

## РАЗДЕЛ I. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1

1. При анализе препарата  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  навеску  $m_1 = 4.360$  г этого вещества растворили в 100 мл воды. К аликвоте раствора ( $V_1 = 10.00$  мл) добавили избыток  $\text{MgSO}_4$  и соли аммония, при этом образовался осадок кристаллогидрата  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$ . Для определения состава осадка его высушили, взвесили ( $m_2 = 0.4486$  г) и добавили к нему 10.00 мл 1.000 М  $\text{HCl}$ . Навеска полностью растворилась, после чего раствор довели водой до объема  $V_0 = 100$  мл (раствор А). К аликвоте раствора А объемом  $V_{\text{Mg}} = 20.00$  мл добавили метиловый оранжевый (интервал перехода: рН 3.1 – 4.4) и оттитровали раствором  $\text{NaOH}$  концентрацией  $c_{\text{NaOH}} = 0.0500$  М до полного перехода индикатора в желтую форму, при этом затратили  $V_{\text{Na1}} = 16.3$  мл щелочи (в результате получили раствор В). Запишите уравнения реакций растворения осадка в кислоте и реакций титрования. Определите массовую долю фосфата в осадке  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  и число молекул кристаллизационной воды в препарате  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

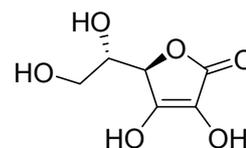
2. Раствор В оттитровали щелочью в присутствии индикатора *n*-ксиленолфталеина (интервал перехода: рН 9.3 – 10.5), при этом израсходовали  $V_{\text{Na2}} = 12.4$  мл 0.0500 М  $\text{NaOH}$ . В ходе добавления щелочи могли осаждаться по крайней мере три разных соли магния. Запишите эти реакции осаждения. По кинетическим причинам могла осаждаться не самая малорастворимая соль. Какая соль преобладала в осадке? Подтвердите расчетом. Можно ли определить содержание фосфата в аликвоте на основании данных только этого титрования?

3. Полученный осадок отделили, промыли и полностью растворили в 0.0200 М  $\text{HCl}$ , причем рН полученного раствора оказался близок к четырем. Какой объем кислоты  $V_{\text{2HCl}}$  потребовался для растворения осадка?

Константы диссоциации фосфорной кислоты:  $\text{p}K_1 = 2.0$ ,  $\text{p}K_2 = 6.7$ ,  $\text{p}K_3 = 12.4$ ; произведения растворимости ( $K_S$ ):  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 - 2 \cdot 10^{-13}$ ,  $\text{MgHPO}_4 - 3 \cdot 10^{-6}$ ,  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2 - 1 \cdot 10^{-13}$ ,  $\text{Mg}(\text{OH})_2 - 6 \cdot 10^{-10}$ .

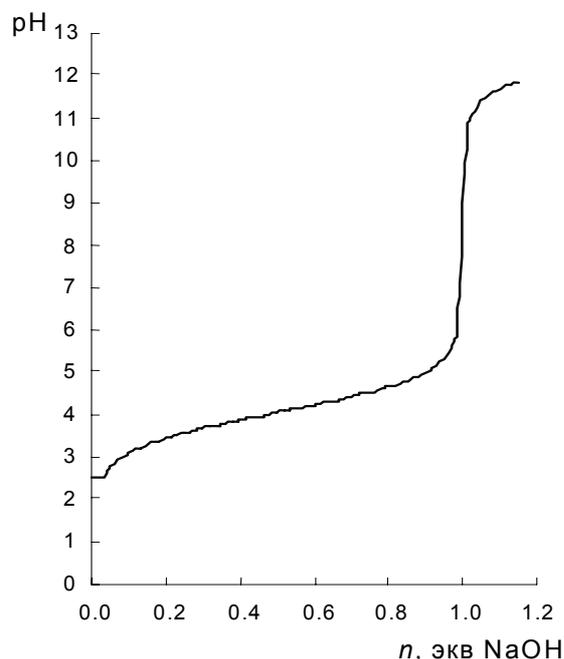
## Задача 2

Аскорбиновая кислота (**АК**), более известная как витамин С, используется в качестве витаминной добавки.



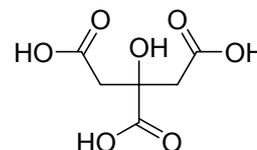
1. Какая группа **АК** отщепляет протон легче всего?

2. Константы диссоциации по скольким ступеням можно оценить по представленной на рисунке кривой титрования 0.1 М раствора **АК** 0.1 М раствором щелочи? Проведите их оценку тремя различными способами, если известно, что рН в точке эквивалентности равен 8.4.



Известны случаи, когда недобросовестные предприниматели продавали под видом **АК** более дешевую лимонную кислоту (**ЛК**, формула справа внизу).

3. Как можно узнать, какой кислотой является вещество: аскорбиновой или лимонной, если имеются 0.1000 М раствор NaOH и индикаторы: метиловый оранжевый ( $pT = 3.5$ ), бромфеноловый красный ( $pT = 6.0$ ), феноловый красный ( $pT = 8.0$ ) и тимолфталеин ( $pT = 10.2$ )? Запишите уравнения реакций, на которых основан анализ, и выберите индикатор. Логарифмы последовательных констант диссоциации **ЛК**:  $pK_{a1} = 3.1$ ;  $pK_{a2} = 4.7$ ;  $pK_{a3} = 6.4$ . Рассчитайте рН 0.1 М раствора двузамещенного цитрата  $Na_2HA$ , приняв, что в его растворе имеется равновесие  $2HA^{2-} = H_2A^- + A^{3-}$ .



4. Смесь сухих безводных **АК** и **ЛК** анализировали титриметрическим методом. Для окисления **АК** навеску образца массой  $m_1$  растворили в 25.00 мл воды, к 10.00 мл этого раствора прилили 1.50 мл 0.0752 М раствора иода, смесь оставили на 2 мин в темноте, добавили крахмал и оттитровали 0.00984 М раствором тиосульфата натрия, при этом затратили 2.63 мл титранта. Другую навеску образца той же массы  $m_1$  растворили в 20.00 мл воды, прилили 1 мл конц.  $H_2SO_4$  и 15.00 мл 0.1053 М  $KMnO_4$ , нагрели и оттитровали 0.1011 М раствором  $FeSO_4$ , затратив 10.88 мл титранта. Напишите уравнения протекающих реакций с учетом того, что аскорбиновая кислота

окисляется иодом до дегидроаскорбиновой  $C_6H_6O_6$ , а перманганат окисляет обе кислоты до  $CO_2$ . Рассчитайте массы **АК** и **ЛК** в навеске.

