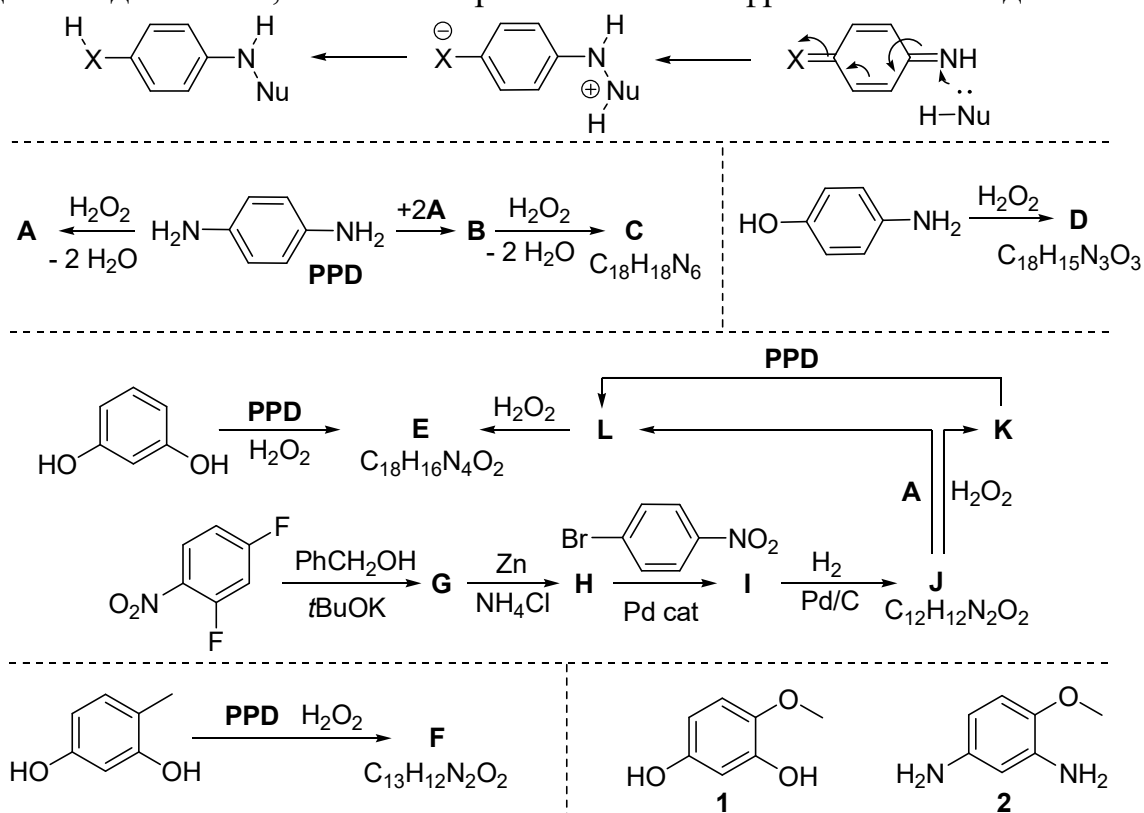


РАЗДЕЛ I. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Основными компонентами краски для волос являются два компонента окислительного сочетания, сам окислитель и основание для создания необходимого pH. В роли первичного компонента обычно выступает *para*-аминоанилин (**PPD**) либо *para*-аминофенол. В качестве окислителя наиболее часто используется H_2O_2 , а в качестве основания NH_3 . Образование красителей в данном случае происходит благодаря тому, что промежуточные соединения хиноидного строения играют роль N-электрофилов. В отсутствие второго компонента, первичный подвергается гомо-сочетанию. Так, **PPD** под действием H_2O_2 образует интермедиат **A**, две молекулы которого взаимодействуют с **PPD** с образованием вещества **B**, окисление которого приводит к образованию основания Бандровского **C** (имеет центр инверсии, плоскость симметрии и ось симметрии второго порядка, а в ^1H ЯМР спектре два типа обменных протонов). Так, если в качестве второго компонента выступает резорцин, то в качестве продукта наблюдается **E**. Если же в качестве второго компонента использовать 4-метил-резорцин, то образуется **F**. В случае соединения **E** его образование было изучено с помощью соединения **J**, синтез которого также зашифрован в этой задаче.



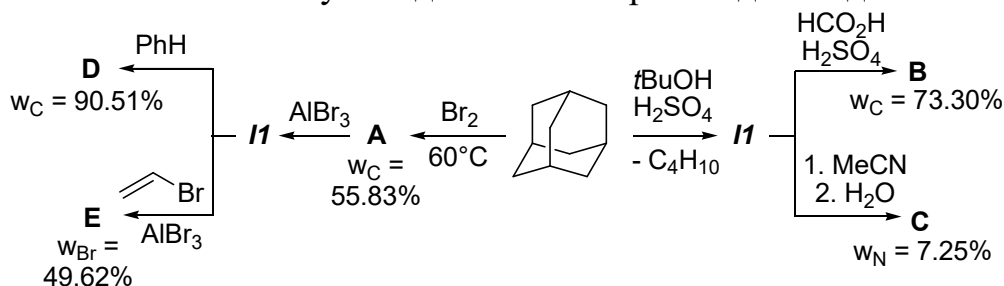
1. Приведите структуру соединений **A** – **C**. Приведите структуру соединения **D** – продукта аналогичных превращений парааминофенола вместо **PPD**.
2. Приведите структуры **E** – **L**.
3. Заполните таблицу в бланке ответов структурами продуктов окислительного сочетания веществ **1** – **2** с *para*-аминоанилином (**PPD**) и *para*-аминофенолом.
4. Известно, что при использовании одного первичного компонента (**PPD** или *para*-аминофенола) окраска полученных веществ из п.3 была красной и желтой, а при использовании другого – желтой и синей. Определите цвет каждого соединения.

Задача 2

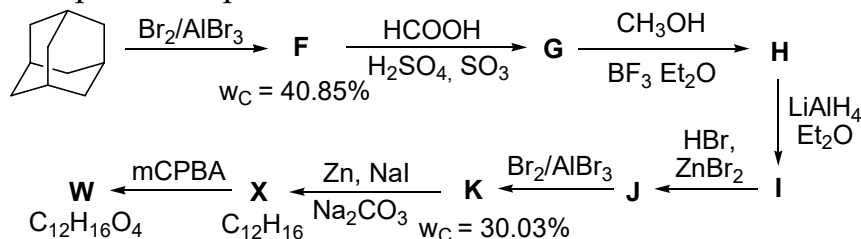
“Для человеческого разума симметрия обладает,
по-видимому, совершенно особой привлекательной силой”

Ричард Фейнман

Несмотря на высокую стабильность, адамантан и его производные достаточно реакционноспособны. Так, адамантан реагирует с бромом с образованием соединения **A**. Эта реакция может проходить через образование интермедиата **II**. Он также может быть сгенерирован из адамантана в системе *t*BuOH – H₂SO₄ или из **A** обработкой кислотой Льюиса. Это используется для синтеза производных адамантана **B** – **E**.



