

# 51 Международная олимпиада школьников по химии



51st — International  
Chemistry Olympiad  
France — Paris — 2019

## Отборочная олимпиада

### Теоретический тур

### Решения

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

19 июня 2019 г.

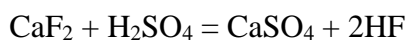
### Задача 1. Разноцветный минерал (7 баллов)

Автор – А.А.Дроздов

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Всего:
Очки	3	2	1	2	3	2	2	2	1	18

Природный минерал X встречается в природе в виде кристаллов, окрашенных в желтый, зеленый, синий, красный и фиолетовый цвета. Бесцветные кристаллы редки.

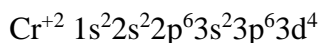
1. Определите формулу вещества X, если известно, что взвесь, полученная при обработке порошка X серной кислотой, способна растворять оконное стекло, а массовые доли двух элементов, входящих в состав X, различаются меньше, чем на 5%.



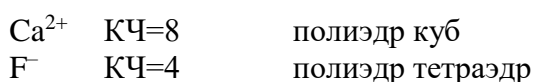
$$\omega(\text{Ca}) = 51.3\%$$

$$\omega(\text{Ca}) = 48.7\%$$

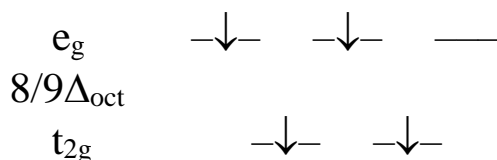
2. В природном минерале X в катионной подрешетке позиции металла могут занять атомы хрома. Запишите электронную конфигурацию атома хрома, находящегося в той же степени окисления, что и металл, входящий в состав минерала.



3. Назовите координационные полиэдры катиона и аниона, входящих в состав X.



4. Представьте диаграмму расщепления иона хрома в кристаллическом поле, создаваемом кристаллической структурой X.



5. Рассчитайте энергию стабилизации кристаллическим полем и магнитный момент.

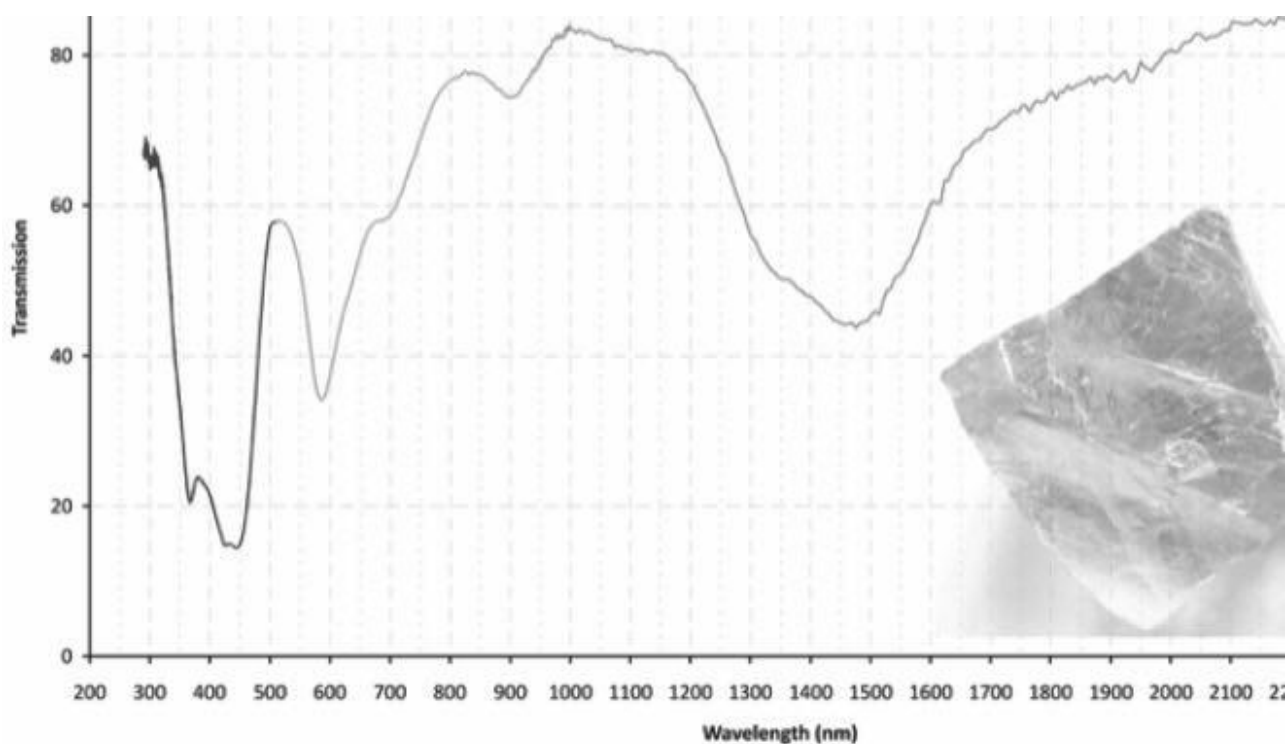
$$\text{ЭСКП} = 2 \cdot 0.4 \cdot 8/9 \Delta_{\text{oct}} - 2 \cdot 0.6 \cdot 8/9 \Delta_{\text{oct}} = -2 \cdot 8/5 \cdot 9 \Delta_{\text{oct}} = -16/45 \Delta_{\text{oct}} = -0.36 \Delta_{\text{oct}}$$

$$\mu = \sqrt{n(n+2)} = \sqrt{4 \cdot 6} = 4.9 \text{ мБ}$$

6. Мелкий порошок X растворяется при обработке его горячим раствором ДТРА – диэтилентриаминпентауксусной кислоты  $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_{10}$ . Изобразите строение комплексного аниона, зная, что координационное число металла в нем такое же, как в X.

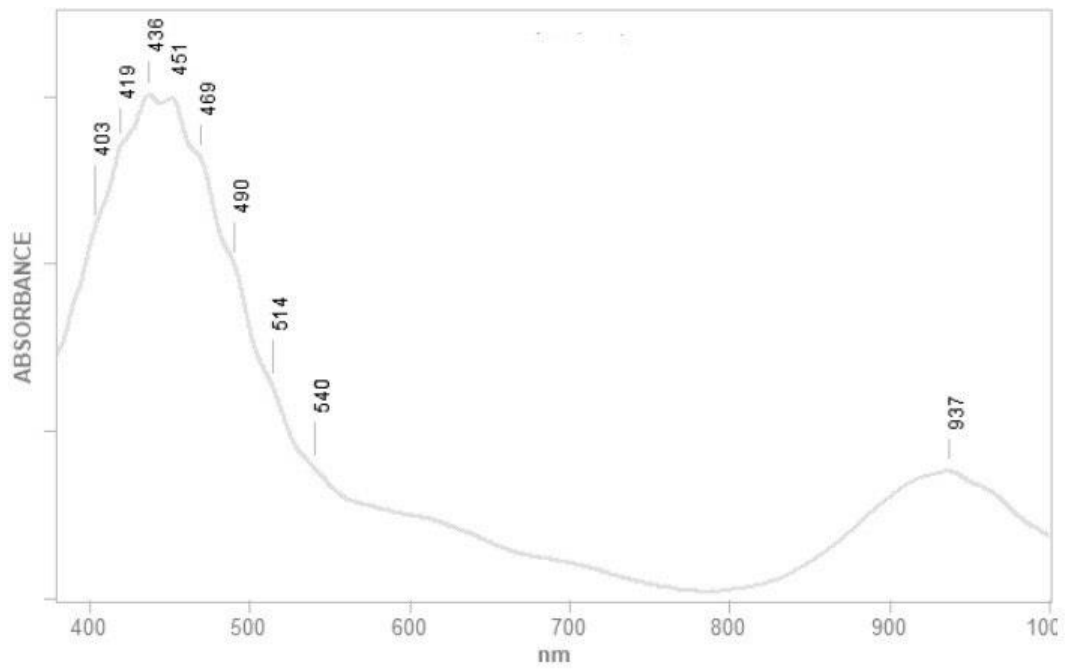
Куб

7. На рисунке приведен спектр пропускания одного из природных камней X. Определите окраску образца.