### Задача 3

Для определения общей жесткости воды на технических весах взвесили около 9.2 г комплексона **А** ( $C_{10}H_{14}O_8N_2Na_2 \cdot nH_2O$ ). Правильность взвешивания проверили титриметрическим методом. Навеску **А** растворили в воде и довели объём до 1.0 л  $\pm 1\%$ . Содержимое фиксанала, этикетка которого изображена ниже, растворили в дистиллированной воде и довели объём до 200.0  $\pm 0.6$  мл. Три аликвоты по 10.00 мл последнего раствора оттитровали раствором **А** в присутствии буфера и индикатора:

<b>MgSO<sub>4</sub></b> ЧДА $0.005M \pm 1.0\% \times 1л$
--

№ титрования	1	2	3
V( <b>А</b> ), мл	10.1	10.2	10.2

1. Что такое общая жесткость воды? Какие ионы её определяют?

Если результат получают усреднением нескольких измерений, его записывают с указанием *доверительного интервала*  $\Delta x$ , отражающего разброс отдельных значений:

$$x = \bar{x} \pm \Delta x = \bar{x} \pm \frac{2s_{n-1}}{\sqrt{n}}, \text{ где } s_{n-1} = \sqrt{\frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n-1}},$$

$x_i$  и  $\bar{x}$  – результаты отдельных измерений и средний соответственно, а  $n$  – их число.

2. Нарисуйте структуру **А**. Рассчитайте  $n$  (целое) и концентрацию раствора **А**.

3. Правильно ли взвесили **А**? Ответ подтвердите расчетом.

Результаты двух серий измерений можно считать одинаковыми при условии:

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq 2s_{n_1+n_2-1} \sqrt{\frac{n_1+n_2}{n_1n_2}}$$

В начале расчетов из серии измерений исключают *промахи* – значения, отклоняющиеся от среднего (рассчитанного без учета промаха) более чем на  $3s_{n-1}$ .

Из родников *Alph* и *Bett* были собраны пробы воды. От каждой из проб отобрали по 100.0 мл и оттитровали раствором **А**. Результаты титрований свели в таблицу:

Родник	<i>Alph</i>				<i>Bett</i>				
V( <b>А</b> ), мл	6.3	6.2	6.4	6.3	6.8	6.1	6.2	6.1	6.3

4. Напишите уравнение реакций титрования.

5. Различается ли жесткость воды в родниках? Рассчитайте её.

6. В листе ответов даны результаты серии определений концентраций двух ионов в *Alph* и *Bett* в двух лабораториях. При определении какого из ионов наблюдаются систематические отклонения в одной из лабораторий?

## РАЗДЕЛ II. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1

Ниже описан один из лабораторных способов получения вещества **X**.

В колбе растворяют 5.0 г КОН в 10 мл воды, пропускают SO<sub>2</sub> до насыщения, а затем добавляют примерно 6.0 г КОН до щелочной реакции раствора. Затем воздух из колбы вытесняют азотом и через раствор пропускают сильный ток NO. Единственным продуктом этой реакции является вещество **A** (массовая доля калия 35.82%), игольчатые кристаллы которого выпадают из раствора через несколько часов. Полученные кристаллы суспендируют в небольшом объеме воды (к которой добавлено небольшое количество КОН). К суспензии медленно добавляют 50%-ный водный раствор серной кислоты. При этом образуется газообразное при н.у. вещество **X** (массовая доля кислорода 36.36%), довольно инертное при комнатной температуре. При нагревании **X** разлагается на простые вещества **Y** и **Z**.

1. Установите брутто-формулу **A**. Приведите Ваши расчеты.
2. **A** является производным соединения **B**, синтезируемого в количестве 600 тысяч тонн в год для получения капролактама. Массовые доли Н и О в **B** соответственно равны 9.155% и 48.44%. Установите состав **B** и его структурную формулу.
3. Приведите структурную формулу вещества **A**.
4. а) Установите состав **X** и приведите для него возможные структурные формулы.

Идентифицируйте вещества **Y** и **Z**.

б) При каких условиях возможен синтез вещества **X** из **Y** и **Z**?

с) При нагревании смеси **Y** и **Z** с небольшим выходом можно получить вещество **C**. Приведите формулу **C**. Оцените выход **C** при температуре 1000°C.  $\Delta_f H_{298}^0(\text{C}) = 91.3$  кДж/моль,  $S_{298}^0(\text{C}) = 210.6$  Дж/(моль·К),  $S_{298}^0(\text{Y}) = 205.0$  Дж/(моль·К),  $S_{298}^0(\text{Z}) = 191.5$  Дж/(моль·К).

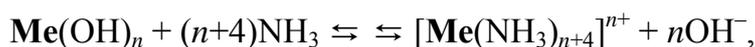
5. Приведите уравнения реакций, протекающих в описанном в задаче синтезе.
6. Какие другие способы получения вещества **X** вы знаете? Приведите уравнения еще двух способов получения **X** в лабораторных условиях.

### Задача 2

Лиганды во внутренней сфере комплексного соединения **A** легко замещаются, хотя с точки зрения кинетики – это сравнительно медленный процесс. Для получения **A** 52.00 г голубого  $\text{MeCl}_n$  и 100.0 г  $\text{NH}_4\text{Cl}$  растворяют в 300 мл аммиака (25%  $\text{NH}_3$ ;

$\rho = 0.906$  г/мл) и получают светло-красный раствор **I**, через который 3 часа продувают воздух. При этом вначале образуется коричневый **II**, а затем пурпурно-красный растворы. Последний нейтрализуют HCl, добавляют ещё 50 мл HCl, нагревают 30 мин, охлаждают до образования фиолетово-красных кристаллов **A** (23.53% – Me; 27.97% – N; 42.46% – Cl; 6.04% – H; 5 связей Me–N). Из **II** можно выделить красно-коричневую соль с катионом **B** (36.81% – Me; 43.76% – N; 10.00% – O; 9.43% – H; 10 связей Me–N). При окислении **B** образуется зелёная соль с катионом **D**, отличающимся от **B** только зарядом. Если к раствору **A** в аммиаке добавить NaNO<sub>2</sub>, то можно выделить жёлто-коричневые кристаллы **E** (22.87% – Me; 27.06% – Cl; 12.21% – O; остальное N и H; 6 связей Me–N).

1. Расшифруйте MeCl<sub>n</sub>, если в растворе **I** C(Me) = 1.335 моль/л; V = 300 мл.
2. Укажите лиганды в [MeL<sub>n+4</sub>]<sup>n+</sup> в водном (розовом) и в **I** растворах.
3. Оцените возможность протекания реакции



вычислив константу равновесия ( $\text{IP}(\text{Me}(\text{OH})_n) = 1.6 \cdot 10^{-15}$ ;  $K_{\text{H}}([\text{Me}(\text{NH}_3)_{n+4}]^{n+}) = 7.8 \cdot 10^{-6}$ ), и укажите роль NH<sub>4</sub>Cl. Вычислите pH в растворе **I** ( $K(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \cdot 10^{-5}$ ).