1. Расшифруйте соединения **A** – **E** и интермедиат **II**. Известно, что соединение **A** имеет ось симметрии 3-го порядка, **B** не подвергается щелочному гидролизу. Массовые содержания некоторых элементов в этих соединениях приведены на схеме. В 2014 году исходя из адамантана был синтезирован крайне интересный моноциклический углеводород **X**. Его взаимодействие с надкислотами приводит к получению ряда стереоизомеров соединения **W**.



2. Расшифруйте вещества **F** – **K**, **X** и **W**, если известно: (i) симметрия молекул **F** и **K** одинаковая; (ii) в ¹H ЯМР спектре соединения **X** наблюдаются два синглета с соотношением интегральных интенсивностей 1:1; (iii) в ¹³C ЯМР спектре соединения **X** наблюдаются 3 сигнала.

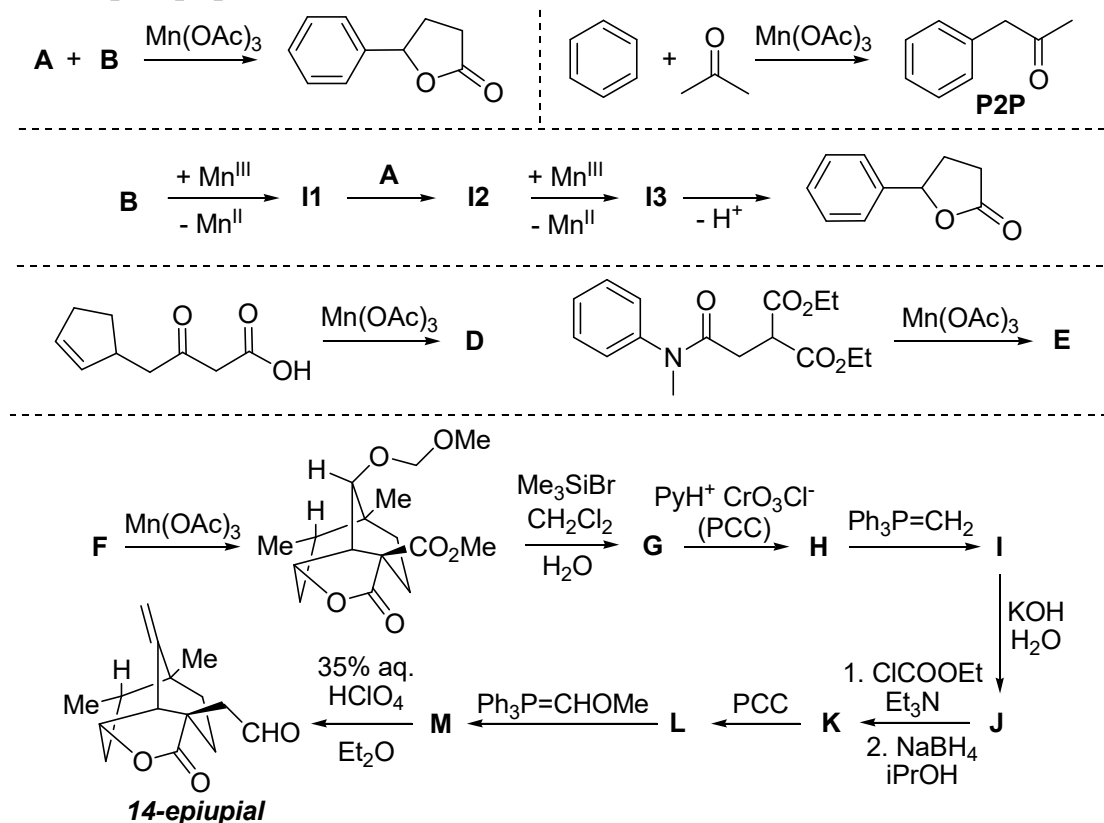
3. Какое количество диастереомеров возможно для **W** и сколько из них оптически активны.

Задача 3

“Каждый раз наибольшего успеха достигают тогда, когда удается ввести в органическую химию новый минеральный реагент”

Клод Дарзан

В 1968 году независимо Бушем и Хейбой в синтетическую практику был введен $Mn(OAc)_3$. Его синтетический потенциал можно продемонстрировать превращениями, зашифрованными ниже. Первое, открытое Бушем, и второе открытое Виноградовым в 1972 году, приводящее к **P2P**. Образование лактона происходит как двойное одноэлектронное окисление через интермедиаты **I1** – **I3**. Реакции с участием $Mn(OAc)_3$ могут также происходить внутримолекулярно, что было продемонстрировано Кори в 1984 году и использовано в 1989 году Пакеттом в синтезе эпимера природного вещества юпиала.



1. Расшифруйте **A**, **B** и **C** если известно: **A** это углеводород ($w_C = 92.29\%$, $w_H = 7.71\%$), который при действии $KMnO_4/H^+$ образует **C** ($w_C = 68.85\%$, $w_H = 4.92\%$), того же класса что и **B**.

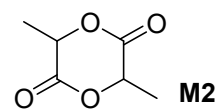
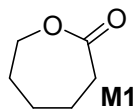
2. Приведите структуры интермедиатов **I1** – **I3**, а также структуры **D** – **M** с учетом стереохимии, если **I** содержит 68.16% углерода.

РАЗДЕЛ II. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

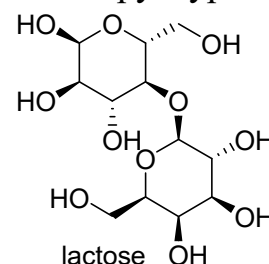
Задача 1

Сополимеризация эквимольярной смеси **M1** и **M2** в присутствии октаноата (1-этилгексаноата) олова(II) дает полимер **P1** или **P2** в зависимости от того, какой соинициатор (**I1** или **I2**) был использован. Некоторые данные о соединениях **I1** и **I2** в сравнении с **M1** и **M2** приведены в таблице. **M1**, **M2**, **I1** и **I2** состоят из С, Н и О; все кислородсодержащие функциональные группы в **I1** и **I2** одинаковы по химической природе. **I1** и **I2** содержат 4 и 2 структурно различных типов углеродных атомов, соответственно; разница их молярных масс примерно 4 г/моль.