зеленый

8. На рисунке ниже представлен спектр **поглощения** бесцветного минерала X после его обработки гамма-лучами. Определите окраску минерала.



желтый или оранжевый

9. Чем может быть вызвана окраска образца, возникшая после облучения?

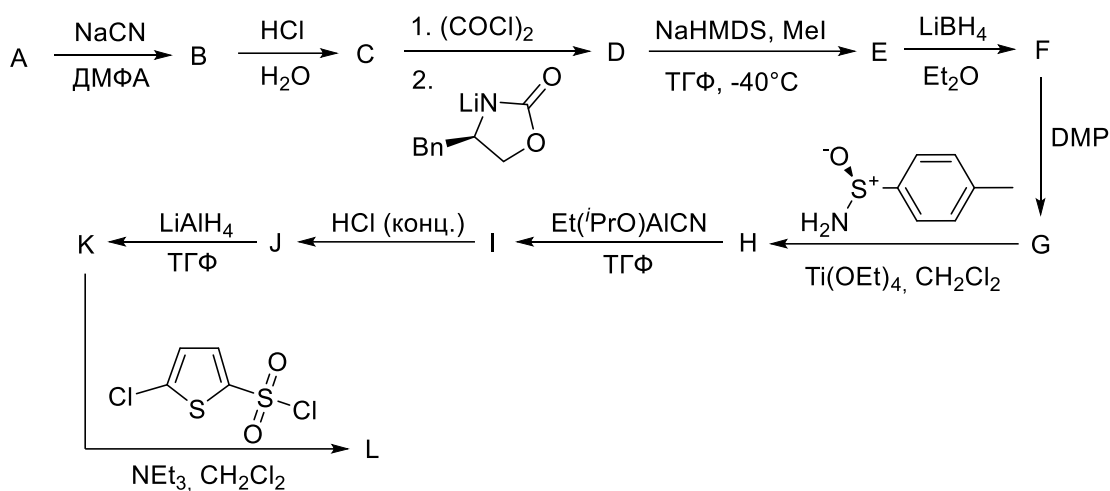
Окраска вызвана дефектами, возникающими при облучении

## Задача 2. Органический синтез (10 баллов)

Автор – Л.В.Ромашов

Вопрос	А	Б	В	Г	Д	Е	Сумма
Очки	18	3	4	2	18	5	<b>50</b>

1. Создание асимметрических центров является важнейшей задачей в синтезе биологически-активных соединений. Одним из наиболее эффективных методов создания асимметрических центров является использование хиральных вспомогательных групп. Ниже приведен асимметрический синтез соединения **L**, являющегося потенциальным лекарством от болезни Альцгеймера (после каждой стадии подразумевается водная обработка реакционной смеси):



*DMFA* = *N,N*-диметилформамид, *ТГФ* = тетрагидрофуран, *NaHMDS* = гексаметилдисилазид натрия, *DMP* = периодинан Десса-Мартина

### Спектральные данные:

В масс-спектре вещества **A** наблюдается молекулярный ион с  $m/z = 223,931$ .

$^1\text{H}$  ЯМР спектр вещества **C** (м.д.): 11.0 (уш. синглет, 1H), 2.30 (триплет, 2H), 2.08 (триплет кватетов, 2H).

$^{13}\text{C}$  ЯМР спектр вещества **C** с подавлением спин-спинового взаимодействия  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  (м.д.): 178.4, 126.5 (кватет,  $KCCB = 232$  Гц), 35.3 (кватет,  $KCCB = 32$  Гц), 17.9.

В масс-спектре вещества **C** наблюдается молекулярный ион с  $m/z = 142.024$ .

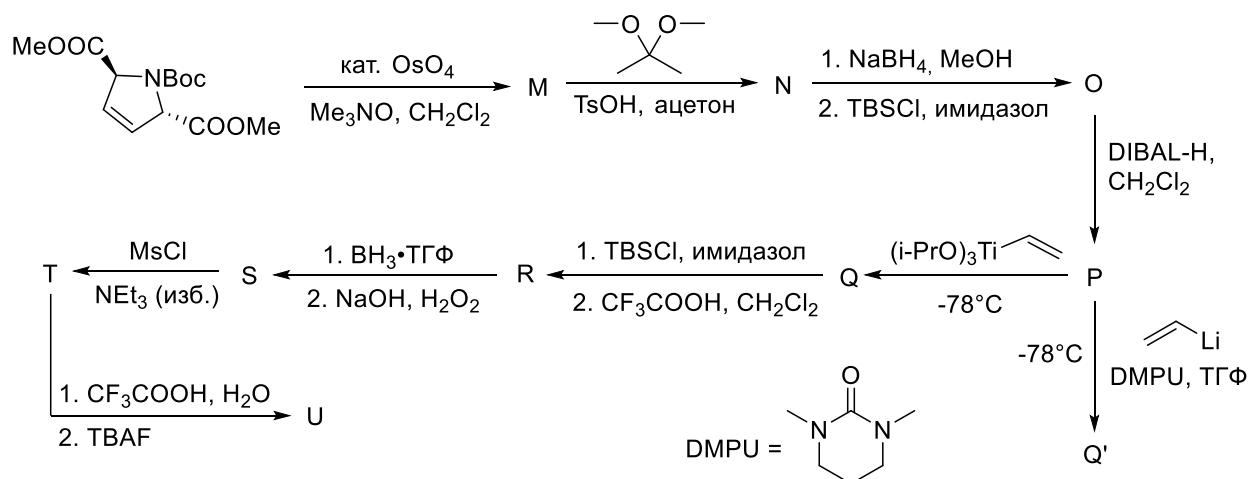
**А.** Приведите структурные формулы соединений **A-L** (12 баллов). Для веществ **E, H, I** укажите стереохимию асимметрических центров с использованием клиновидных проекций (6 баллов).

**Б.** Проведите отнесение сигналов в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре вещества **C**, изобразив его структурную формулу и подписав химический сдвиг рядом с каждой группой протонов (3 балла).

**В.** Проведите отнесение сигналов в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектре вещества **С**, изобразив его структурную формулу и подписав химический сдвиг рядом с каждым углеродом (2 балла). Почему в  $^{13}\text{C}$  ЯМР спектре вещества **С** наблюдается спин-спиновое взаимодействие, несмотря на подавление взаимодействия с протонами (2 балла)?

**Г.** Замещенным аналогом какого природного соединения является вещество **Ж**? Приведите его тривиальное название (2 балла).

2. Иногда хиральные вещества получают в виде рацемической смеси, однако относительная конфигурация стереоцентров должна быть жестко задана. Для этой цели используют диастереоселективные реакции. Ниже приведен диастереоселективный синтез ингибитора  $\alpha$ -глюкозидазы **U**:



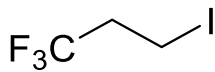
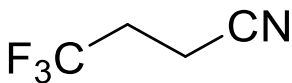
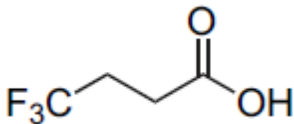
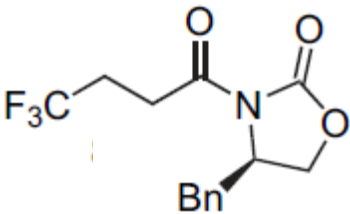
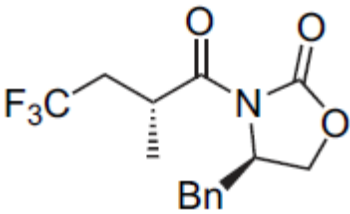