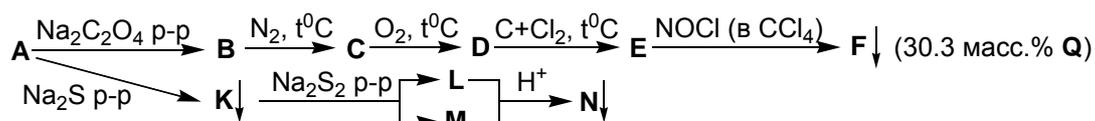
4. Укажите заряды катионов в **A** и **E**, если величины электропроводности эквимольных растворов **A**, **E** и MeCl<sub>n</sub> близки.
5. Заполните диаграмму ТКП для центрального атома Me, если по данным ЭПР этот атом одинаков в **A**, **B**, **D** и **E**.
6. Заполните диаграммы МО для фрагмента O–O в **B** и **D**, если длины связей, Å: 1.47 – **B1** и **B2**; 1.30 – **D**; 1.21 – в O<sub>2</sub>; 1.47 – в H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>; магнитный момент 1.71 – **D**; 0 – у остальных комплексов.
7. Расшифруйте вещества **A**, **B**, **D** и **E**.
8. Напишите уравнение синтеза **A**. Напишите уравнения реакций, которые прошли бы в отсутствие NH<sub>4</sub>Cl.

### Задача 3

Энергия ионизации I – это минимальная энергия, которую необходимо затратить для удаления одного электрона от данного атома (иона) на бесконечно большое расстояние. В таблице представлены величины последовательных I<sub>i</sub> (кДж/моль) для трех элементов **P**, **Q** и **R**, расположенных в одной группе Периодической системы.

Элемент	I <sub>1</sub>	I <sub>2</sub>	I <sub>3</sub>	I <sub>4</sub>	I <sub>5</sub>	I <sub>6</sub>	I <sub>7</sub>	I <sub>8</sub>	I <sub>9</sub>	I <sub>10</sub>
<b>P</b>	762	1537	3202	4410	9020	11900	15000	18200	21800	27000
<b>Q</b>	708	1411	2943	3930	6974	9900	12200	14600	17000	20600
<b>R</b>	786	1577	3231	4355	16091	19784	23786	29252	33876	38732

Все три простых вещества **P**, **Q** и **R** не растворяются ни в воде, ни в растворах кислот-неокислителей. Один из вариантов перевода в раствор **Q** – это взаимодействие с 5%-ной азотной кислотой, при этом не происходит выделения газа, зато образуется раствор соединения **A**, содержащего элемент **Q**. Дальнейшие превращения соединения **A** могут быть представлены следующей схемой:



Каждое из соединений **A** – **N** содержит в своем составе **Q**. Соединение **C** имеет темно-синюю окраску, **K** – коричневую, **N** – желтую. Вещество **D** идентично природному минералу касситериту, **N** в природе не встречается, но известно под названием *aurum mosaicum*. Единственной жидкостью среди всех обозначенных буквами соединений является **E**. **L** и **M** образуются в зависимости от мольного соотношения **K** и  $\text{Na}_2\text{S}_2$ . При этом **L** и **M** имеют одинаковый качественный состав, а массовое содержание **Q** в **M** на 30% больше, чем в **L**.

1. Часто величины энергий ионизации атомов приводятся не в килоджоулях, а в электрон-вольтах. Как связаны между собой 1 кДж/моль и 1 эВ, если 1 эВ – это энергия, которую приобретает 1 электрон, прошедший разность потенциалов в 1 В?
2. Определите элементы **P**, **Q** и **R**.
3. Определите вещества **A** – **N** и приведите уравнения всех описанных в задаче реакций.
4. Как можно более простым способом получить **E** из **Q**, а также **D** из **A**? Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.
5. Известно, что простые вещества **P** и **R** не растворяются в разбавленной азотной кислоте, кроме того, **P** не растворяется и в щелочи. Предложите способы перевода **P** и **R** в раствор. Напишите уравнения реакций.

## РАЗДЕЛ IV. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

### Задача 1

Соединения кальция выполняют в организме человека множество функций: от формирования костной ткани до регуляции активности ферментов.

Вещества **A** и **B** являются минеральной основой ряда тканей (в частности, эмали зубов). Они родственны смешанной соли **C**, образующей в ряде случаев почечные камни. В таблице приведено содержание некоторых элементов по результатам анализа соединений **A – C**.

Соль	$\omega(\text{Ca})$	$\omega(\text{P})$	$\omega(\text{O})$
<b>A</b>	39.89	18.51	41.40
<b>B</b>	39.74	нет данных	нет данных
<b>C</b>	38.89	18.04	нет данных

1. Установите состав **A – C**, если формульная масса **A** не превышает 1000 г/моль.
2. Произведение растворимости **A** составляет  $10^{-36}$ . Оцените растворимость **A** в чистой воде (гидролизом пренебречь).
3. Напишите уравнение реакции образования **B** из **A**.

Ионы кальция играют важную роль в передаче нервного импульса и мышечных сокращениях. Основопологающим здесь является мембранный потенциал, который возникает за счет различия в концентрациях ионов внутри и вне клетки. В норме содержание ионов кальция составляет 1.5 ммоль/л вне и 1.0 мкмоль/л внутри клетки.

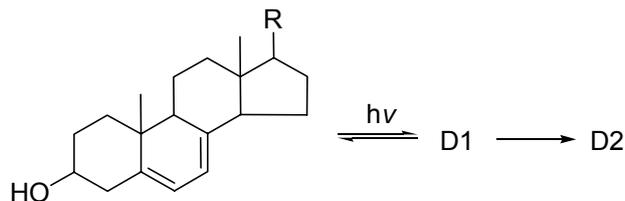
4. Используя уравнение Нернста  $\varphi = \varphi_0 + \frac{RT}{z_i F} \ln c_i$ , рассчитайте мембранный потенциал (**B**), приняв, что он создается только ионами  $\text{Ca}^{2+}$ , при температуре 36.8°C.

Ионы  $\text{Ca}^{2+}$  накапливаются в области гибели клеток при инфаркте миокарда. Этот факт лежит в основе диагностики заболевания с применением радиофармпрепарата (RPP), содержащего соединения **X**, **Y** и фторид олова (II). Вещество **Z**, образующееся из компонентов RPP, реагирует с  $\text{Ca}^{2+}$  в очаге гибели клеток миокарда.

5. Определите вещества **X** (34.41% O, 12.36% Na по массе) и **Y** (42.12% O, 34.58% Na по массе), если они содержат по три элемента каждое. Изобразите структуру аниона соли **Z** (38.22% O, 13.73% Na по массе;  $M(\text{Z}) < 500$  г/моль).
6. Напишите уравнения реакций образования **Z** и его связывания с ионами  $\text{Ca}^{2+}$ .