количество атомов С	I1 > M1 = M2 > I2
количество атомов Н	I1 > I2 > M1 > M2
молярная масса	M2 > I2 > I1 > M1



- Сколько существует изомеров **M2**, включая оптические. Изобразите структуры. Один из методов получения **M2** состоит в молочнокислом сбраживании лактозы и димеризации образующейся молочной кислоты.
- Запишите уравнение молочнокислого брожения глюкозы (в этом процессе расходуется аденозиндифосфат и образуется аденозинтрифосфат). Рассчитайте массу (г) **M2**, которую можно получить из 1 кг лактозы.
- Определите брутто-формулы и изобразите структуры **I1** и **I2**. Полимеризация **M2** начинается с взаимодействия **I1** (или **I2**) с октаноатом олова(II). Атом Sn в продукте взаимодействия затем координируется с карбонильным атомом кислорода в молекуле **M2**, а затем внедряется по связи С–О с раскрытием цикла. Механизм полимеризации **M1** аналогичен.
- а) Сколько повторяющихся звеньев образуется при раскрытии цикла одной молекулы **M1** и **M2**?
 б) Изобразите структуры повторяющихся звеньев, соответствующих мономерам **M1** и **M2** в структуре сополимеров.
 в) Представьте структуры полимеров **P1** и **P2** с общей степенью полимеризации (количество мономерных звеньев в макромолекуле) n , обозначая M^1 и M^2 повторяющиеся звенья соответствующих мономеров. Учтите, что выделение полимеров из реакционной смеси включает обработку HCl. Считайте реакционную способность **M1** и **M2** в условиях полимеризации одинаковой. *Используйте следующие обозначения: block (блок-сополимер), ran (случайный сополимер), alt (чередующийся сополимер), grad (градиентный сополимер), graft (привитой сополимер). Например, структура $(M^1_{65}\text{-graft-}M^2_{100})\text{-ran-}M^2_{34}$ соответствует 100 звеньям M^2 привитым на каждое звено M^1 в случайном сополимере M^1 и M^2 с соотношением звеньев 65:34.*
 д) Для степени полимеризации $n = 160$ рассчитайте соотношение интегральных интенсивностей ^1H ЯМР сигналов, относимых к звеньям M^1 , звеньям M^2 и остатку инициатора в спектре **P2**.
 е) Изобразите структурно различные димеры (последовательности двух повторяющихся звеньев), которые могут образоваться при гидролизе основной цепи **P2** (без учета оптических изомеров).
 ф) Сколько димеров возможно, если учитывать оптические изомеры?



Задача 2

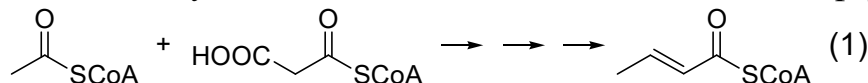
Полиены находят применение в производстве фармацевтических средств и синтезе полимеров; сейчас эти вещества получают из ископаемого топлива. Одна из возобновляемых альтернатив получения таких веществ – метод метаболической инженерии. В работе британских ученых биореактором получения ациклического неразветвленного полиена **A** выступила генномодифицированная бактерия *E. Coli*. **A** ($M < 115$ г/моль), будучи подвергнутым озонолizu в присутствии диметилсульфида, дает смесь трех органических продуктов **B** – **D**, молярные массы которых отвечают уравнениям: $M(\text{C}) - M(\text{B}) = x$; $M(\text{D}) - M(\text{C}) = x$, где x – натуральное число (атомные массы при расчетах округлены до целого).

1. Напишите реакцию озонолiza изобутена в присутствии диметилсульфида.
2. Нарисуйте все варианты структуры **A**, отвечающие приведенным выше условиям. Количества вещества **B** и **D**, образующихся при озонолize, неэквивалентны.
3. Установите окончательную структуру **A** с указанием пространственного строения, если **A** не содержит *Z*-двойных связей.

A ферментативно в одну стадию образуется в *E. Coli* из соединения **E**, в молекуле которого на 3 атома больше, чем в **A**, причем эти 3 атома представляют 2 элемента.

4. Предложите два варианта структуры **E** для двух разных типов ферментативных реакций, ведущих к **A**. Если Вы не определили структуру **A** в п.2, предложите структуру **E**, ведущую к любому ациклическому полиену (обязательно изобразите этот полиен).

E синтезируется в результате нескольких реакций по нижеследующей схеме (указаны только основные участники, SCoA обозначает остаток кофермента А):

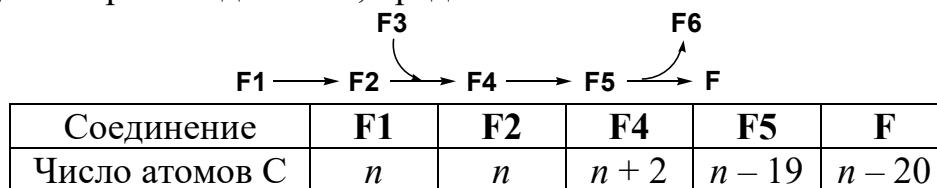


Учтите, что малонил-СoА может вступать в реакцию несколько раз.

5. Установите окончательную структуру **E**. Ответ обоснуйте схемой биосинтеза **E** при условии, что для создания его углеродного скелета других молекул, кроме представленных на схеме, не требуется.

Метилкетон **G** может быть получен в культуре *E. Coli* из ациклического интермедиата **G1** ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, *R*-изомер; не содержит π -связи C–C) в две ферментативные стадии с промежуточным образованием соединения **G2** (*R,R*-изомер).

6. Изобразите соединения **G**, **G1** и **G2** с учетом стереохимии
Соединение **F** (гомолог **G**, $M < 100$ г/моль), применяемое как растворитель, является представителем класса метилкетонов. Было показано, что штамм *E. Coli* BW25113 можно использовать для получения **F**, при этом интермедиатами его биосинтеза выступают два из трех соединений, представленных на схеме синтеза **E** (**F1** и **F3**).

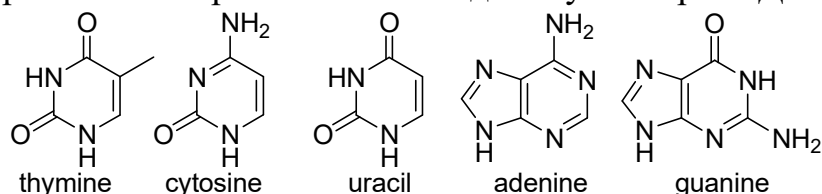


7. Установите число атомов углерода в коферменте А, если на схеме указаны все молекулы, содержащие атомы С, изначально входившие в состав **F1** и **F3** (без учета тех, которые образуют кофермент А). Расчет и обоснование обязательны.
8. Установите соединения **F**, **F1** – **F6**.

Задача 3

Метилирование ДНК не влияет на формирование ее двухцепочечной структуры и не затрагивает систему водородных связей, но изменяет экспрессию генов и, следовательно, фенотип клетки. Этот процесс обусловил рождение у длительно голодавших матерей (например, при блокаде Ленинграда) детей, сохранявших худобу и низкий рост в течение всей жизни: голод вызвал аномальное метилирование гена инсулиноподобного фактора роста-2, ключевого белка в развитии плода.