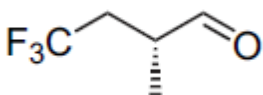
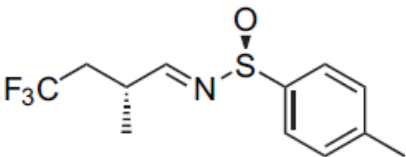
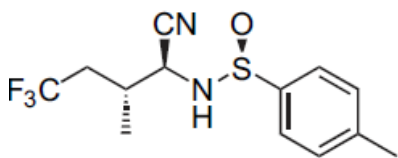
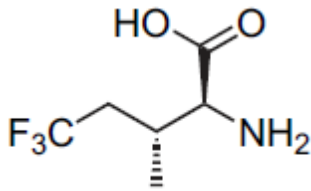
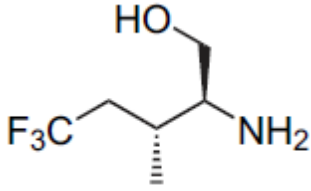
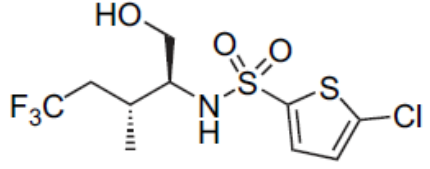
*TBS* = трет-бутилдиметилсилил, *DIBAL-H* = диизобутилалюминийгидрид, *Ms* = метансульфонил, *TBAF* = фторид тетрабутиламмония

**Д.** Приведите структурные формулы веществ **М-U**, указывая конфигурацию стереоцентров с помощью клиновидных проекций (18 баллов).

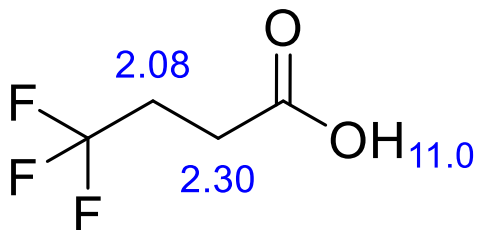
**Е.** Приведите структуру вещества **Q'** (с указанием конфигурации стереоцентров), селективно образующегося при замене титанового реагента на литиевый (3 балла). Какую роль выполняет DMPU (2 балла)?

**Бланк ответов**

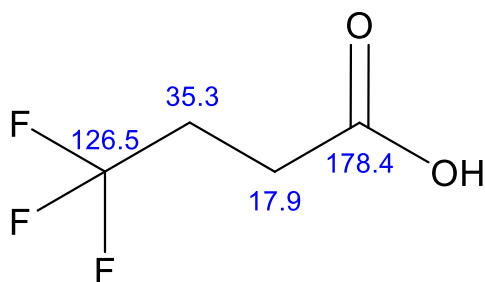
**А.** Структурные формулы веществ **A-L**. Для веществ **E, H, I** укажите стереохимию.

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

**Б.** Изобразите структурную формулу **C** и проведите отнесение сигналов в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР (11.0, 2.30, 2.08 м.д.).



В. Изобразите структурную формулу **C** и проведите отнесение сигналов в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР (178.4, 126.5, 35.3, 17.9. м.д.).



Почему наблюдается ССВ в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР?

Ядра  $^{19}\text{F}$  магнитно-активны (спин  $1/2$ ), поэтому так же, как и протоны могут участвовать в спин-спиновом взаимодействии. Поскольку резонансное поглощение фтора находится в другой области частот, развязка от протонов не сказывается на расщеплении  $^{13}\text{C}$ - $^{19}\text{F}$ .

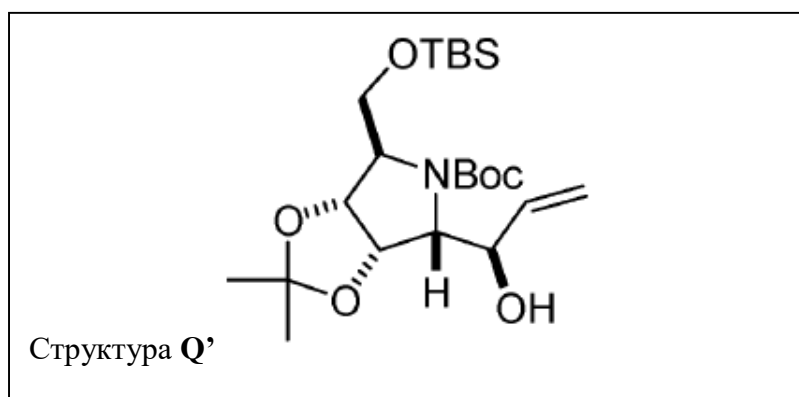
Г. Тривиальное название природного аналога **J**: *изолейцин*

Д. Структурные формулы веществ **M-U**, с указанием стереохимии:

M	N	O
P	Q	R
S	T	U



Е.



Роль DMPU: Координация по атому лития для предотвращения возможности хелатирования.

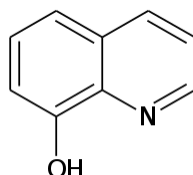
### Задача 3. Определение рутения (8 баллов)

Авторы – А.С.Дубенский, В.Н.Никитина

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего:
Очки	5	15	20	15	5	20	20	100

А. К 60 мл водного раствора трихлорида рутения приливают 3 мл 2%-го раствора 8-Ох, рН доводят до значения 4-6.5 при помощи буферного раствора. Полученную смесь нагревают в течение 30 мин при 85°C для образования комплекса. После охлаждения до комнатной температуры комплекс экстрагируют хлороформом. Полученный экстракт фотометрируют при длине волны 430 нм.

1. Приведите структурную формулу 8-гидроксихинолина.



2. Для установления состава комплекса Ru(III) – 8-Ох была проанализирована серия растворов с общей суммарной концентрацией  $C_{Ru} + C_{8-Ox} = 7.92 \cdot 10^{-6}$  моль/л. На основании полученных данных из таблицы определите состав образовавшегося комплекса и рассчитайте коэффициент молярного поглощения ( $\epsilon$ ).

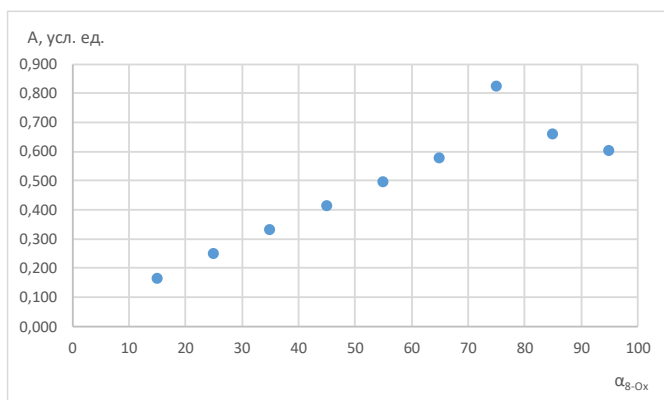
$C_{Ru} \cdot 10^6$ , моль/л	A ( $\lambda = 430$ нм, $l = 10$ см)
0.40	0.601
1.19	0.658
1.98	0.823
2.77	0.576
3.56	0.494
4.36	0.412
5.15	0.329
5.94	0.247
6.73	0.165

Согласно приведенным данным, состав комплекса определяли методом изомолярных серий (готовили и анализировали растворы с переменными концентрациями металла и лиганда, при этом их суммарная концентрация в растворе остается одной и той же).

Рассчитаем мольную долю лиганда на основании приведенных данных.

$C_{Ru} \cdot 10^6$ , моль/л	$C_{8-Оx} \cdot 10^6$ , моль/л	$\alpha_{8-Оx}$	A ( $\lambda = 430$ нм, $l = 10$ см)
0.40	7.52	95	0.601
1.19	6.73	85	0.658
1.98	5.94	75	0.823
2.77	5.15	65	0.576
3.56	4.36	55	0.494
4.36	3.56	45	0.412
5.15	2.77	35	0.329
5.94	1.98	25	0.247
6.73	1.19	15	0.165

Максимальная оптическая плотность наблюдается при  $\alpha_{8-Оx}$ :  $\alpha_{Ru} = 75 : 25$ , то есть, состав комплекса 8-Оx:Ru = 3:1. Можно также построить график для наглядности.