Важным регулятором кальциевого обмена в организме является витамин D. Его активная форма (**D2**) образуется под действием света в коже в результате серии

реакций изомеризации:



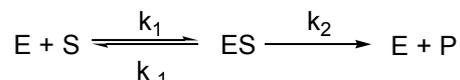
7. Приведите структуры **D1** и **D2**, если они содержат по три сопряженных кратных связи, включая *цис*-дизамещенную этиленовую систему в **D1**, которая при переходе к **D2** исчезает с появлением сигнала от экзоциклической метиленовой группы.

При нехватке паратгормона (гормона щитовидной железы), регулирующего обмен кальция, используют препарат **W** в виде порошка для приема внутрь.

8. Определите соль **W** (13.00% Ca, 6.55% H и 57.08% O по массе), образованную предельной оптически активной монокарбоновой кислотой.

## Задача 2

Арахидоновая кислота (**S**) под действием фермента циклооксигеназы (**E**) превращается в простагландин (**P**) согласно следующей кинетической схеме:



В таблице приведены данные по изучению кинетики превращения **S** в **P** под действием **E** в отсутствие и в присутствии ингибитора **I**.

$c_0(\mathbf{S})$ , мкМ		1	5	10	50	100	1000
$v_0$ , М/мин	$c_0(\mathbf{I}) = 0$	0.64	2.4	3.6	5.8	6.4	7.0
	$c_0(\mathbf{I}) = 1$ мкМ	0.32	1.2	1.8	2.9	3.2	3.5

При постоянной концентрации **E**, высокой концентрации **S** в начальный период времени ( $[S] \approx [S]_0$ ) скорость реакции может быть описана как  $v_0 = C_1[S]_0 / (C_2 + [S]_0)$ , где  $C_1, C_2$  – постоянные.

1. Найдите размерности констант  $C_1$  и  $C_2$ .

2. Укажите в листе ответов график, отражающий зависимость  $v_0$  от  $[S]_0$ .

Для анализа зависимости  $v_0$  от  $[S]_0$  используют двойные обратные координаты.

3. Приведите уравнение  $v_0 = C_1[S]_0 / (C_2 + [S]_0)$  к зависимости  $1/v_0$  от  $1/[S]_0$ .

В ряде клинических ситуаций необходимо ингибировать **E** лекарственным препаратом, например, парацетамолом (**I**). Ингибирование бывает конкурентным (изменяется только  $C_2$ ) и неконкурентным (изменяется только  $C_1$ ).

4. Из сравнения значений  $v_0$  для различных  $[S]_0$  в присутствии и отсутствии **I**, а также используя уравнение, выведенное в вопросе 3, определите, каким ингибитором по отношению к **E** выступает парацетамол? Рассчитайте значения  $C_1$  и  $C_2$  при наличии **I** в системе, если в его отсутствие  $C_1 = 7.0$  и  $C_2 = 1.0 \cdot 10^{-5}$  (размерности не приведены).

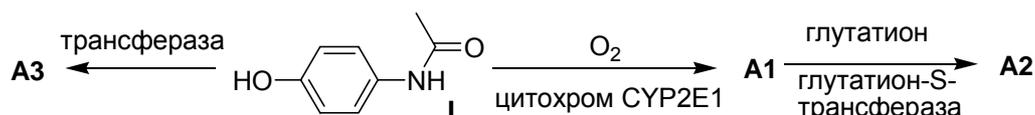
После приема внутрь 90% **I** достигает системного кровотока (примите объем крови равным 4.5 л). Препарат всасывается в желудке с постоянной скоростью 50 мг/мин. Количество **I** в крови уменьшается за счет метаболизма и выведения почками согласно кинетике первого порядка с  $t_{1/2} = 2$  ч. Для достижения терапевтического эффекта концентрация **I** в крови должна быть не ниже 15 мг/л.

5. Каков необходимый интервал приема препарата, если разовая доза равна 0.5 г?

Токсические (в первую очередь, связанные с поражением печени) эффекты появляются, если концентрация препарата в крови превысит 0.3 г/л.

6. Рассчитайте предельную безопасную дозу препарата для разового приема.

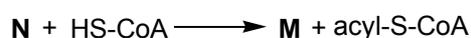
Негативные эффекты парацетамола связаны с его метаболитом **A1**:



Токсичность **A1** (9.40% N по массе;  $M < 200$  г/моль; не содержит ароматического кольца) обусловлена взаимодействием с нуклеофильными группами пептидов. Так, взаимодействие с ациклическим трипептидом глутатионом G-SH [образован глутаминовой кислотой ( $M = 147.1$  г/моль), цистеином ( $M = 121.1$  г/моль) и глицином ( $M = 75.1$  г/моль)] ведет к наиболее стерически благоприятному продукту **A2** (7.03% S по массе). В спектре ЯМР  $^1\text{H}$  метаболита **A3**, являющегося сильной кислотой (13.88% S по массе), в отличие от **I**, отсутствует синглет в области 5.0, имеется синглет с химсдвигом больше 11.0 м.д., а два дублета от ароматических протонов сохраняются.

7. Приведите структуры **A1** – **A3** (для изображения пептидного фрагмента в **A2** используйте обозначение, аналогичное G-SH).

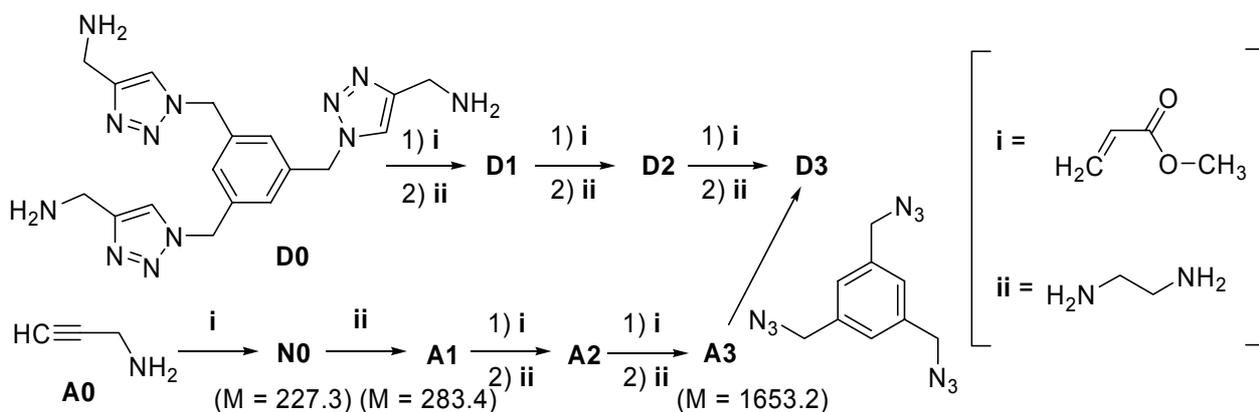
Для лечения отравления парацетамолом используется препарат **N** – производное одной из аминокислот (**M**), входящих в глутатион. В организме **N** превращается в **M** по реакции (HS-CoA – кофермент А, акцептор и переносчик ацильных групп):



8. Установите структуру **N** (8.59% N по массе), если в отличие от **M** данное вещество не выделяет  $\text{N}_2$  в реакции с  $\text{HNO}_2$ . Приведите уравнение реакции **M** с  $\text{HNO}_2$ .