1. Укажите в структуре главных пиримидиновых азотистых оснований те позиции, метилирование которых не изменит двойную спираль ДНК.



Для экспрессии генов ведущую роль играет ферментативное метилирование только одного главного азотистого основания – **X** с образованием минорного основания **Y**. Известно, что в **Y** числа образующих молекулу атомов являются членами четырехчленной арифметической прогрессии.

2. Установите структуры **X** и **Y**. Ответ обоснуйте.

В соматических клетках метилирование ДНК обычно происходит в палиндромных динуклеотидах $5\text{'-X-dRib-p-Z-dRib-3'}$ (p – фосфатная группа; dRib – остаток дезоксирибозы, палиндром – участок двухцепочечной молекулы ДНК, обе цепи которого обладают одинаковой последовательностью нуклеотидов от 5'- к 3'-концу).

3. Рассчитайте соотношение Y/X участка двуцепочечной ДНК, содержащей до метилирования несколько последовательных динуклеотидов $5\text{'-X-dRib-p-Z-dRib-3'}$, если молярная масса всех остатков азотистых оснований модифицированного фрагмента в 1.0203 раза больше молярной массы всех остатков азотистых оснований искомого фрагмента исходной спирали.

4. Укажите количество возможных структурных вариантов данного метилированного участка ДНК с наименьшей молярной массой в случае, если разница числа остатков **Y** между цепями составляет 3. Примите, что за исключением данного фрагмента цепи ДНК идентичны.

Важным биологическим процессом является обратное действие – деметилирование **Y**. Ключевым метаболитом этого процесса служит нуклеозид, содержащий азотистое основание **A**. В ряду метаболитов деметилирования **Y** можно выделить еще азотистые основания **B**, **C**, а также тимин. Содержание кислорода и азота по массе для **A** – **C** приведено в таблице.

Азотистое основание	ω (O), %	ω (N), %
A	22.67	29.78
B	30.94	27.10
C	33.77	19.72

5. Установите структуры **A** – **C**, если переход $Y \rightarrow A$ является одностадийным.

6. Какие главные азотистые основания, исходя из структуры **A** – **C**, могут образовываться в процессе деметилирования **Y** при условии независимого комбинирования типов реакций в процессе перехода $Y \rightarrow X$ и $Y \rightarrow C$?

Сопоставление данных по генотипу людей, предрасположенных к онкологическим заболеваниям, с профилем метилирования их ДНК позволило предположить, что в ряде случаев обнаруживается взаимосвязь между метилированием определённых участков ДНК и риском заболевания раком. Противоопухолевый препарат **D**, широко используемый в терапии некоторых форм лейкозов, является близким аналогом (различие структур только по одному положению) дезоксирибонуклеозида, содержащего **X** (соединение **E**). Использование **D** приводит к подавлению метилирования отдельных участков ДНК.

7. Установите структуру **D**, исходя из механизма его действия и понимания того, что молярные массы **E** и **D** отличаются на 1.0 г/моль.

Лекарственные препараты на основе **D** невозможно использовать в клинической практике путем приема пациентом внутрь.

8. В листе ответов выберите одно правильное утверждение, которое объясняет данный факт.

РАЗДЕЛ III. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

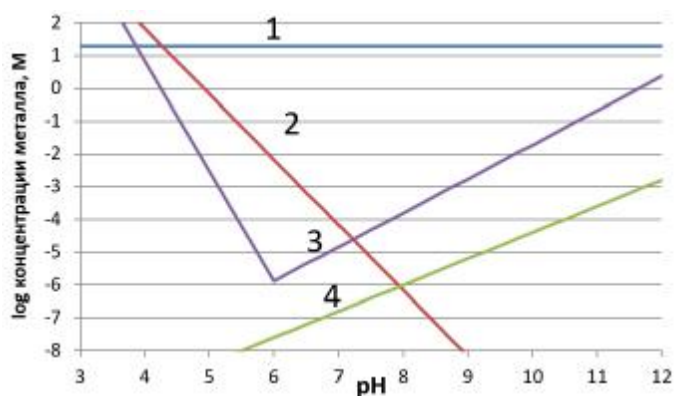
Гидразин (N_2H_4) – слабое основание, способное присоединить один или два протона с образованием ионов гидразиния ($N_2H_5^+$) и гидразония ($N_2H_6^{2+}$). Константы основности (pK_b) гидразина составляют 5.90 и 15.10 по первой и второй ступеням, соответственно.

1. Приведите формулы двух других простейших оснований со степенями окисления азота -3 и -1 с разницей молекулярных масс 16. Расположите предложенные вами соединения и гидразин в порядке возрастания основности.
2. Рассчитайте ступенчатые константы кислотности (pK_a) для иона $N_2H_6^{2+}$.
3. Рассчитайте pH раствора гидразина с концентрацией 0.30M.
4. Рассчитайте pH растворов, полученных путём добавления к раствору из п.3: а) вдвое меньшего объёма, б) такого же объёма, с) вдвое большего объёма 0.30M HCl. Интересным фактом является то, что вещество $N_2H_6SO_4$ в кристалле существует в виде сульфата гидразония ($N_2H_6^{2+}SO_4^{2-}$), в то время как в растворе оно практически полностью находится в виде гидросульфата гидразиния ($N_2H_5^+HSO_4^-$). Это вещество было получено при добавлении 20 мл 2M H_2SO_4 к раствору 3.0 г азида гидразиния ($N_2H_5^+N_3^-$) в 25 мл воды. При этом $N_2H_6SO_4$ выпадает в виде белого осадка массой 3.7 г. Константы кислотности (pK_a) для H_2SO_4 : $-2.8, 1.99$, для HN_3 : 4.6.
5. Определите произведение растворимости (K_{sp}) для $N_2H_6^{2+}SO_4^{2-}$ (тв), т.е. константу равновесия $N_2H_6SO_4$ (тв) $\rightleftharpoons N_2H_6^{2+} + SO_4^{2-}$.

Задача 2

Гидроксид-ионы, присутствующие даже в чистой воде, могут реагировать с присутствующими катионами, образуя комплексные ионы или осадки, в связи с чем очень важно контролировать pH раствора, чтобы избежать нежелательных процессов (например, при связывании вредных металлов в сточных водах).

На графике представлены 4 зависимости (1 – 4) максимально возможных концентраций ионов металла от pH раствора, при превышении которого произойдет образование осадка. Одна из этих кривых не может существовать, остальные три соответствуют ионам Na^+ , Cu^{2+} и Al^{3+} .



1. Поставьте в соответствие кривые с заданными веществами.
2. В каком диапазоне pH не будет образовываться гидроксид алюминия при $c(Al_{aq}) = 0.010M$?
3. Определите произведение растворимости $Cu(OH)_2$ исходя из графика.
4. Рассчитайте растворимость $Fe(OH)_3$ в воде, если его произведение растворимости $K_S = 3.8 \cdot 10^{-38}$.