Рассчитаем коэффициент молярного поглощения ( $\epsilon$ ):

$$\epsilon = A / (l \cdot C_{Ru}) = 0.823 / (10 \cdot 1.98 \cdot 10^{-6}) = 4.16 \cdot 10^4 \text{ л/(моль} \cdot \text{см)}$$

3. Комплекс рутения экстрагировали из 60 мл водного раствора хлороформом общим объемом 25 мл. Рассчитайте коэффициент распределения и степень извлечения (%) рутения, при условии, что в водной фазе его исходная концентрация равна 90 мкг/мл, а концентрация после экстракции – 0.22 мкг/мл. За сколько последовательных экстракций можно перевести рутений из водной фазы в слой хлороформа порциями по 1 мл при такой степени извлечения?

Коэффициент распределения:

$$D = C_{Ru(org)} / C_{Ru(water)} = (90 - 0.22) / 25 / (0.22/60) = 979$$

Степень извлечения:

$$R = 100D / (D + V_{water} / V_{org}) = 100 \cdot 979 / (979 + 60/25) = 99.76\%$$

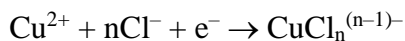
Расчет числа экстракций:

$$R \text{ (в долях от 1)} = [1 - 1 / (D \cdot V_{org} / V_{water} + 1)^n], \text{ где } n \text{ – число экстракций.}$$

Решая данное уравнение относительно n находим:  $n = 2.11$ , т.е. необходимо 3 экстракции.

Б. Ru(IV) определяли методом окислительно-восстановительного титрования. Точку эквивалентности регистрировали потенциометрически относительно каломельного электрода. Титрант генерировали электрохимически из раствора 0.04 М CuSO<sub>4</sub> в 0.25 М HCl.

4. Запишите уравнение генерации титранта на Pt электроде.



$$n = 2, 3$$

5. В этом процессе Pt электрод является

анодом

катодом

В одном опыте на титрование 20.00 мл 1.720 мМ раствора [RuCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> потребовалось проводить генерацию титранта при токе 9.685 мА в течение 5 мин 43 с.

6. Определите, до какой степени окисления восстанавливается рутений (IV). Подтвердите ответ расчетом.

$$v(\text{Ru(IV)}) = 0.02 \cdot 1.72 / 1000 = 34.4 \text{ мкМ}$$

$$Q = I \cdot t = 3.32 \text{ Кл}$$

$$n = Q / v(\text{Ru(IV)}) / F = 1$$

Ru(III)

7. Рассчитайте скачок титрования в указанной системе (общая концентрация рутения – 1.720 мМ, общая концентрация меди – 0.04 М, концентрация несвязанного с рутением хлорида – 0.25 М), приняв его как разность между потенциалами в системе при степенях оттитрованности 99% и 101%.

$$E_{101\%} = E^0_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+} + 0.059 \cdot \lg([\text{Cu}^{2+}]/[\text{Cu}^+]) = 0.653 \text{ В}$$

$$C(\text{Cu}^+) = 1.72 \cdot 10^{-3} \cdot 0.01 = 1.72 \cdot 10^{-5} \text{ М}$$

$$[\text{Cu}^+] = C(\text{Cu}^+) / (1 + \beta_1 \cdot [\text{Cl}^-] + \beta_2 \cdot [\text{Cl}^-]^2 + \beta_3 \cdot [\text{Cl}^-]^3) = 1.77 \cdot 10^{-10} \text{ М}$$

$$[\text{Cu}^{2+}] = C(\text{Cu}^{2+}) = 0.04 \text{ М}$$

$$E_{99\%} = E^0_{\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{3+}} + 0.059 \cdot \lg([\text{Ru}^{4+}]/[\text{Ru}^{3+}]) = E^0_{\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{3+}} + 0.059 \cdot \lg(0.01/0.99) + 0.059 \cdot \lg(\beta_6([\text{RuCl}_6]^{3-}) / \beta_6([\text{RuCl}_6]^{2-})) = 0.955 \text{ В}$$

$$dE = 302 \text{ мВ}$$

Учтите, что восстановленная форма рутения в данной системе также является хлоридным комплексом –  $[\text{RuCl}_6]^{n-}$ . Гидролизом и образованием хлоридных комплексов меди (II) при расчетах пренебрегите.

Стандартные потенциалы редокс-пар, константы устойчивости комплексов и произведение растворимости  $\text{CuCl}$  приведены ниже.

$$E^0(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+) = 0.16 \text{ В},$$

$$K_s(\text{CuCl}) = 1.2 \cdot 10^{-6},$$

$$\beta_1([\text{CuCl}]) = 7.4 \cdot 10^4,$$

$$\beta_2([\text{CuCl}_2]^-) = 3 \cdot 10^5,$$

$$\beta_3([\text{CuCl}_3]^{2-}) = 5 \cdot 10^6,$$

$$E^0(\text{Ru}^{4+}/\text{Ru}^{n+}) = 0.86 \text{ В},$$

$$\lg \beta_6([\text{RuCl}_6]^{2-}) = 18.7,$$

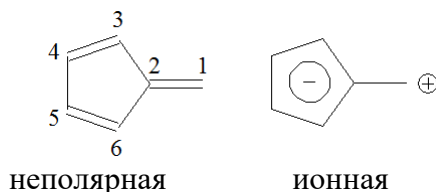
$$\lg \beta_6([\text{RuCl}_6]^{n-}) = 22.3.$$

### Задача 4. Фульвен (6 баллов)

Автор – А.С.Белов

<b>Вопрос</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>Всего:</b>
Очки	4	4	3	11

Фульвен (лат. *fulvus* – рыжий) – углеводород, примечательный поглощением света в видимой области спектра ( $\lambda_{\max} = 370$  нм), что нехарактерно для настолько малых органических молекул, а также наличием заметного дипольного момента. Последнее обстоятельство может быть объяснено наличием двух резонансных структур фульвена: неполярной и ионной.



1. В таблице ниже приведены энергии орбиталей фульвена и коэффициенты в разложении молекулярных орбиталей по атомным (см. нумерацию атомов выше). Рассчитайте недостающие коэффициенты.

$\epsilon$	$C_1$	$C_2$	$C_3$	$C_4$	$C_5$	$C_6$
$\alpha+2.11491\beta$	0.247276	0.522966	0.429374	0.385121	0.385121	0.429374
$\alpha+\beta$	0.5	0.5	0	-0.5	-0.5	0
$\alpha+0.618034\beta$	0	0	-0.601501	-0.371748	0.371748	0.601501
$\alpha-0.254102\beta$	<b>XXX</b>	<b>XXX</b>	-0.350542	0.279516	0.279516	-0.350542
$\alpha-1.61803\beta$	0	0	0.371748	-0.601501	0.601501	-0.371748
$\alpha-1.86081\beta$	0.356568	-0.663504	<b>XXX</b>	-0.153468	-0.153468	<b>XXX</b>

недостающий  $C_1$ : **0.7495**      недостающий  $C_2$ : **-0.1904**

недостающий  $C_3$ : **0.4390**      недостающий  $C_6$ : **0.4390**      (по 1 баллу за число)

2. Допустим, что волновая функция фульвена представима в виде линейной комбинации волновых функций двух его резонансных форм:  $\Psi = C_{\text{нп}}\Psi_{\text{нп}} + C_{\text{ион}}\Psi_{\text{ион}}$ . Рассчитайте модули коэффициентов  $C_{\text{нп}}$  и  $C_{\text{ион}}$  основываясь на рассчитанных вами по методу Хюккеля зарядах, которые локализованы на метиленовом остатке и на пятичленном кольце.

$|C_{\text{нп}}|$ : **0.7888**       $|C_{\text{ион}}|$ : **0.6146**      (по 2 балла за число)

3. Рассчитайте  $\Delta_r H^\circ$  реакции изомеризации фульвена в бензол. Считайте, что а) при поглощении фульвеном света с длиной волны 370 нм электрон переходит с высшей занятой на низшую свободную орбиталь б) тепловой эффект реакции изомеризации обусловлен только изменением энергии  $\pi$ -системы в) величины  $\alpha$  и  $\beta$  одинаковы для бензола и фульвена.