### Задача 3

Дендримеры (от греч. «δενδρον» – дерево) – разветвленные макромолекулы регулярного строения. Их получают различными способами: дивергентным (синтез начинается с ядра молекулы, на которое «послойно» наращивают новые звенья) и конвергентным (синтез идет от периферии к ядру, и молекулы, первыми введенные в реакцию, оказываются в итоге во внешней сфере дендримера). Также существует комбинированный подход: по дивергентной схеме синтезируют отдельные ветви будущего дендримера, которые затем присоединяют к ядру. На схеме приведены два метода синтеза дендримера **D3** ( $C_{228}H_{444}N_{96}O_{42}$ ):



Реагенты **i**, **ii**, **A3** используются в избытке.

Структура **D3** может быть представлена схемой  $Z(Y(Y(Y(NH_2)_2)_2)_2)_3$ , где **Z** – трифункциональное ядро дендримера, **Y** – повторяющееся звено дендримера.

1. Запишите уравнение реакции сжигания **D3** в кислороде.
2. Укажите, каким схемам (дивергентная, конвергентная, комбинированная) соответствуют пути **D0–D1–D2–D3** и **A0–A1–A2–A3–D3**.
3. Изобразите структуры **N0**, **A1**, **D1**, а также фрагментов **Z** и **Y**.
4. Рассчитайте молекулярные массы финального дендримера в следующих случаях: а) на стадии **A2→A3** вместо **ii** используется 2-аминоэтанол, б) на стадии **A3→D3** вместо 1,3,5-три(азидометил)бензола используется 1,4-ди(азидометил)бензол, в) на стадии **D2→D3** добавляют 6 моль **ii** на 1 моль **D2**. При ответе на этот вопрос примите, что функциональные группы, введенные в реакцию в недостатке, реагируют полностью. Учтите, что один из описанных в вопросе методов приводит к дендримеру, содержащему циклические фрагменты структуры, а другой – к дендримеру, отличающемуся от **D3** количеством разветвлений.

MALDI-TOF – разновидность масс-спектрометрии, используемая для анализа макромолекул. В типичном эксперименте пробу смешивают с низкомолекулярной

матрицей-наполнителем и испаряют из нее под действием коротких импульсов лазера. При поглощении лазерного излучения вещество матрицы ионизируется. Эти ионы образуют с веществом пробы новые заряженные макроионы, которые и детектируются масс-спектрометрически.

5. В MALDI спектре дендримера **D3** зарегистрирован молекулярный пик со значением  $m/z = +5310.6$ . Какое вещество было использовано в качестве матрицы?

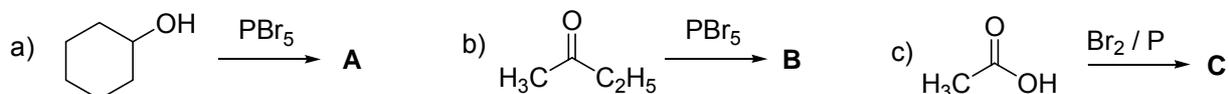
6. В MALDI спектрах дендримера **D3**, полученного из **D2**, присутствуют следующие сигналы ( $m/z$ ): 5250.5, 5282.5, а **D3**, полученный из **A3**, имеет в спектре сигнал 3657.4 (в обоих случаях для молекулярного пика **D3** –  $m/z = 5310.6$ ). Приведите характерные фрагменты структуры побочных продуктов, которым соответствуют перечисленные пики. Примите во внимание неполноту протекания основных и возможность побочных реакций.



## Задача 2

Бромиды фосфора и система Br<sub>2</sub>/P являются эффективными реагентами для селективного введения брома в органические соединения различных классов.

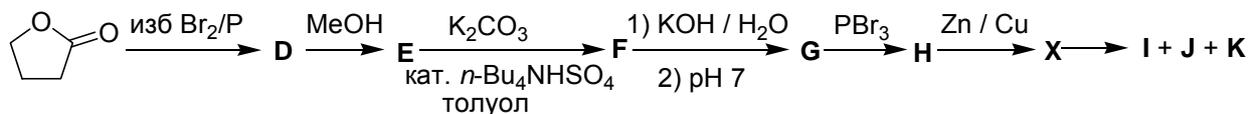
1. Напишите структуры продуктов **A**, **B** и **C**, образующиеся в следующих реакциях:



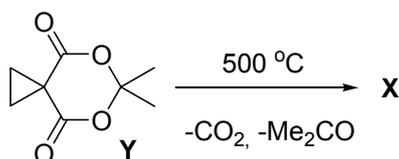
В природе бром существует в виде двух изотопов с массами 79 и 81 в соотношении примерно 1:1.

2. Молекулярному иону (M<sup>+</sup>) продукта **A** в масс-спектре соответствуют две интенсивные линии (дублет). Рассчитайте значения  $m/z$  ( $m$  – масса,  $z$  – заряд) для каждой из них. Сколько линий соответствует молекулярному иону продукта **B**? Рассчитайте значения  $m/z$  и относительную интенсивность этих линий.

Система Br<sub>2</sub>/P была использована в синтезе высокореакционноспособного соединения **X**, которое быстро реагирует с различными нуклеофилами, а в их отсутствие превращается в соединения **I**, **J** и **K**, одно из которых обесцвечивает бромную воду.



Альтернативным способом получения **X** является термолиз соединения **Y**:



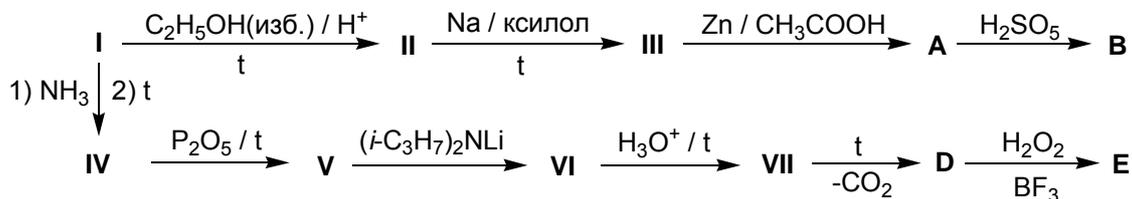
Известно, что **D** содержит 77.7% Br по массе. В масс-спектрах **D**, **E** и **F** молекулярным ионам отвечают квадруплет, триплет и дублет, соответственно. Соотношение молекулярных масс  $M_X : M_I : M_J : M_K = 1 : 2 : 2 : 3$ . Для **I** в спектре ЯМР <sup>1</sup>H наблюдается один синглет, а в спектре ЯМР <sup>13</sup>C – три сигнала. При этом молекула **I** имеет 3 плоскости симметрии. Вещество **J** относится к классу лактонов. Спектры ЯМР <sup>1</sup>H и <sup>13</sup>C для **I** и **K** содержат одинаковое количество сигналов с близкими химическими сдвигами.