Ионы Pb^{2+} образуют следующие комплексы с гидроксид-ионами: $Pb(OH)_n^{2-n}$, где $n = 1 - 3$. Ступенчатые константы (K_n) и полные константы устойчивости (β_n) трех комплексов частично известны (таблица справа); pH

Частица	$\log K_n$	$\log \beta_n$
$Pb(OH)^+$		
$Pb(OH)_2$	3.0	10.5
$Pb(OH)_3^-$		

максимального осаждения гидроксида $M(OH)_n$ соответствует рН, при котором концентрации ионов $M(OH)_{n-1}$ и $M(OH)_{n+1}$ в растворе одинаковы, и для $Pb(OH)_2$ оно равно 10.75.

5. Восстановите недостающие значения констант в таблице.

При рассмотрении второй полной константы комплексообразования β_2 , отвечающей процессу $Pb^{2+} + 2OH^- \rightleftharpoons Pb(OH)_2$, может показаться, что это обратное произведение растворимости данного гидроксида. Но это не так, так как в первом случае $Pb(OH)_2$ – это молекулярная форма, растворенная в воде, а во втором случае речь идет об осадке. Эти два значения констант связаны через константу собственной растворимости K_0 (молекулярная форма вещества над осадком), которая соответствует процессу: $Pb(OH)_{2(тв)} \rightleftharpoons Pb(OH)_{2(раствор)}$

6. Рассчитайте константу собственной растворимости $Pb(OH)_2$, если его $K_S = 5.5 \cdot 10^{-16}$.

7. С учетом того, что свинец может находиться в форме катиона металла, гидроксокомплексов и осадка, рассчитайте концентрацию Pb^{2+} в этом растворе при рН 11.25 и найдите, будет ли полным осаждение свинца (остаточная общая концентрация $\leq 1 \cdot 10^{-6} M$).

Задача 3

Предположим, в альтернативной вселенной для реакции



константа равновесия записывается как функция суммы концентраций:

$$K = \frac{d[D] + p[P]}{a[A] + b[B]}$$

1. Смешали вещество А в концентрации $[A]_0$ и вещество В в концентрации $[B]_0$. Пусть равновесию (1) отвечает ситуация, когда прореагировало по 0.1 моль/л каждого из этих веществ ($x = 0.1 M$). Все стехиометрические коэффициенты в уравнении (1) равны единице. Каким условием должны быть связаны переменные концентрации $[A]_0 = m$ и $[B]_0 = n$, чтобы константа K сохраняла постоянное значение, равное 0.1000? (пусть x всегда остается постоянным).

2. Какова максимально достижимая степень превращения α веществ А и В по реакции (1) ($\alpha = \frac{x}{m+n}$), если константа K может принимать любые значения?

3. а) Запишите выражение для константы диссоциации кислоты средней силы НА в альтернативной вселенной (без учёта концентрации воды).

б) Запишите выражение для расчета рН раствора чистой кислоты.

с) Рассчитайте рН 1М раствора кислоты, если ее константа диссоциации равна 1.

д) Запишите выражение для расчета рН недотитрованной равновесной смеси, образующейся при титровании $V_1 = 20$ мл 1М кислоты 0.5М щелочью объёмом V_2 .

е) Рассчитайте значения рН растворов для объемов добавленной щёлочи 2, 6 и 12 мл.

4. а) Найдите первую константу диссоциации слабой двухосновной кислоты H_2A , если тангенс угла наклона линейной зависимости концентрации ионов водорода $[H^+]$ от общей концентрации кислоты $c(H_2A)$ в ее растворе равен $5 \cdot 10^{-6}$.

б) Найдите рН 1М раствора H_2A . Найдите рН 20 мл того же раствора после добавления 5 мл $1 \cdot 10^{-5} M$ раствора NaOH.

РАЗДЕЛ IV. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

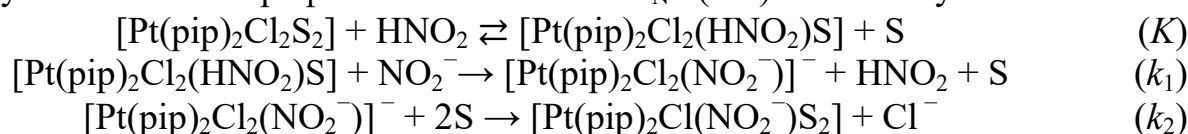
Задача 1

Для реакции нуклеофильного замещения $MA_3X + Y \rightarrow MA_3Y + X$. Basolo и Pearson предложили двухмаршрутный, не зависящий от $[H^+]$ механизм S_N2 (lim) с наблюдаемой константой скорости $k_{obs} = k_s + k_y[Y]$, в которой k_s зависит только от природы растворителя S, а k_y – от природы нуклеофила. В 1965 г. Belluco получил для реакции $[Pt(pip)_2Cl_2] + NO_2^- \rightarrow [Pt(pip)_2Cl(NO_2)] + Cl^-$ (pip – пиперидин) при $30^\circ C$ зависимость $k_{obs} = f([NO_2^-])$:

$[NO_2^-] \cdot 10^3$, моль/л	1.0	1.5	2.0	3.0
$k_{obs} \cdot 10^5$, c^{-1}	1.404	1.506	1.608	1.812

1. Вычислите k_s и k_y ($Y-NO_2^-$).
2. Вычислите энергии активации маршрутов, если при $45^\circ C$ $k_s = 5.00 \cdot 10^{-5} c^{-1}$, а $k_y = 6.25 \cdot 10^{-3} л \cdot моль^{-1} c^{-1}$.

Полученная линейная зависимость и величина k_s подтвердили предложенный двухмаршрутный механизм, но оказалось, что увеличение $[HNO_2]$, которая присутствует в растворе из-за гидролиза, приводит к появлению третьего маршрута, которому отвечает электрофильный катализ по S_N2 (lim) механизму:



Катализ добавляет третий член в $k_{obs} = k_s + k_y[NO_2^-] + k_{cat}[NO_2^-][HNO_2]$. Если $[NO_2^-]$ постоянна и такая же, как в $2 \cdot 10^{-3}$ моль/л растворе $NaNO_2$, а $[HNO_2]$ – переменная, то $k_{obs} = 1.608 \cdot 10^{-5} + 0.027[HNO_2]$.