$\Delta_r H^\circ = -198.0$  кДж/моль      (3 балла за ответ)

Примечание: во всей задаче ответы считаются правильными при ошибке не более 3%.

Справочная информация

$$h = 2\pi\hbar = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$$

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

### Задача 5. Электрохимия (7 баллов)

Автор – М.И.Козлов

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего:
Очки	1	2	6	1	1	2	7	20

1. В настоящее время широко используется хингидронный электрод. В этом электроде в качестве окисленной формы выступает хинон (Q), а в качестве восстановленной – гидрохинон (QH<sub>2</sub>). Запишите уравнение реакции, протекающей в системе, состоящей из хингидронного и стандартного водородного электродов.



2. Для реакции окисления гидрохинона перекисью водорода стандартное изменение энергии Гиббса составляет  $\Delta G^\circ = -220.65$  кДж/моль при комнатной температуре. Запишите уравнение соответствующей реакции и рассчитайте стандартное значение ЭДС, возникающей в данной цепи.



$$\varepsilon^\circ = -\Delta G^\circ / 2F = 1.143 \text{ В} \quad (1 \text{ балл})$$

3. Пользуясь данными, приведёнными в таблице, рассчитайте стандартный потенциал хингидронного электрода.

$$\begin{aligned} \varepsilon^\circ &= 1.143 \text{ В} = E^\circ(H_2O_2/H_2O) - E^\circ(Q/QH_2) \\ H_2O_2 + H_2 &= 2H_2O \\ \Delta G^\circ &= (2 \cdot (-285.84) - (-187.36)) \cdot 1000 - 298 \cdot (2 \cdot 69.96 - 105.86 - 130.52) = 355.57 \text{ кДж/моль} \\ E^\circ(H_2O_2/H_2O) &= -\Delta G^\circ / 2F = 1.842 \text{ В} \\ E^\circ(Q/QH_2) &= E^\circ(H_2O_2/H_2O) - \varepsilon^\circ = 0,699 \text{ В} \end{aligned} \quad (6 \text{ баллов})$$

4. Одно из преимуществ хингидронного электрода состоит в том, что его окислительно-восстановительный потенциал можно варьировать, вводя различные заместители в бензольное

кольцо. Например, если вместо хинона использовать нитропроизводные ( $QNO_2/QH_2NO_2$ ), стандартный потенциал станет равен 0.744 В; а в случае тиопроизводных ( $QSM_e/QH_2SM_e$ ) потенциал равен 0.605В. Объясните, почему заместители влияют таким образом?

Введение акцепторов электронной плотности повышает окислительную способность, а донорных – наоборот понижает. (1 балл)

5. Какую максимальную работу можно извлечь в цепи, работа которой основана на реакции между  $QNO_2$  и  $QH_2SM_e$ ?

$$W = 2 * F * (0.744 - 0.605) = 26.82 \text{ кДж/моль} \quad (1 \text{ балл})$$

Хинон-гидрохинонная пара встречается в дыхательных системах. В данный момент ученые работают над созданием искусственных аналогов. В одном из подобных элементов используется сочетание хингидронного электрода и кобальтово-медных оксидных катализаторов. В каталитической части элемента гидрохинон окисляется кислородом воздуха до хинона, затем хинон переносится во вторую часть топливного элемента. Там хингидронный элемент выступает в роли катода, а в качестве анода служит водородный электрод.

6. Запишите уравнения полуреакций, протекающих при работе этого элемента, и суммарное уравнение.



В одном из экспериментов тестировали работу элемента в следующем режиме. Через элемент при температуре 40 °С и атмосферном давлении пропускали поток воздуха (считайте, что в воздухе 21% кислорода и 78% азота) со скоростью 60 мл/мин, а также поток водорода со скоростью 20 мл/мин (температура и давление те же).

7. Рассчитайте стандартную ЭДС, которая возникала в топливном элементе в ходе эксперимента, максимальную мощность, вырабатываемую элементом при этих условиях, и КПД.



$$\Delta G^\circ = -285840 - 313 \cdot (69.96 - 130.52 - 0.5 \cdot 205.03) = -234.80 \text{ кДж/моль}$$

$$\varepsilon^\circ = -\Delta G^\circ / 2F = 1.217 \text{ В} \quad (3 \text{ балла})$$

$$v(\text{H}_2) = 20/1000/1000 \cdot 101325/8.314/313 = 0.78 \text{ ммоль/мин}$$

$$v(\text{O}_2) = 60/1000/1000 \cdot 101325 \cdot 0.21/8.314/313 = 0.49 \text{ ммоль/мин}$$

$$v(\text{H}_2\text{O}) = v(\text{H}_2) = 0.78 \text{ ммоль/мин}$$

$$P = -\Delta G^\circ \cdot v(\text{H}_2\text{O}) = 183.1 \text{ Дж/мин} = 3.1 \text{ Вт} \quad (3 \text{ балла})$$

$$\text{КПД} = \Delta G^\circ / \Delta H^\circ \cdot 100\% = 82\% \quad (1 \text{ балл})$$

**Термодинамические данные.**

	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>
$\Delta_f H^\circ$ , кДж/моль	-187.36	-285.84	0	0
$S^\circ$ , Дж/моль/К	105.86	69.96	130.52	205.03

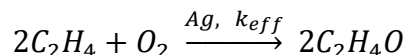
### Задача 6. Кинетика и катализ (8 баллов)

Автор – С.В.Кузин

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Очки	1	2	2	2	2.5	3	1	13.5

Указание: используйте закон действующих масс, записанный через концентрации.

Промышленно важный процесс получения окиси этилена из  $C_2H_4$  и кислорода проводят при температуре 298 °С на серебряном катализаторе.



1. Запишите уравнения элементного баланса для этой реакции и выразите парциальное давление продукта через начальное и текущее парциальное давление кислорода.

$$C: p_0(C_2H_4) - p(C_2H_4) = p(C_2H_4O)$$

$$H: p_0(C_2H_4) - p(C_2H_4) = p(C_2H_4O)$$

$$O: 2p_0(O_2) - 2p(O_2) = p(C_2H_4O)$$

$$p(C_2H_4O) = 2p_0(O_2) - 2p(O_2)$$

Каждая строчка по **0.25 балла**, всего **1 балл**

Был приготовлен катализатор – сферические частицы Ag среднего диаметра 40 нм. Каждая частица в среднем содержит 192 активных центра. В условиях данной задачи порядок по этилену первый, по кислороду – нулевой. Все реакторы имеют одинаковый объём (80 мл) и постоянную загрузку катализатора (1.5 г Ag).

Сперва реакция была изучена в закрытом реакторе. Использовали смесь аргона (90 об. %), этилена и кислорода в соотношении 1:1 при общем давлении 2.0 МПа. Через 10 минут в реакторе стало на 0.3 ммоль вещества меньше.

2. Рассчитайте  $k_{eff}$  с указанием единиц измерения.

$$\Delta v_{общ} = \Delta v_{O_2} = \frac{1}{2} \Delta v_{C_2H_4} = 3 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$v_{C_2H_4,0} = \frac{pV}{RT} \cdot 0.1 \cdot \frac{1}{2} = 1.69 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = -2k_{eff}[C_2H_4] \Rightarrow k_{eff} = \frac{1}{2\tau} \ln \frac{v_{C_2H_4,0}}{v_{C_2H_4,0} - 2\Delta v_{общ}} = 0.022 \text{ мин}^{-1}$$

$$k_{eff} = 0.022 \text{ мин}^{-1} \text{ (2 балла за константу и размерность)}$$

3. Рассчитайте начальный TOF катализатора с указанием единиц измерения.

$$TOF = \frac{r_{уд}}{[a.ц.]} = \frac{2k_{eff}[C_2H_4]_0 V_{реак}}{192 \cdot m / (\frac{1}{6} \pi d^3 \rho) / N_A} = 54.7 \text{ мин}^{-1}$$

TOF = 54.7 мин<sup>-1</sup> (2 балла за число и единицы измерения)

Реакция была изучена в проточном режиме в реакторе идеального смешения с двумя входами: через один с объёмной скоростью  $U_1$  поступает этилен-аргоновая смесь с массовым содержанием  $C_2H_4$  4.0%, а через другой – чистый кислород ( $U_2$ ). В стационарном режиме давление в потоках и в реакторе составило 2.0 МПа. Температура потоков одинакова.