3. Приведите структурные формулы **D** – **K** и **X**.

4. К какому типу относится реакция образования соединений **I** и **J** из вещества **X**?

### Задача 3

Запах мускуса – один из манящих запахов Востока. Природные мускусные вещества – это макроциклические кетоны или лактоны, которые при числе групп  $\text{CH}_2$  в цикле 10 – 12 имеют запах камфоры, 13 – кедра, 14 – 18 – мускуса, больше 18 – утрачивают аромат. Синтез четырёх из них (**A**, **B**, **D** и **E**) представлен схемой:



1. Рассчитайте молекулярную формулу **A** и установите структурные формулы **A**, **B**, **D** и **E**, если их циклы не имеют разветвлений; **A** содержит 80.36 % C, 12.50 % H и O; **B** имеет такое же количество групп  $\text{CH}_2$ , что и **A**, а количество атомов O вдвое больше; **D** и **A** – гомологи.
2. Укажите, какой запах имеют соединения **A**, **B**, **D** и **E**.
3. Расшифруйте вещества **I** – **VII**.

Вещество **A1**, имеющее в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  дублет, является изомером **A** и существует в виде двух энантиомеров. **A1** может быть получено в две стадии из **D**.

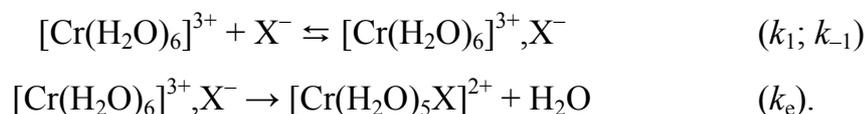
4. Назовите **A1** по номенклатуре ИЮПАК. Изобразите (*R*) и (*S*)-энантиомеры **A1**.
5. Предложите двухстадийный метод синтеза **A1** из **D**, выбрав необходимые реагенты из приведенного списка:

- 1)  $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$ ; 2)  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ ; 3)  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{Cl}$ ; 4)  $\text{CH}_3\text{I}$ ;  
 5)  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ; 6)  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ ; 7)  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ ; 8)  $(\text{i-C}_3\text{H}_7)_2\text{NLi}$ .

## РАЗДЕЛ V. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

### Задача 1

Обычно реакции аниции (анионного обмена) протекают через образование ионной пары (ИП) по механизму  $S_N2$  (I):



Как правило,  $k_e = (1 \div 6) \cdot 10^{-6}$ , однако для лигандов сильного поля и комплексов  $\text{Co}^{3+}$   $k_e = (1 \div 5) \cdot 10^{-3}$ . Для объяснения такого несоответствия был предложен механизм  $S_N1$  (II), включающий две обратимые стадии с константами скорости  $(k_e; k_{-e})$  и  $(k_a; k_{-a})$ .

Для реакции аниции  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{2-} + \Gamma^- \rightleftharpoons [\text{Co}(\text{CN})_5\Gamma]^{3-} + \text{H}_2\text{O}$  ( $K_C = 41.3$ ;  $25^\circ\text{C}$ ) были получены значения экспериментальных констант скорости ( $k$ ) при  $C([\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{2-}) \gg C(\Gamma^-)$  и выражения для  $k$ :

$C(\Gamma^-)$ , моль/л	0	0.2	0.4	1.0
$k \cdot 10^5$ , $\text{с}^{-1}$	0.740	6.64	12.1	26.5

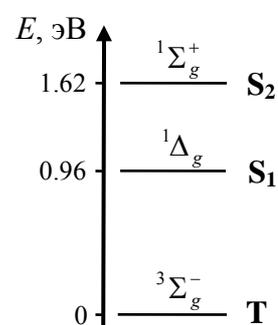
$$k = \frac{k_e \cdot C(\Gamma^-) + k_{-e} \cdot k_{-a} / k_a}{k_{-e} / k_a + C(\Gamma^-)}, \quad (1)$$

$$\frac{1}{k - k_{-a}} = \frac{1}{k_e - k_{-a}} + \frac{k_{-e} / k_a}{(k_e - k_{-a}) \cdot C(\Gamma^-)}. \quad (2)$$

1. Для механизма I выведите кинетическое уравнение и выражение для экспериментальной константы скорости  $k$ , считая концентрацию ионной пары стационарной.
2. Предложите механизм II для реакции аниции  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{2-}$ .
3. Проанализируйте уравнение (1) и установите значение  $k_{-a}$ .
4. Изобразите график зависимости  $\frac{1}{k - k_{-a}} = f\left(\frac{1}{C(\Gamma^-)}\right)$  и укажите, как по нему вычислить  $k_e$  и  $k_{-e} / k_a$ .
5. Используя  $C(\Gamma^-) = 0.2$  и  $1.0$ , вычислите  $k_e$  и  $k_{-e} / k_a$ .
6. Вычислите константу равновесия ( $K_C$ ) аниции и сравните с приведенной в условии. Рассчитайте  $\Delta G^\circ$  аниции.
7. Вычислите концентрации комплексов кобальта в равновесном растворе, если исходные концентрации  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})(\text{CN})_5]^{2-}$  и  $\Gamma^-$  составляют  $0.1$  моль/л.