3. Вычислите $[NO_2^-]$ и pH в растворе $NaNO_2$ ($C^0 = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л), если для HNO_2 константа диссоциации $K_a = 5.1 \cdot 10^{-4}$.
4. Выведите кинетическое уравнение катализа, запишите полное трехчленное выражение для k_{obs} и вычислите k_{cat} .
Более детальный анализ кинетики этой реакции в буферных растворах с $C_N = [NO_2^-] + [HNO_2] = 2 \cdot 10^{-3}$ моль/л показывает, что только в щелочных и слабокислых растворах выполняются линейные зависимости Basolo, Pearson и Veluco. Если рассматривать скорость реакции в более широком интервале pH, то зависимость $k_{obs} = f([pH])$ более сложная, установить которую предстоит вам.
5. Выведите уравнение для мольной доли $\alpha(NO_2^-)$ в буферном растворе и через нее получите трехчленное выражение для k_{obs} .
6. Вычислите k_{obs} при $[H^+]$, моль/л: $1 \cdot 10^{-6}$; $1 \cdot 10^{-5}$; $1 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 10^{-4}$; $7 \cdot 10^{-4}$; $1 \cdot 10^{-3}$; $3 \cdot 10^{-3}$ (при $pH > 6$, $k_{obs} = 1.608 \cdot 10^{-5} c^{-1}$).
7. Изобразите график $k_{obs} = f([pH])$ и оцените pH, при котором скорость максимальна.

Задача 2

Катализаторы на основе никеля широко используются в современной химической промышленности, например, для паровой конверсии углеводородного сырья в водород. Приблизительно можно считать, что механизм реакции не зависит от формы частиц катализатора, а определяется только количеством атомов металла на поверхности.

1. Запишите уравнения реакций, отражающих упрощенный двухстадийный механизм конверсии этана в водород под действием водяного пара.

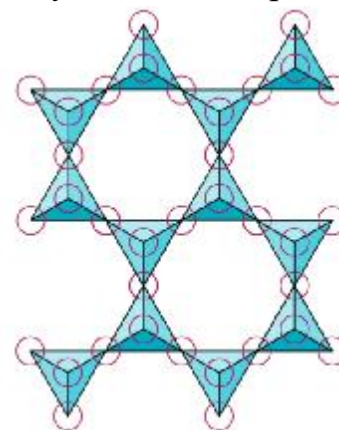
2. В каком соотношении находятся удельные (в расчете на 1 г катализатора) активности никелевого диска (толщина 1 мм), стружки (длина 1 мм, ширина 0.1 мм, толщина 0.05 мм) и сферических наночастиц (диаметр 10 нм) в реакции конверсии углеводородов. Плотность никеля 8.9 г/см³.

Недостатком наноразмерных катализаторов является неустойчивость их частиц, которые могут агрегировать и сплавляться в условиях высокотемпературной реакции.

3. Во сколько раз уменьшится каталитическая активность наночастиц Ni при сплавлении? Считайте, что более крупные сферические частицы образуются при сплавлении в среднем трех исходных частиц диаметром 10 нм.

Для предотвращения агрегации наночастиц металла их иммобилизуют на подходящем носителе, что препятствует их сближению и объединению даже при высокой температуре. Один из вариантов таких синтезов заключается в смешении раствора 2.375 г NiCl₂·6H₂O в 150 мл воды и 40 мл 0.5M раствора Na₂SiO₃, гидротермальной обработке полученной смеси в избытке NaOH и отжиге полученного твердого продукта в восстановительной атмосфере.

Продукт, образующийся после гидротермальной обработки, представляет собой соединение класса слоистых филлосиликатов. В структуре таких веществ тетраэдры SiO₄ связаны таким образом, что три из четырех атомов кислорода являются общими с соседними тетраэдрами, но каждая пара тетраэдров имеет не более одного общего атома кислорода. Атомы кремния образуют правильную шестиугольную плоскую решетку, а неподеленные атомы кислорода находятся по одну сторону от этой плоскости.



4. В структуре филлосиликата в листе ответов выделите элементарную ячейку (минимальный повторяющийся фрагмент) и определите его состав (брутто-формулу). Рассчитайте удельную площадь поверхности филлосиликатной однослойной нанорубки (м²/г), если расстояние между атомами кислорода в тетраэдрах SiO₄ равно 0.26 нм. Катионами филлосиликата (только в этом вопросе!) считайте ионы натрия.

5. Определите брутто-формулу продукта, полученного на стадии гидротермальной обработки, если массовая доля никеля в нем равна 46.3%, а в состав входят четыре элемента. Запишите уравнение суммарной реакции его образования.

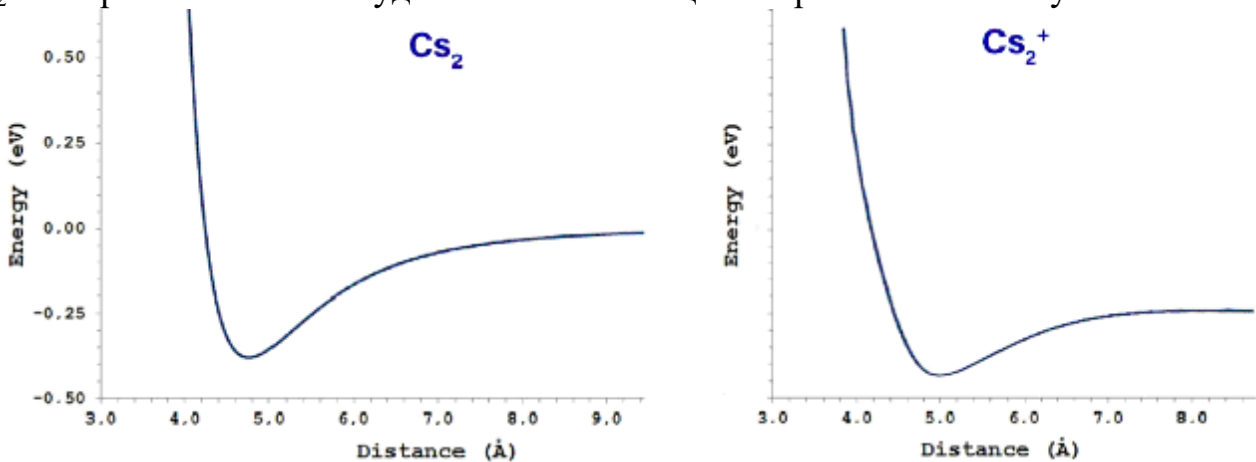
6. Продукт, полученный в результате отжига, состоит из филлосиликатных нанотрубок (диаметр 25 нм, длина 300 нм), на поверхности которых иммобилизованы полусферические частицы никеля (диаметр 10 нм). Считая, что восстановление никеля происходит с конверсией 20%, рассчитайте, во сколько раз удельная каталитическая активность полученного катализатора отличается от таковой для сферических наночастиц Ni такого же размера. Плотность филлосиликата примите равной плотности никеля. Считайте, что каталитической активностью обладает только Ni(0).

Задача 3

В этом году Менделеевская олимпиада переходит в свой шестой цикл, так как ассоциируется с цезием (55-й элемент) – первым представителем 6-го периода периодической системы Менделеева. В предлагаемой задаче вам предстоит решить

некоторые вопросы, связанные с атомарной и молекулярной формой цезия.