4. Вычислите соотношение объёмных потоков  $U_1$  и  $U_2$ , при котором этилен и кислород поступают в реактор в стехиометрическом количестве.

Пусть  $w_1$  и  $w_2$  – потоки соответственно этилена и кислорода в моль/с. Тогда

$$\frac{w_1}{w_2} = \frac{U_1[C_2H_4]_0}{U_2[O_2]_0} = \frac{U_1 \cdot x(C_2H_4) \cdot p/RT}{U_2 \cdot p/RT} = \frac{U_1}{U_2} \cdot 0.0056 = 2 \Rightarrow \frac{U_1}{U_2} = \frac{2}{0.0056} = 35.6$$

$U_1/U_2 = 35.6$  (2 балла)

5. Запишите выражения для скорости изменения концентрации всех участников реакции в проточном режиме и выразите из них глубину протекания реакции.

$$\frac{d[C_2H_4]}{dt} = \frac{U_1}{V} [C_2H_4]_0 - \frac{U_1 + U_2}{V} [C_2H_4] - 2k_{eff} [C_2H_4]$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{U_1}{V} [O_2]_0 - \frac{U_1 + U_2}{V} [O_2] - k_{eff} [C_2H_4]$$

$$\frac{d[C_2H_4O]}{dt} = 2k_{eff} [C_2H_4] - \frac{U_1 + U_2}{V} [C_2H_4O]$$

$$\frac{[C_2H_4O]_{ст}}{[C_2H_4]_0} = \frac{2k_{eff} U_1 V}{(U_1 + U_2)(U_1 + U_2 + 2k_{eff} V)}$$

По 0.5 балла за макрокинетические уравнения и 1 балл за конверсию, всего 2.5 балла

6. При фиксированном потоке кислорода 0.14 мл/с и при варьировании потока этилена максимальная достижимая конверсия этилена составляет 8.727%. Вычислите по этим данным соотношение объёмных потоков на входе, обеспечивающее эту оптимальную конверсию.

$$U_2 = 0.14 \text{ мл/с} = 8.4 \text{ мл/мин}$$

$[C_2H_4O]/[C_2H_4]_0 = 0.08727$ . При подстановке выражения из пункта 5 получаем квадратное уравнение относительно  $U_1$  ( $\chi$  – конверсия):

$$\chi U_1^2 + [\chi(2U_2 + 2k_{eff}V) - 2k_{eff}V]U_1 + \chi(U_2^2 + 2k_{eff}VU_2) = 0.$$

Из-за ошибок округления получаем 2 корня: 10.5 мл/мин и 9.6 мл/мин. Принимается любой из корней или их среднее.

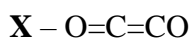
Есть другой способ решить этот пункт. Поскольку максимум конверсии единственный, квадратное уравнение, составленное ранее, должно иметь ровно одно решение. Это может быть, только когда это решение есть вершина параболы. Таким образом,

$$U_{1,opt} = \frac{k_{eff}V}{\chi} - k_{eff}V - U_2 = 10.0 \text{ мл/мин}$$

Наконец, можно явным образом дифференцировать соотношение из п. 5 по  $U_1$ .

$U_1/U_2 = 1.14$ , или  $1.19$ , или  $1.25$  (в зависимости от способа расчёта) (**3 балла**)

7. При повышенной температуре катализируется конкурирующий процесс с образованием газа **X**. Изобразите структурную формулу **X**, если известно, что массовая доля углерода в нём лежит в интервале от 27 до 30%.



### Задача 7. Химия полимеров (8 баллов)

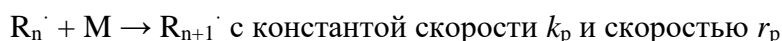
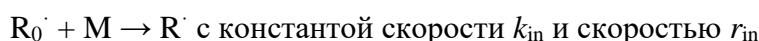
Автор – Е.А.Карпушкин

Вопрос	1	2	3.1	3.2	3.3	Всего
Очки	7	4	9	6	4	<b>30</b>

Радикальная полимеризация метилметакрилата инициирована  $\alpha, \alpha'$ -азобисизобутиронитрилом при  $80^\circ\text{C}$ .

- Изобразите схемы химических реакций, запишите соответствующие кинетические уравнения и выведите выражение для скорости полимеризации (расходования мономера), которые могут объяснить отклонение наблюдаемого порядка скорости полимеризации по инициатору от  $1/2$ .

Рассмотрим классическую схему радикальной полимеризации, включающую инициирование, рост цепи и обрыв цепи.



Для этой схемы скорость полимеризации (расходования мономера) выражается как

$$-\frac{d[M]}{dt} = r_{in} + r_p \approx r_p = k_p[M][R^\cdot]$$

(условие  $r_{in} + r_p \approx r_p$  выполняется, так как образование высокомолекулярного продукта предполагает, что количество молекул мономера, реагирующих на стадии инициирования, много меньше, чем количество мономерных молекул, реагирующих на стадии роста цепи).

Тогда, в стационарных условиях

$$\frac{d[R^\cdot]}{dt} = 0 = r_{in} - r_t \rightarrow r_{in} = 2k_t[R^\cdot]^2 \rightarrow [R^\cdot] = \sqrt{\frac{r_{in}}{2k_t}}$$

и

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p[M] \sqrt{\frac{r_{in}}{2k_t}}$$

Так как стадия распада инициатора обычно много медленнее, чем стадия инициирования ( $r_{in} \gg r_d$ ), можно считать стадию распада инициатора скоростьюлимитирующей стадией, и тогда

$$r_{in} \approx 2k_d[I].$$

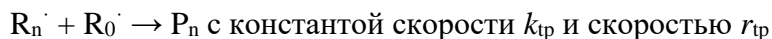
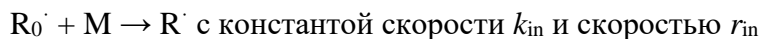
Поэтому

$$\frac{d[M]}{dt} = k_p[M] \sqrt{\frac{2k_d[I]}{2k_t}} = k_p \sqrt{\frac{k_d}{k_t}} [M][I]^{0.5},$$

что дает обычный порядок  $1/2$  скорости полимеризации по инициатору.

Отсюда понятно, что для изменения порядка скорости полимеризации по инициатору нужно соответствующим образом изменить схемы стадии инициирования или обрыва цепи.

Например, можно рассмотреть возможность обрыва растущих макрорадикалов на первичных иницирующих радикалах. Такая ситуация возможна, например, если первичные радикалы образуются в слишком большом количестве и не могут полностью прореагировать с молекулами мономера (при очень низкой концентрации последнего) на стадии иницирования. Если обрыв цепи происходит исключительно на первичных радикалах, мы рассмотрим следующие реакции:



Тогда вывод кинетического уравнения несколько изменится:

$$\frac{d[R \cdot]}{dt} = 0 = r_{in} - r_{tp} \rightarrow k_{in}[M][R_0 \cdot] = k_{tp}[R \cdot][R_0 \cdot] \rightarrow [R \cdot] = \frac{k_{in}[M]}{k_{tp}}$$

и

$$-\frac{d[M]}{dt} = k_p \frac{k_{in}}{k_{tp}} [M]^2$$

то есть мы получаем порядок скорости полимеризации по мономеру 2 и по инициатору 0.

