения **K**, изомерного **H** и **I**.

4. Напишите формулы продуктов **H**, **I** и **K**.

Недавно разработаны методы арилирования кетонов по α -положению к карбонильной группе. С их помощью 4-метокси-4'-нитродибензилкетон превратили в изомерные 1-(4-метоксифенил)-3-(4-нитрофенил)-3-фенилпропанон-2 (**L**) и 1-(4-метоксифенил)-3-(4-нитрофенил)-1-фенилпропанон-2 (**M**). Далее **L** и **M** обработали *O*-тозилгидроксиламином, после чего нагрели с кислотой. Данные хромато-масс-спектрометрии показывают, что из одного соединения при этом образуется два основных продукта, для обоих молекулярные ионы имеют массу 376; два основных продукта в реакции другого соединения имеют молекулярные ионы массой 214 и 162.

5. Напишите структурные формулы продуктов, образующихся из **L** и **M**.

РАЗДЕЛ II. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

В конце 60-х – 70-е годы прошлого века в связи с предполагаемым истощением запасов нефти и природного газа возникла идея «водородной энергетики», в которой основным топливом становится водород. Получение большого количества водорода при помощи электролиза воды не слишком эффективно из-за низкого (около 30%) коэффициента полезного действия. В связи с этим был проанализирован альтернативный способ, основанный на прямой термической диссоциации воды, и названный термохимическим методом получения водорода. Источником тепла может служить ядерный реактор или сфокусированная солнечная энергия. При этом экономически обоснованный верхний предел температуры реактора оценивается в 1400 К. Поэтому при выборе совокупности химических реакций, ведущих к образованию водорода, следует стремиться к тому, чтобы температура самой высокотемпературной стадии была как можно ниже.

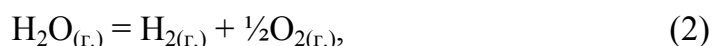
При грубых термохимических оценках с применением известной формулы связи между константой равновесия K_p и изменением стандартной энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ$ в реакции

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln K_p \quad (1)$$

часто используется приближение, в котором пренебрегают зависимостью $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ от температуры, и берут их стандартные значения при 273.15 К. Все необходимые для решения задачи данные приведены в таблице (при 273.15 К, S_m° – мольное значение):

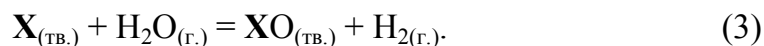
Вещество	$\Delta_f H^\circ$, кДж·моль ⁻¹	S_m° , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹
H ₂ (г.)	0	130.6
O ₂ (г.)	0	205.0
H ₂ O(г.)	-241.8	188.7
Pb(г.)	—	175.3
Pb(тв.)	—	64.8
PbO(тв.)	—	66.5
Be(г.)	—	136.2
Be(тв.)	—	9.5
BeO(тв.)	—	14.1

1. Предполагая, что водяной пар разлагается в соответствии с уравнением реакции



найдите температуру разложения (диссоциации), считая, что степень разложения, при которой $K_p = 1$, достаточна для получения водорода.

2. Попытаемся использовать двухстадийный процесс с участием некоторого элемента X (металла), который сначала реагирует с парами воды с образованием оксида XO :

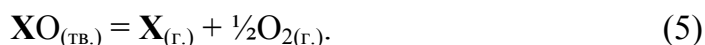


На второй стадии оксид разлагается на металл и кислород, что обеспечивает регенерацию металла:



Пусть реакция (3) проводится при 400 К. Руководствуясь тем же критерием экономической обоснованности процесса, $K_p(3) = 1$, определите минимальную температуру стадии (4). Для оценки изменения энтропии в реакции (4) в качестве оценочной величины $S^\circ(X)$ и $S^\circ(XO)$ примите среднеарифметические значения величин для свинца и бериллия из вышеприведённой таблицы.

3. Предположим теперь, что металл X , хотя и присутствует при 400 К в твердом состоянии, но достаточно летуч, так что высокотемпературная стадия имеет вид



Запишите все три стадии нового процесса. Оцените новую температуру высокотемпературной стадии, используя энтальпию атомизации, $\Delta_{ат}H^\circ(X, тв.)$, если металл сублимирует с образованием одноатомного газа:



и при 500 К имеет давление насыщенного пара 1 атм.

4. Определите стандартные энергии Гиббса $\Delta_r G^\circ$ при 273.15 К для каждой стадии (3), (5) и (6). В совокупности с полученными величинами $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ представьте результаты в виде таблицы.