На рисунках показаны кривые потенциальной энергии для молекулы Cs_2 и иона Cs_2^+ . Энергия бесконечно удаленных атомов цезия принимается за нуль.



1. Оцените а) длину связи в частицах Cs_2 и Cs_2^+ ; б) энергию связи Cs–Cs в Cs_2 .
2. Какую длину связи можно ожидать для молекулы Cs_2 , если она находится в колебательно возбужденном состоянии с энергией $E = -0.25$ эВ?
3. Какой радиус иона Cs^+ (Å) следует ожидать: а) 4.2; б) 2.5; в) 2.0; г) 1.7?

График кривой для иона Cs_2^+ не имеет вертикальной шкалы из-за отсутствия данных, но известно, что энергии, отвечающие минимумам на кривых для Cs_2 и Cs_2^+ , отличаются на 4.09 эВ. Кроме того, имеются данные (0 К, кДж/моль) из цикла Борна – Хабера (1 эВ = 96485 Дж/моль):

- | | | |
|-----|--|-----------------------|
| (1) | $\text{Cs}(\text{тв}) + \frac{1}{2}\text{F}_2(\text{г}) = \text{CsF}(\text{тв})$ | $\Delta H_1 = -553.5$ |
| (2) | $\text{Cs}(\text{тв}) = \text{Cs}(\text{г})$ | $\Delta H_2 = 76.5$ |
| (3) | $\text{Cs}(\text{г}) = \text{Cs}^+(\text{г}) + \text{e}^-(\text{г})$ | $\Delta H_3 = x$ |
| (4) | $\text{F}_2(\text{г}) = 2\text{F}(\text{г})$ | $\Delta H_4 = 159.2$ |
| (5) | $\text{F}(\text{г}) + \text{e}^-(\text{г}) = \text{F}^-(\text{г})$ | $\Delta H_5 = -328.2$ |
| (6) | $\text{CsF}(\text{тв}) = \text{Cs}^+(\text{г}) + \text{F}^-(\text{г})$ | $\Delta H_6 = 756.9$ |

4. Соотнесите энтальпии реакций (1) – (6) со следующими величинами:

- | | |
|-------------------------------------|--------------------------------------|
| (а) Сродство к электрону | (д) Энергия ионизации |
| (б) Энтальпия сублимации | (е) Энергия диссоциации |
| (в) Энергия кристаллической решетки | (ф) Энтальпия образования соединения |

5. Определите а) энергию ионизации атома Cs и б) энергию связи Cs–Cs⁺ в ионе Cs_2^+ .

Цезий образует нейтральные и заряженные кластеры Cs_n и Cs_n^+ , некоторые из которых были исследованы ($n = 3 - 10$). На рисунке справа представлена энергия связи атомов в кластере, приходящаяся на одну частицу (энергия когезии).

6. Укажите самый стабильный нейтральный и заряженный кластеры.

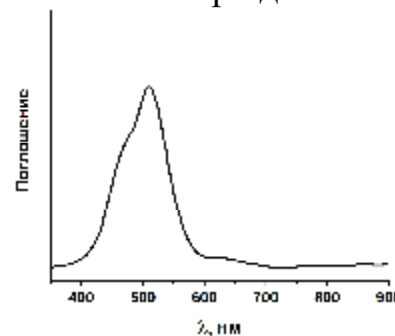
7. Рассчитайте энергию ионизации кластера Cs_{10} .



РАЗДЕЛ V. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

A – оксид переходного металла кристаллизуется в кубической элементарной ячейке с параметром $a = 8.08 \text{ \AA}$, число формульных единиц $Z = 8$, а плотность равна 6.07 г/см^3 . В кристаллической структуре этого оксида катионы переходного металла располагаются в вершинах, на гранях (18 штук) и внутри (14 штук) элементарной ячейки, а анионы кислорода на ребрах (24 штуки), гранях (24 штуки) и внутри (14 штук) элементарной ячейки. В природе **A** не встречается из-за высокой окислительной активности, однако может быть получен при обжиге сульфида этого металла. При действии на **A** избытка концентрированной соляной кислоты, наблюдается выделение желто-зеленого газа, а раствор окрашивается в ярко-синий цвет, вызванный образованием комплексного иона **B**. При разбавлении водой раствора, содержащего **B**, происходит изменение окраски и образование комплексного иона **C**, спектр поглощения которого приведен на рисунке. Такой процесс связан с заменой лигандов и изменением координации иона неизвестного металла.



1. Рассчитайте брутто-формулу **A**. К какому структурному типу относится **A**?
2. Определите цвет раствора, содержащего комплексный ион **C**.

При добавлении избытка раствора аммиака к раствору, содержащему **C**, образуется комплексный катион **D**, молярная масса которого на 6 г/моль меньше молярной массы комплексного иона **C**. Из-за возможности протекания побочной реакции, комплекс **D** лучше проводить в присутствии солей аммония.

3. Рассчитайте массу хлорида аммония, которую необходимо внести в 100 мл 0.5 M раствора аммиака для достижения $\text{pH} = 9.5$. Изменением объема раствора пренебрегите. $K_b(\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.8 \cdot 10^{-5}$.

При пропускании воздуха в раствор хлорида **D** и хлорида аммония появляется красно-розовое окрашивание вследствие формирования комплексного соединения **E**. Если эту же реакцию проводить в присутствии активированного угля, то в растворе образуется желто-оранжевое комплексное соединение **F**. Молярные массы **E** и **F** отличаются на 17 г/моль , а хлорида **D** и **F** на 35.5 г/моль .

4. Определите вещества **A** – **F** и запишите уравнения описанных превращений.

Известно, что комплекс **F** – диамагнитен, а хлорид **D** парамагнитен, при этом значение эффективного магнитного момента на ионе переходного металла составляет $\mu_{\text{эфф}} = 3.87 \text{ мБ}$. Магнитный момент рассчитывается по формуле $\mu_{\text{эфф}} = 2\sqrt{S(S+1)}$, где S – суммарный спин иона.

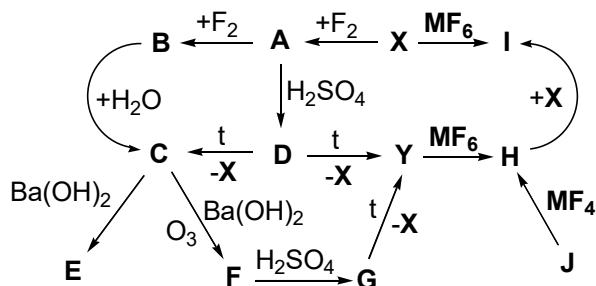
5. В листах ответа приведено расщепление d -орбиталей неизвестного переходного металла в комплексных частицах **D** и **F**. Нарисуйте распределение d -электронов переходного металла на этих орбиталях для каждого из комплексов.