(В реальности, если реализуется также обычный квадратичный обрыв цепи, порядки реакции будут промежуточными между рассмотренными идеальными случаями)

Другими возможными решениями могут быть обрыв макрорадикалов на присутствующих в системе радикалах, неактивных в иницировании полимеризации (например, TEMPO, как в следующем задании), либо распад инициатора на два радикала, лишь один из которых способен начинать полимеризацию, но оба способны обрывать растущие цепи.

2. Определите константу скорости  $k_t$  обрыва цепи на радикале TEMPO, если полимеризация 10 г стирола (плотность 0.89 г/см<sup>3</sup>) была проведена в присутствии  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $\alpha, \alpha'$ -азобисизобутиронитрила и  $1.3 \cdot 10^{-5}$  моль/л TEMPO (2,2,6,6-тетраметилпиперидин-*N*-оксид). Степень полимеризации полученного продукта  $P_n = 26$ , константа скорости роста цепи  $k_p = 311$  л/(моль·с).

Рассмотрим кинетическую схему радикальной полимеризации и учтем, что среднечисловая степень полимеризации продукта равна отношению скоростей роста и обрыва цепи (в общем случае рассматривается сумма скоростей всех процессов, приводящих к обрыву). Кроме того, учтем, что концентрация TEMPO на несколько порядков превышает стационарную концентрацию макрорадикалов, и можно пренебречь скоростью квадратичного обрыва макрорадикалов. Тогда

$$DP = \frac{\bar{r}_p}{r_t} = \frac{k_p [R \cdot] [M]}{k_t [TEMPO] [R \cdot]} = \frac{k_p [M]}{k_t [TEMPO]}$$

Концентрацию мономера рассчитываем из плотности:

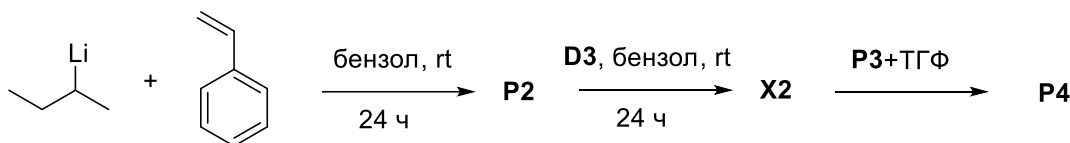
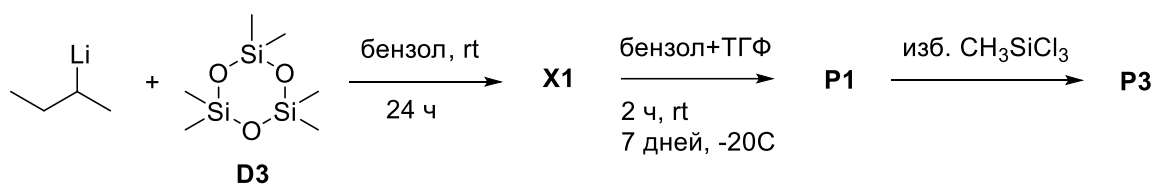
$$([M] = 10 \text{ г} / 104.15 \text{ г/моль} / (10 \text{ г} / 0.89 \text{ г/см}^3 / 1000 \text{ см}^3/\text{л}) = 8.55 \text{ моль/л.}$$

Прочие данные для подстановки в уравнение приведены непосредственно в условии:

$$26 = \frac{311 \cdot 8.55}{k_t \cdot 1.3 \cdot 10^{-5}} \rightarrow k_t = 7.9 \cdot 10^6 \text{ л/(моль} \cdot \text{с)}$$

Видно, что константа скорости реакции между двумя радикалами много больше, чем константа скорости роста цепи (реакция радикала с нейтральной молекулой), что согласуется со здравым смыслом.

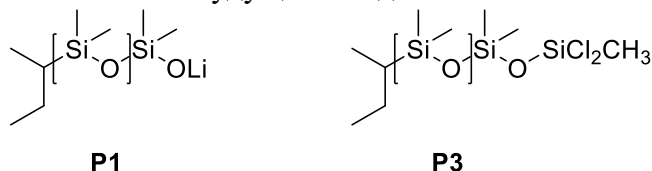
Полимерный продукт **P4** был синтезирован по следующей схеме:



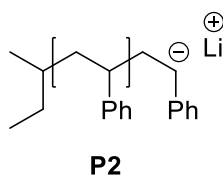
При ответах на вопросы ниже учтите, что соединение **D3** крайне медленно вступает в описанные реакции в среде чистого бензола и сравнительно быстро – в смеси бензола с ТГФ.

3.1. Изобразите структуры полимерных продуктов **P1–P4**.

Продукт **P1** представляет собой живую цепь полидиметилсилоксана, содержащую остаток инициатора на одном из концов. После реакции с избытком трихлорметилсилана образуется однолучевая «заготовка» будущей звезды **P3**:

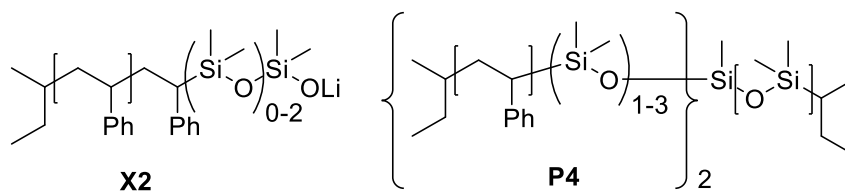


Продукт **P2** – живая цепь полистирола, содержащая остаток инициатора на одном из концов:

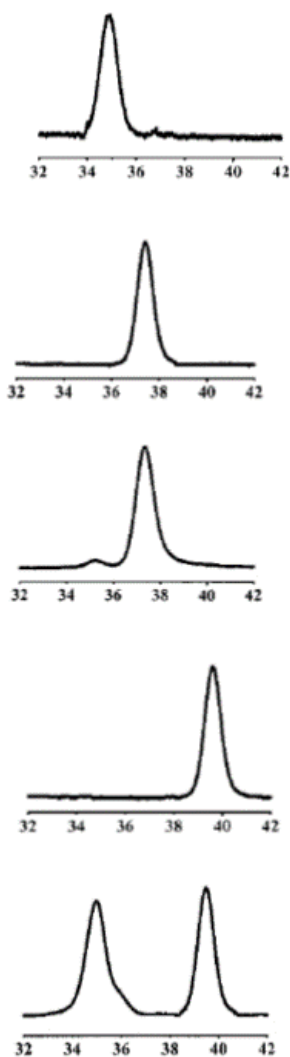


Взаимодействие **P2** с **D3** приводит к появлению на растущем конце цепи полистирола нескольких (1–3) звеньев диметилсилоксана. Последующая конденсация с «заготовкой» **P3**

дает трехлучевую звезду, два луча которой представляют собой цепи полистирола, а третий – полидиметилсилоксана:



3.2. Ниже приведены хроматограммы (зависимость дифференциального показателя преломления от удерживаемого объема). Поставьте в соответствие каждой хроматограмме один из продуктов **P1–P4** (при необходимости укажите, были ли эти продукты фракционированы перед регистрацией хроматограммы). Для хроматограмм, содержащих дополнительные пики помимо соответствующих целевых продуктов, объясните появление дополнительных пиков (приведите структуры соответствующих побочных продуктов).



Для удобства будем нумеровать хроматограммы 1–5 сверху вниз.

Проще всего установить соответствие хроматограмм продуктам из рассмотрения сравнительных молекулярных масс (точнее, гидродинамических объемов) макромолекул.



Исходя из схемы процесса, **P4** является самой крупной молекулой, **P1** и **P3** приблизительно одинаковы (т.к. отличаются на небольшой концевой фрагмент), а сравнить массы (размеры) **P1** и **P2** без дополнительных данных (например, о количестве мономеров, вступивших в полимеризацию) невозможно.

Хроматограммы 1 и 5 содержат сигнал самой крупной макромолекулы (т.е. сигнал с наименьшим удерживаемым объемом). Разумно предположить, что они соответствуют очищенному (фракционированному) и неочищенному продукту **P4**, соответственно.