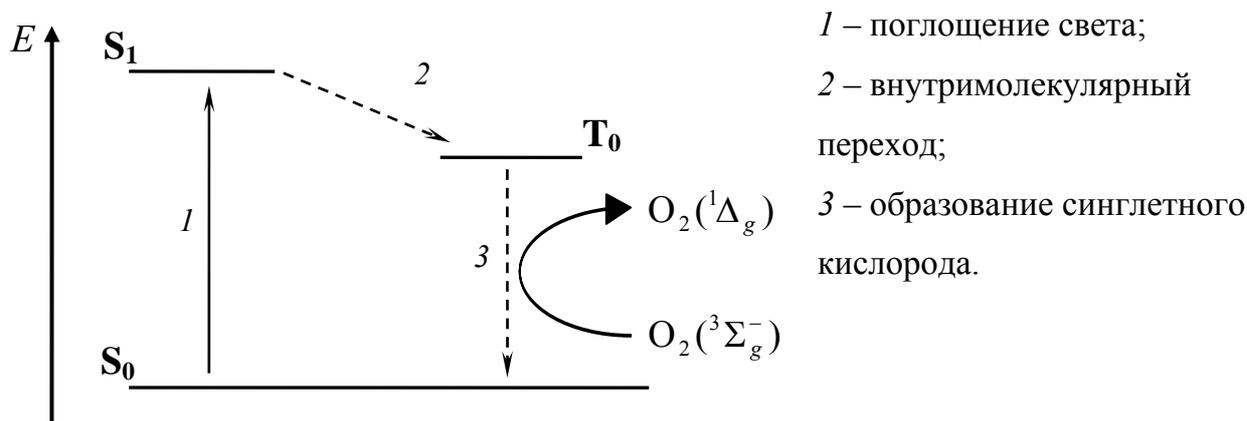
## Задача 2

Молекулярный кислород  $O_2$  является одним из очень немногих примеров двухатомных молекул с отличным от нуля полным спином ( $S = 1$ ) в основном *триплетном* (**T**) электронном состоянии  $^3\Sigma_g^-$ . (Использованы общепринятые символы электронных состояний двухатомных молекул. Для Вас важен только левый верхний индекс, означающий число  $2S + 1$  (*мультиплетность* состояния), где  $S$  – полный спин молекулы. При  $S = 0$  индекс равен 1 (*синглетное* состояние, обозначается буквой **S**, которую не надо смешивать с квантовым числом  $S$ ), а при  $S = 1$  индекс равен 3 (*триплетное* состояние, **T**). На остальную часть символа не следует обращать внимание.) Ближайшие два возбужденных долгоживущих состояния (см. рисунок) являются *синглетными* (**S**), т.е. характеризуется полным спином  $S = 0$ . Особенно большим временем жизни (около 45 мин), достаточным для участия синглетного кислорода в химических реакциях, обладает состояние  $^1\Delta_g$ . Синглетный кислород содержится в качестве одного из биологически вредных веществ в фотохимическом смоге.



**1.** А) Заполните в листе ответов диаграммы молекулярных орбиталей электронами с указанием ориентации их спинов (« $\uparrow$ », « $\downarrow$ ») для обычного (триплетного)  $O_2$  и двух видов синглетного  $O_2$ . Примите во внимание, что в молекуле  $O_2(^1\Sigma_g^+)$  два наиболее удаленных электрона занимают те же разрыхляющие  $\pi$ -орбитали, что и в молекуле  $O_2(^3\Sigma_g^-)$ . В) Какие частицы парамагнитны, а какие диамагнитны?

В фотохимии облучение светом используют в качестве способа активации молекул для инициирования химических процессов. Некоторые вещества, называемые фотосенсибилизаторами (ФС), способны при поглощении фотона переходить из основного **S**<sub>0</sub> (см. диаграмму Яблонского для ФС на нижеприведённом рисунке) в возбужденное состояние **S**<sub>1</sub>, которое путем внутримолекулярного перехода может превратиться в другое возбуждённое состояние **T**<sub>0</sub>. В свою очередь состояние **T**<sub>0</sub> способно передавать свою энергию молекулам триплетного кислорода  $O_2(^3\Sigma_g^-)$ , превращая его в синглетный кислород  $O_2(^1\Delta_g)$ . Так, комплексный ион  $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]^{2+}$  может быть возбужден синим светом ( $\lambda = 452 \text{ нм}$ ) и выступить в роли ФС.



2. А) Запишите уравнение реакции образования  $O_2(^1\Delta_g)$  из  $O_2(^3\Sigma_g^-)$  с помощью  $[Ru(bipy)_3]^{2+}$ , обозначая возбужденное состояние ФС значком \*. В) Рассчитайте энтальпию  $\Delta_r H$  этой реакции в  $kJ \cdot mol^{-1}$ , считая, что она не зависит от температуры и давления. Элементарный заряд примите равным  $e = 1.6 \cdot 10^{-19}$  Кл.

3. а) Вычислите, какую часть  $\alpha$  (%) составляет энергия, израсходованная на образование синглетного кислорода  $O_2(^1\Delta_g)$  (0.96 эВ), от световой энергии, поглощённой ионами-ФС, при квантовом выходе реакции  $\phi = 0.1$ . Постоянная Планка  $h = 6.63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с, скорость света  $c = 3 \cdot 10^8$  м·с<sup>-1</sup>. б) Приведите пример фотохимической реакции в газовой фазе, для которой квантовый выход превышает 1.

Процесс прямого фотохимического превращения триплетного кислорода в синглетный без помощи ФС крайне неэффективен, поскольку оптические переходы между состояниями с различной мультиплетностью формально запрещены квантовыми законами и маловероятны. Тем не менее, они происходят, так как запрет не полный. Например, возникающий таким способом синглетный кислород участвует в одной из стадий образования озона на границе тропосферы и стратосферы.

4. Возможно ли в принципе прямое образование синглетного кислорода  $O_2(^1\Delta_g)$  из триплетного под действием видимого света? Ответ подтвердите расчётом длины волны электромагнитного излучения.

Молекулы ФС могут возвращаться в основное состояние разными путями, в том числе, испуская излучение в процессах фосфоресценции или флуоресценции. Интенсивность первого процесса на 5-6 порядков ниже, чем второго, вследствие чего фосфоресценция наблюдается длительное время после облучения вещества светом.

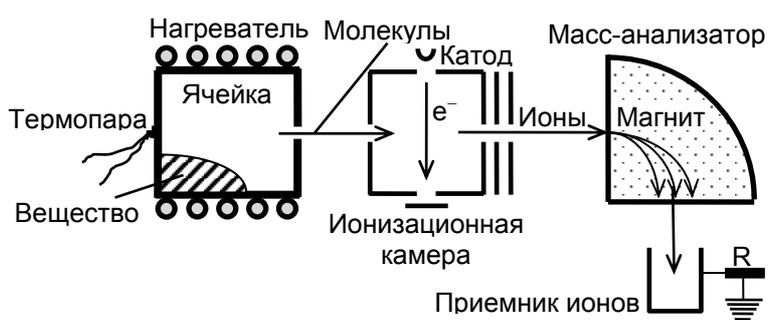
5. Укажите стрелками на диаграмме Яблонского в листе ответов переходы, соответствующие процессам флуоресценции и фосфоресценции.

Существуют эффективные химические способы получения синглетного кислорода.

6. А) При термическом разложении соединения **X**, содержащего одинарные связи O–O, которое образуется в реакции трифенилфосфина с другой аллотропной модификацией кислорода **Y**, отщепляется синглетный кислород  $O_2(^1\Delta_g)$ . В) Действие водного раствора NaOH на вещество **Z** приводит к образованию  $O_2(^1\Delta_g)$ , ацетата натрия и нитрита натрия в мольном отношении 1 : 1. Изобразите структурные формулы соединений **X**, **Y** и **Z**.