5. Какой из металлов, приведенных ниже в таблице, более всего пригоден для практического получения водорода? При выборе руководствуйтесь тем, какие термодинамические свойства веществ способствуют понижению величин температур высокотемпературных стадий, значения которых в принятом приближении вычисляются по формуле:

$$T_{стадии} = \frac{\Delta H_m^0}{\Delta S_m^0}$$

Оксид XO	$\Delta_f G^\circ(\text{XO, тв., 400 K}),$ кДж·моль ⁻¹	$\Delta_{\text{ат}} H^\circ(\text{X, тв., 298.15 K}),$ кДж·моль ⁻¹
CdO	-219	112
CoO	-199	425
FeO	-245	416
HgO	-48	61
NiO	-210	430
PbO	-178	195
ZnO	-251	302

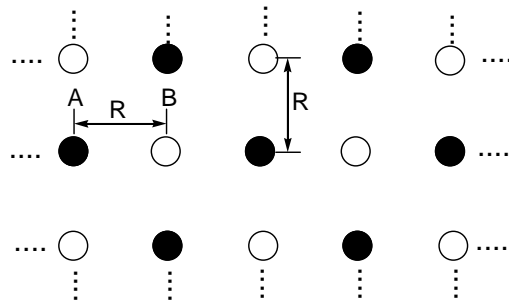
Задача 2

Ионные кристаллы – наиболее простой объект для численного расчета устойчивости и физических свойств вещества с помощью потенциала межатомного взаимодействия. В соответствии с законом Кулона энергия кристалла состава XY имеет вид бесконечной суммы:

$$U_{XY} = N_A \sum_a \frac{(-1)^a Z^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot R_a} \cdot N^{(a)} \quad [\text{Дж/моль}] \quad (1)$$

где $a = 1, 2, 3, \dots$; R_a – радиус « a » координационной сферы, $N^{(a)}$ – число ионов данного знака, находящихся на расстоянии R_a от исходного иона, Z – заряд каждого из ионов X, Y [Кл], $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹, $\epsilon_0 = 8.85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м, $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$ Кл, $\pi = 3.1416$.

1. Рассчитайте энергию двумерного кристалла A^+B^- , изображенного на рисунке, ограничившись двумя координационными сферами. $R_{a=1} = 3 \cdot 10^{-10}$ м.



2. Сумма (1) для данного структурного типа XY является функцией только размеров ионов ($R_+ + R_-$) и заряда Z и может быть преобразована к виду:

$$U_{XY} = -\frac{N_A \cdot A_i \cdot Z^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot (R_+ + R_-)} \quad [\text{Дж/моль}], \text{ где } R_+ \text{ и } R_- \text{ – радиусы катиона и аниона} \quad (2)$$

A_i получила название постоянной Маделунга, в нашем случае « i » – принадлежность этого параметра определенному структурному типу. Энергия структуры (рис) имеет значение – 743.2 кДж/моль. Рассчитайте величину A для этой структуры.

3. В случае, когда катион слишком мал и «проваливается» в пустоты анионной упаковки энергия решетки будет зависеть лишь от Z , радиуса аниона и типа структуры:

$$U_{XY} = -\frac{N_A \cdot A_i \cdot Z^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot R_-(\rho_i + 1)}; (A_i, \rho_i \text{ приведены в таблице}) \quad (2a)$$

При этом энергия (2) структуры с меньшим координационным числом для некоторого значения $(R_+/R_-)_c$ будет равна энергии (2a) структуры с бóльшим координационным числом.

Структурный тип	CsCl ($N^{(1)} = 8$)	NaCl ($N^{(1)} = 6$)	ZnS ($N^{(1)} = 4$)
A_i	1.7627	1.7476	1.6381
Радиус катионной пустоты в анионной кладке $\rho_i = R_+/R_- (R_+ < R_-)$	$\sqrt{3} - 1$	$\sqrt{2} - 1$	$\sqrt{3/2} - 1$

а) Рассчитайте значения $(R_+/R_-)_c$ для случаев:

i) CsCl и NaCl; ii) CsCl и ZnS; iii) NaCl и ZnS;

б) На оси (R_+/R_-) укажите области, в которых будет устойчив структурный тип NaCl.

4. Для учета деформируемости ионов в уравнение (2) был введен член, учитывающий взаимное отталкивание заполненных электронных оболочек **X** и **Y**:

$$U_{XY} = -\frac{N_A \cdot A_i \cdot Z^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot (R_+ + R_-)} + \frac{N_A \cdot N^{(1)} \cdot B}{(R_+ + R_-)^n} \quad (3)$$

где B и n – параметры, постоянные для ионов **X** и **Y**, и не зависящие от $N^{(1)}$.

Равновесное расстояние R_0 для соединения **XY** с ионным типом связи является решением уравнения:

$$\left(\frac{\Delta U_{XY}}{\Delta R_1} \right)_{(R_+ + R_-) = R_0} = \frac{N_A \cdot A_i \cdot Z^2}{4\pi\epsilon_0 \cdot R_0^2} - \frac{N_A \cdot n \cdot N^{(1)} \cdot B}{R_0^{n+1}} = 0. \quad (4)$$

а) Выразите R_0 как функцию n и B , полагая, что все остальные величины известны.

б) Выразите равновесную энергию $U(R_0)$ как функцию n и B .