Возможной примесью в продукте **P4** является либо избыток **P3**, либо избыток **X2** (гидродинамические свойства последнего должны быть практически идентичны **P2**). Таким образом, дополнительный пик на хроматограмме 5 может быть отнесен либо к **P3**, либо к **X2**. Последнее отнесение является более разумным, так как такой же сигнал обнаруживается на хроматограмме 4, и может быть отнесен к продукту **P2**. Такое отнесение видится практически единственным разумным вариантом, так как две оставшиеся хроматограммы (2 и 3) практически идентичны, и поэтому должны быть отнесены к продуктам **P1** и **P3** практически равной массы.

Сравнение хроматограмм 2 и 3 показывает, что на хроматограмме 3 присутствует примесь более высокомолекулярного продукта, который можно соотнести с двулучевой «заготовкой», содержащей два луча полидиметилсилоксана вместо одного в **P3**. Таким образом, хроматограмма 2 соответствует продукту **P1**, а хроматограмма 3 – неочищенному продукту **P3**.

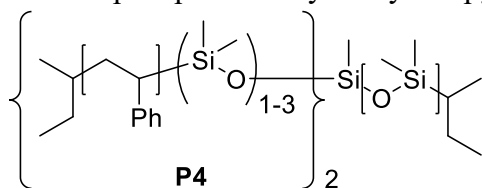
Окончательно, наиболее разумные отнесения таковы:

- 1 – P4 (фракционированный)
- 2 – P1
- 3 – P3 (нефракционированный)
- 4 – P2
- 5 – P4 (нефракционированный)

Являются ли продукты P1 и P2 фракционированными или их получение не сопровождается побочными реакциями, установить по данным задачи невозможно.

3.3. Для продукта **P4** перечислите сигналы в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре. Обозначьте каждый сигнал латинской буквой и укажите: а) положение соответствующего протона в структуре (допустимо использовать, не перерисовывая, структуру из вопроса 3.1), б) тип расщепления и в) относительную интегральную интенсивность (для сигналов, для которых это возможно).

Рассмотрим ранее полученную структуру **P4**:



Сигналы, которые должны теоретически проявляться в спектре данного соединения, можно разделить на три вида: сигналы повторяющихся звеньев, сигналы центрального фрагмента и сигналы концевых групп.

Начнем с сигнала центрального фрагмента,  $O_3SiCH_3$  группы. Это синглет, интегральную интенсивность которого примем за  $3H$  (относительно этого интеграла будем рассматривать остальные сигналы).

Сигналы концевых (*втор*-бутильных) групп будут представлять собой набор дублета ( $CHCH_3$ ), триплета ( $CH_2CH_3$ ), дублета квартетов ( $CHCH_2CH_3$ ) и триплета квартетов ( $CH_3CHCH_2$ ). Величины интегральной интенсивности сигналов будут зависеть от того, считать ли бутильные группы, соединенные со стирольным и диметилсилильным фрагментами, спектрально различимыми. Если ответ на этот вопрос положительный, то интенсивности сигналов от бутильной группы при атоме кремния (в порядке перечисления) будут равны  $3H$ ,  $3H$ ,  $2H$ ,  $1H$ , а от бутильной группы при атоме углерода –  $6H$ ,  $6H$ ,  $4H$ ,  $2H$  (так как полистирольных лучей два). Если разные типы концевых групп считать неразличимыми, то их интенсивности будут равны, соответственно,  $9H$ ,  $9H$ ,  $6H$ ,  $3H$  (принимаются в качестве правильного оба ответа при условии соответствующего указания сигналов в структуре).

Сигнал от повторяющихся фрагментов полидиметилсилоксанового луча будет синглетом с интенсивностью  $6xH$  ( $x$  – степень полимеризации луча **P3**)

Сигналы от полистирольных лучей будут включать в себя: сложный мультиплет ароматических протонов ( $2 \cdot 5yH$ , где  $y$  – степень полимеризации полистирольного луча, удвоение из-за того, что таких лучей два), а также сигналы от протонов основной цепи: квинтет с интенсивностью  $2yH$  ( $CH_2CHCH_2$ ) и дублет с интенсивностью  $2 \cdot 2yH$  ( $CHCH_2CH$ ). Константы расщепления будут одинаковыми из-за практически полной идентичности соседних групп (ионная полимеризация протекает практически региоспецифично). В качестве правильного ответа принимается также вариант «сложные мультиплеты» исходя из возможности конфигурационной изомерии несимметричных повторяющихся звеньев в цепи.

Кроме того, полистирольные лучи содержат небольшое количество диметилсилоксановых групп (из приведенной выше структуры интенсивность их синглетного сигнала будет составлять  $(1 \div 3) \cdot 2 \cdot 6H$ ). В силу близости химической природы окружения можно ожидать, что положение этих сигналов не будет сильно отличаться от сигналов полидиметилсилоксанового луча, и они будут практически накладываться друг на друга. При не слишком большой степени полимеризации  $x$  эту добавку нужно будет учитывать при расчете степени полимеризации из данных ЯМР.

### Задача 8. Ингибирование субстратом (6 баллов)

Автор – А.К.Гладилин

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Техн. баллы	6	3	6	2	4	2	2	25

1. Выведите выражение для начальной скорости ферментативной реакции  $v_0$ .

Решая систему уравнений:

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [SES]$$

$$K_s = [E][S]_0/[ES]$$

$$K_s' = [ES][S]_0/[SES]$$

относительно  $[ES]$  и подставляя в уравнение  $v_0 = k_{кат}[ES]$ ,

получаем:

$$v_0 = \frac{k_{кат}[E]_0[S]_0}{K_s + [S]_0 + [S]_0^2/K_s'}$$

2. Постройте схематически графики зависимости  $v_0$  от  $[E]_0$  и  $v_0$  от  $[S]_0$ .

$v_0$ от $[E]_0$	$v_0$ от $[S]_0$
прямая, стремящаяся в начало координат	кривая, проходящая через максимум

3. Проанализируйте полученное выражение для начальной скорости при высоких и низких концентрациях субстрата. Запишите выражения для этих условий и соответствующие упрощенные выражения для  $v_0$ .

<p>Низкая <math>[S]_0</math></p> <p><math>K_s' \gg [S]_0^2</math></p> $v_0 = \frac{k_{кат}[E]_0[S]_0}{K_s + [S]_0}$	<p>Высокая <math>[S]_0</math></p> <p><math>[S]_0 \gg K_s</math></p> $v_0 = \frac{k_{кат}[E]_0}{1 + [S]_0/K_s'}$
---	---

4. Совпадает ли какая-нибудь часть построенного графика зависимости  $v_0$  от  $[S]_0$  с таковой для двухстадийной схемы Михаэлиса-Ментен в отсутствие ингибирования субстратом?

Да  Нет

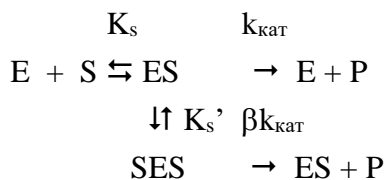
Если да, то укажите, при каком условии: при низких  $[S]_0$ .

5. Предложите способ определения  $k_{кат}$ ,  $K_s$  и  $K_s'$  из экспериментальных данных.

$k_{кат}$  и  $K_s$  – при низких  $[S]_0$  в двойных обратных координатах;  
 $k_{кат}$  и  $K_s'$  – при высоких  $[S]_0$  в координатах  $(1/v_0, [S]_0)$ .  
Совпадение  $k_{кат}$ , определенного при низких и высоких  $[S]_0$ , свидетельствует о правомерности применения схемы (1).

Ингибирование субстратом при высоких его концентрациях будет также наблюдаться, если тройной комплекс SES сохранит активность, но меньшую, чем фермент субстратный комплекс ES ( $\beta < 1$ ).

6. Запишите кинетическую схему для указанного случая.



7. Можно ли различить случаи полного и частичного отсутствия активности SES графически? Да  Нет

Если да, то как?

В случае частичной активности SES нисходящая ветвь зависимости  $v_0$  от  $[S]_0$  будет менее крутой (несимметричный график).