### Задача 3

Высокотемпературная масс-спектрометрия является одним из основных методов определения давления пара труднолетучих неорганических веществ. В этом методе



навеска исследуемого вещества загружается в нагреваемую ячейку с небольшим отверстием (ячейка Кнудсена), через которое происходит испарение в вакуум (см. рисунок слева). Пар истекает

из отверстия в виде молекулярного пучка, который подвергается частичной ионизации электронами с энергией 30–100 эВ. Образующиеся положительные ионы вытягиваются электрическим полем из области ионизации, ускоряются до требуемой энергии и направляются в масс-спектрометр, где ионный пучок пространственно разделяется по отношению массы иона к его заряду ( $m/z$ ). О качественном и количественном составе пара судят по химической природе ионов, образующихся из молекул при электронном ударе и ионным токам, регистрируемым в приемнике ионов. Для обеспечения равновесных условий площадь отверстия делают на два порядка меньше площади испарения. Связь ионных токов с парциальными давлениями молекулярных компонентов пара в ячейке ( $P_j$ ) дается формулой

$$P_j = \kappa_j I_j T \quad (1)$$

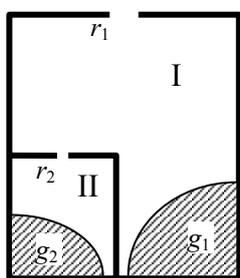
Здесь  $I_j$  – полный ионный ток, происходящий из молекул сорта  $j$ ,  $T$  – температура,  $\kappa_j$  – приборная константа, зависящая от конструкции масс-спектрометра и эффективности (сечения) ионизации молекулы, различной для разных молекул.

1. Известно, что при молекулярном истечении плотность потока молекул  $J_j$ , то есть количество вещества определенного сорта, покидающее ячейку в единицу времени через единичную площадку отверстия, выражается формулой:

$$J_j = \sqrt{\frac{M_j}{2\pi \cdot RT}} P_j \text{ (кг}\cdot\text{м}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}\text{)}, \text{ где } M_j \text{ – молярная масса вещества.}$$

Получите формулу для расчета количества  $g$  (кг) испарившегося вещества с молярной массой  $M$  (кг·моль<sup>-1</sup>) через отверстие площади  $S$  (м<sup>2</sup>) при температуре  $T$  (К), если известно давление пара  $P$  (Па) и время испарения  $\tau$  (с).

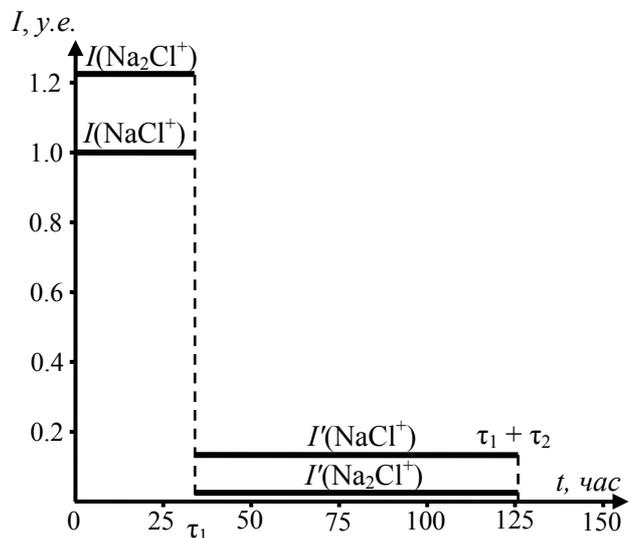
2. Для определения приборных констант  $\kappa_j$  в случае сложного состава пара (присутствуют два вида молекул) используют двойную ячейку с круглыми



отверстиями различного диаметра  $r_2 \ll r_1$  (см. рисунок слева). В каждую из секций загружают навески вещества  $g_1$  и  $g_2$ . На первом этапе происходит испарение навески  $g_1$ . При этом из внутренней ячейки вещество не испаряется, поскольку в областях I и II давления практически равны давлению насыщенного пара вещества. На втором этапе испаряется навеска  $g_2$ . При этом давление в основной ячейке существенно ниже давления насыщенного пара вследствие различия диаметров отверстий.

а) Каково соотношение давлений в объемах I и II при одинаковых диаметрах отверстий?

В опыте по резкому падению ионных токов (см. график) фиксируется время полного испарения навесок  $\tau_1$  и  $\tau_2$ . Константы  $\kappa_j$  находят решением системы уравнений, связывающих время испарения 1-ой и 2-ой навесок с их массами.



В секции I и II загрузили 20 мг и 5 мг соли NaCl соответственно и нагрели ячейку до температуры 900 К. При этом в масс-спектре были зафиксированы ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NaCl}^+$  и  $\text{Na}_2\text{Cl}^+$ . Наличие ионов  $\text{Na}_2\text{Cl}^+$  говорит о присутствии в паре над солью димерных молекул  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ , которые подвергаются диссоциативной ионизации по схеме  $\text{Na}_2\text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Na}_2\text{Cl}^+ + \text{Cl} + 2e^-$ . Ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{NaCl}^+$  могут происходить как из молекул NaCl, так и из молекул  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$ . На первом этапе испарения длительностью

36.39 часов измеренные величины ионных токов  $I(\text{NaCl}^+)$  и  $I(\text{Na}_2\text{Cl}^+)$  составили соответственно 1.0000 и 1.2211 (в условных единицах). На втором этапе, продолжавшемся 90.97 часов до полного испарения соли, ионные токи упали до значений  $I(\text{NaCl}^+) = 0.1353$ ,  $I(\text{Na}_2\text{Cl}^+) = 2.2346 \cdot 10^{-2}$ .

б) Пренебрегая вкладом молекул  $\text{Na}_2\text{Cl}_2$  в ионный ток  $\text{NaCl}^+$ , определите приборные константы  $k(\text{NaCl})$  и  $k(\text{Na}_2\text{Cl}_2)$ . При расчетах используйте готовое значение промежуточной величины  $B = \sqrt{\frac{\pi M_{\text{NaCl}} T}{2R}} r_1^2 = 2.83855 \cdot 10^{-7} \text{ К} \cdot \text{м} \cdot \text{с}$ .

с) Найдите парциальные давления (атм) мономера и димера в насыщенном паре соли.

д) Вычислите константу равновесия реакции димеризации  $\text{NaCl}$  в газовой фазе.

е) Пользуясь данными нижеприведённой таблицы, рассчитайте энтальпии (кДж·моль<sup>-1</sup>) димеризации и сублимации соли в виде  $\text{NaCl}$  при температуре опыта.

**3.** При повышенных температурах в паре происходит частичная диссоциация молекул на атомы и ионы.

а) Рассчитайте парциальные давления (атм) ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  при 900 К, считая их продуктами диссоциации только молекул  $\text{NaCl}$ .

б) Рассчитайте парциальные давления атомарного натрия (Na) и хлора (Cl) при тех же предположениях.

с) Для данных условий рассчитайте давление электронов в паре. Необходимые термодинамические данные приведены в таблице (900 К):

Вещество	$\Delta_f H^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$S^\circ$ , Дж·моль <sup>-1</sup> ·К <sup>-1</sup>
$\text{NaCl(тв)}$		132.681
$\text{NaCl(г)}$		270.591
$\text{Na}_2\text{Cl}_2(\text{г})$		417.391
$\text{Na(г)}$	99.440	176.571
$\text{Cl(г)}$	123.971	189.969
$\text{Na}^+(\text{г})$	613.992	170.809
$\text{Cl}^-(\text{г})$	-244.585	176.211
$e^-(\text{г})$		43.834