5. Равенство энергий U_1 и U_2 двух фаз при некотором n_c с учетом предположений (3 – 4) может быть записано в виде:

$$n_c = \lg\left(\frac{N_1^{(1)}}{N_2^{(1)}}\right) / \lg\left(\frac{A_1}{A_2}\right) \quad (5)$$

а) Рассчитайте значения n_c для случаев равенства энергий кристалла **XY**, существующего в форме двух структурных типов:

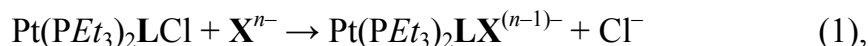
i) CsCl и NaCl; ii) CsCl и ZnS; iii) NaCl и ZnS;

б) Расположите структурные типы в порядке уменьшения устойчивости при:

i) $n = 5$; ii) $n = 15$; iii) $n = 25$; iv) $n = 35$.

Задача 3

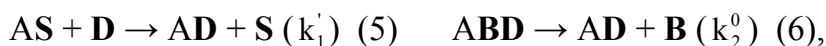
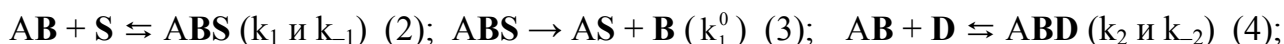
Изучая реакции замещения, Basolo F., Chatt J. и Gray H. опубликовали ряд работ по кинетике взаимодействия комплексов Pt^{2+} ($C_{\text{комп}} = 0.1$ моль/л):



№	Растворитель	Комплекс	L	X	$k_{\text{exp}}, \text{c}^{-1}$ при $C_X, \text{моль/л}$				
					0	$1 \cdot 10^{-3}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$	$6.2 \cdot 10^{-3}$	$9.3 \cdot 10^{-3}$
1	C_2H_5OH	транс	$C_6H_5^-$	Py	$3.30 \cdot 10^{-5}$	$4.90 \cdot 10^{-5}$	$8.26 \cdot 10^{-5}$	$1.32 \cdot 10^{-4}$	$1.82 \cdot 10^{-4}$
2	C_2H_5OH	транс	$C_6H_5^-$	Br^-	$3.32 \cdot 10^{-5}$		+		$5.63 \cdot 10^{-5}$
3	C_2H_5OH	транс	$C_6H_5^-$	I^-	$3.29 \cdot 10^{-5}$			+	$3.16 \cdot 10^{-3}$
4	CH_3OH	транс	$C_6H_5^-$	Py	$1.40 \cdot 10^{-4}$	+			$2.89 \cdot 10^{-4}$
5	C_3H_7OH	транс	$C_6H_5^-$	Py	$8.10 \cdot 10^{-6}$			+	$1.57 \cdot 10^{-4}$
6	C_2H_5OH	транс	$(CH_3)_2C_6H_3^-$	Py	$4.70 \cdot 10^{-6}$		+		$2.60 \cdot 10^{-5}$
7	C_2H_5OH	транс	$(CH_3)_3C_6H_2^-$	Py	$9.40 \cdot 10^{-7}$				$9.42 \cdot 10^{-7}$
8	C_2H_5OH	цис	$C_6H_5^-$	Py	$2.20 \cdot 10^{-2}$	+			$8.80 \cdot 10^{-2}$
9	C_2H_5OH	цис	$(CH_3)_2C_6H_3^-$	Py	$5.50 \cdot 10^{-5}$				$2.20 \cdot 10^{-4}$
10	C_2H_5OH	цис	$(CH_3)_3C_6H_2^-$	Py	$3.30 \cdot 10^{-6}$				$3.26 \cdot 10^{-6}$

1. Приведите электронную формулу валентных орбиталей центрального атома. Изобразите пространственные формулы исходных диамагнитных комплексов.

2. Проанализировав данные опытов 1 – 5 и элементарные стадии:



укажите, является ли реакция последовательной, параллельной или параллельно-последовательной. Составьте схему реакции из элементарных стадий. Определите частицы из уравнения (1) и из таблицы, зашифрованные буквами **B**, **D** и **S**.

3. Выведите общее кинетическое уравнение реакции (1), исходя из стадий (2 – 6).

4. Для опытов 1 – 6, 8 и 9 вычислите константы k_S и k_D , если $k_{\text{exp}} = k_S + k_D \cdot C_D$.

5. Вычислите скорость реакции в опытах, для которых в таблице стоит «+».

6. Проанализировав данные опытов 1, 6, 8 и 9, предложите геометрическую конфигурацию **ABS** и **ABD**.

7. Объясните, почему k_S зависит от **L**, но не зависит от **X**.

8. Предложите механизм реакции в опытах 7 и 10. Выведите кинетическое уравнение.

9. Укажите геометрические изомеры, которые образуются из исходных цис- и транс-комплексов. Приведите структурные формулы: **AB** → **ABD** → **AD**.