При последовательном добавлении избытка оксалата калия и пероксида водорода к раствору, содержащему комплексный анион **C**, цвет раствора изменяется на темно-зеленый, а при его охлаждении можно выделить темно-зеленые кристаллы вещества **G**, содержащие 7.56% кристаллизационной воды.

6. Укажите состав вещества **G**, а также изобразите все пространственные изомеры комплексного иона, входящего в его состав.

Задача 2

Простые вещества **X** и **Y** сильно различаются по химическим свойствам. На схеме представлены превращения этих веществ.



Нестойкое желтое вещество **D** синтезировано в 2011 году действием концентрированной серной кислоты на бинарное вещество **A**. При нагревании **D** может разлагаться: 1) с образованием простых веществ **X** и **Y** или 2) с образованием **X** и твердого бесцветного вещества **C** в количестве на треть меньше исходного количества **D**. **C** также может быть получено контролируемым гидролизом вещества **B**. Действие гидроксида бария на вещество **C** приводит к образованию двух белых осадков **E** и **F** (последний образуется в присутствии озона). Соли **E** и **F** не являются кристаллогидратами. Исходя из одинакового количества вещества **C**, отношение масс полученных осадков $m(\text{E}) : m(\text{F})$ составляет 1.273. Осадки имеют в своём составе по одному атому **X** на формульную единицу и одинаковое пространственное строение аниона. Действие раствора серной кислоты на осадок **F** приводит к образованию белого твёрдого вещества **G** такого же качественного состава, что **C** и **D**. Вещество **G** – нестабильное и легко разлагается на простые вещества **X** и **Y** и не может быть получено напрямую из **C**. В 1962 году исследована реакция простого вещества **Y** со фторидом металла MF_6 , которая приводит к образованию красной соли **H**. Еще более удивительной является похожая реакция вещества **X** с MF_6 , которая приводит к получению нескольких веществ, одним из которых является оранжевое вещество **I**, образующееся по реакции со стехиометрией 1:2, а не 1:1, как в реакции $\text{Y} + \text{MF}_6$. Соль **H** при действии вещества **X** превращается в соль **I**. Соль **H** имеет один сигнал в спектре ^{19}F ЯМР и может быть получена при реакции фторида MF_4 и бинарного газа **J**, взятых в эквимольных количествах. Массовая доля одного из элементов в **J** составляет 45.7%. Также известно, что массовая доля металла в MF_4 в 1.14 раз больше, чем в MF_6 .

1. Определите все неизвестные вещества **A – G**, **J**, **X**, **Y** и **M**.
2. Для солей **H** и **I** укажите их катионы и анионы, если степень окисления **M** одинакова, а катионы имеют заряд +1 и содержат одинаковое число атомов.
3. Напишите уравнения всех упомянутых реакций.
4. Укажите геометрическую структуру и гибридизацию центрального атома для веществ **A**, **C**, **G** и **J**.

Задача 3

В 1961 году из зеленого MeCl_n (5.97 г) и избытка PPh_3 ($\text{Ph} - \text{C}_6\text{H}_5$) был получен одноядерный желтый комплекс **Vaska** (**CV**: 13.1 г; выход 84.0%; $W_{\text{Me}} = 24.63\%$; $W_{\text{Cl}} = 4.56\%$; $W_{\text{P}} = 7.95\%$; $\mu = 0\mu_{\text{B}}$; PPh_3 – в транс-положениях; в ИК-спектре полоса $\nu = 1944 \text{ см}^{-1}$, как у карбониллов). В 1963 году **Vaska** показал, что 10^{-2} моль/л раствор **CV** в C_6H_6 при 25°C обратимо связывает O_2 с образованием **I** ($\mu = 0\mu_{\text{B}}$; в равновесии выход 70.0%, а $P_{\text{O}_2} = 0.171 \text{ атм}$).

1. Вычислите A_{Me} (г/моль), расшифруйте MeCl_n , **CV** и реакцию получения **CV**.
2. Установите формулу **I** (молярная масса **I** на 4.10% больше, чем у **CV**).
3. Вычислите константу равновесия (атм^{-1}) реакции переноса O_2 .

Перенос O_2 важен для понимания биохимических процессов, поэтому было синтезировано большое число комплексов, которые можно разделить на 4 типа по координации дикислорода с центральным атомом и по форме дикислородов.

Характеристика	Форма дикислорода			Тип координации O_2 ($\nu_{\text{Me}} : \nu_{\text{O}_2}$)			
	O_2	O_2^-	O_2^{2-}	1a (1:1)	1b (2:1)	2a (1:1)	2b (2:1)
$l_{\text{O-O}}, \text{ \AA}$	1.21	1.28	1.49	1.25–1.35	1.26–1.36	1.34–1.55	1.44–1.49
$\nu, \text{ см}^{-1}$ в ИК	1555	1145	842	1130–1195	1075–1122	800–932	790–884

4. Используя данные таблицы, изобразите структуры **1a**, **1b**, **2a**, **2b** и укажите форму дикислорода в них (как у дикислорода, пероксида или супероксида).

Данные комплексы можно синтезировать действием O_2 либо на исходный комплекс, либо на смесь соли и лиганда в органическом растворителе. Так, из иодидного аналога **CV** действием O_2 получен комплекс **II** ($l_{\text{O-O}} = 1.52 \text{ \AA}$; $\nu = 825 \text{ см}^{-1}$). Из эквимолярной смеси $\text{N,N}'$ -этилен-бис(3-*t*-Bu'-салицилидениминато)кобальт с пиридином (Py) при -18°C действием сухого O_2 получен **III** ($l_{\text{Co-Py}} = 2.02 \text{ \AA}$; $l_{\text{O-O}} = 1.35 \text{ \AA}$; $l_{\text{Co-O}_2} = 1.87 \text{ \AA}$ (1 связь); $\nu = 1127 \text{ см}^{-1}$). При окислении Co^{2+} , в растворе аммиака воздухом получают коричневый раствор катиона **IV** ($l_{\text{O-O}} = 1.49 \text{ \AA}$; $l_{\text{Co-O}} = 1.88 \text{ \AA}$; $\varphi_{\text{Co-O-O}} = 122^\circ$; $\mu = 0\mu_{\text{B}}$; $W_{\text{Co}} = 36.9\%$; $W_{\text{O}} = 10.0\%$). При окислении этого раствора $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ образуется зеленый раствор катиона **V** ($l_{\text{O-O}} = 1.31 \text{ \AA}$; $l_{\text{Co-O}} = 1.88 \text{ \AA}$; $\mu = 1.7\mu_{\text{B}}$; $W_i, \%$ как в **IV**).

5. Расшифруйте структуры **II** – **V**, укажите степень окисления **Me** (заряд центрального атома) и отнесение к типам **1a**, **1b**, **2a**, **2b**. По данным ЭПР в **V** кобальт одинаковый; центральные группировки Co-O в **V** расположены в транс-, а в **IV** в гош-положениях.