

РАЗДЕЛ I. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Баксендейл и Джордж показали, что скорость диссоциации $\text{Fe}(\text{NH}_4\text{C}_5\text{H}_4\text{N})_3^{2+}$ (трис-бипиридилжелеза(II)) (далее $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$) зависит от концентрации H^+ :

$C(\text{H}^+)$, моль/л	0	0.02	0.05	0.1	0.2	0.4	0.5	1.0	2.0
$k_{\text{H}} \cdot 10^2$	3.52	8.57	12.48	15.60	18.12	19.83	20.22	21.50	21.50

Полученную зависимость они объяснили предшествующим диссоциации процессом протонирования $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Fe}(\text{bipy})_3\text{H}^{3+}$ и считали, что $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ диссоциирует медленнее, чем $\text{Fe}(\text{bipy})_3\text{H}^{3+}$, а предельная скорость достигается тогда, когда в растворе присутствует только $\text{Fe}(\text{bipy})_3\text{H}^{3+}$. Однако этот механизм был опровергнут результатами электронной спектроскопии и предложен другой, включавший разрыв одной связи Fe–N (k_1, k_{-1}) с последующими двумя потоками: первый с разрывом второй связи Fe–N (k_2); второй – вначале с протонированием атома N (k_3), а затем разрывом второй связи Fe–N (k_4).

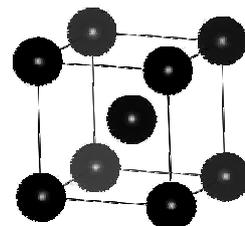
1. Изобразите график зависимости $k_{\text{H}} = f(C(\text{H}^+))$ и оцените $C(\text{H}^+)$ начала достижения предельной скорости.
2. Укажите причину, по которой спектры при $C(\text{H}^+) = 0$ и $C(\text{H}^+) = 2$ опровергли механизм.
3. Изобразите с помощью структурных формул второй механизм. Выведите кинетическое уравнение и уравнение для k_{H} .
4. Укажите величину константы скорости k_1 , учитывая, что при высоких $C(\text{H}^+)$ наблюдается предельная скорость.
5. При $C(\text{H}^+) = 0$ установите соотношение между временами образования первой связи Fe–N и разрыва второй связи Fe–N.
6. Определите строение низкоспинового $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ и высокоспинового $\text{Fe}(\text{bipy})_2^{2+}$ методом ТКП и укажите, скорость диссоциации какого комплекса больше.

Задача 2

Даже в микромире идеал сложно достигим

Структуры реальных материалов не являются идеальными кристаллическими решетками, так как они всегда имеют разного рода дефекты, которые образуются либо в равновесном состоянии, либо во время производства или использования материала. Простейшим видом дефектов являются вакансии – отсутствие атомов в узлах кристаллической решетки.

Металл А широко используется в индустрии, он имеет объёмно-центрированную кубическую решетку (см. рисунок). Если в каждой 32-й элементарной ячейке не хватает одного атома, то этот металл имеет следующие параметры: $a_0 = 2.87 \text{ \AA}$, $\rho = 7.73 \text{ г·см}^{-3}$.



1. а) Сколько атомов металла содержит одна элементарная ячейка?
- б) Определите металл А, рассчитав его атомную массу с точностью до десятых.

Параметрами, характеризующими вакансии (v), являются их концентрация c_v , энергия Гиббса образования $\Delta_f G_v^0$, коэффициент диффузии D ($\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) и энергия диффузии E_D , которая представляет собой сумму энергии образования вакансии $\Delta_f U_v^0$ и энергии активации E_A ее перемещения:

$$c_v = \exp\left(-\frac{\Delta_f G_v^0}{RT}\right), \quad D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{RT}\right) = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta_f U_v^0 + E_A}{RT}\right).$$

Считайте, что энтальпия образования вакансии равна энергии образования.

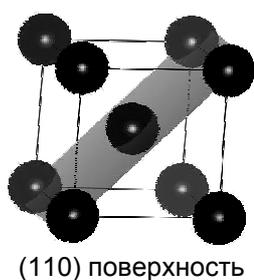
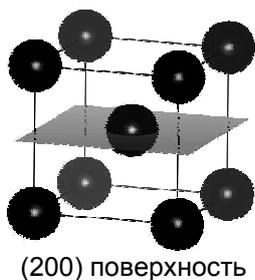


2. Изменением каких величин надо пренебречь, чтобы приближение $\Delta H \approx \Delta U$ было верным: а) температуры, б) давления, в) объема, г) энтропии?
3. Используя график, определите D_0 и энергию диффузии E_D вакансий.
4. Пренебрегая энтропией образования

вакансии, и учитывая, что $\Delta_f U_v^0 = 3E_A$, определите концентрацию вакансий при 800К.

5. Может ли материал с долей дефектов, указанной в преамбуле к вопросу 1, существовать в равновесном состоянии при температуре 800К?

Коэффициент диффузии связан с частотой прыжков вакансии ν и длиной прыжка d соотношением: $D_0 = \nu k d^2 / 6$, где k – число эквивалентных прыжков (т.е. соседних атомов).



6. Рассчитайте частоту прыжков вакансий ν , используя значение $D_0 = 0.01 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

7. Учитывая, что энергия образования вакансий прямо пропорциональна числу ближайших ее соседей (k), рассчитайте ΔU_v^0 на

двух поверхностях металла, которые получаются разрезанием плоскостями (200) и (110).

Задача 3

Излучения высоких энергий могут вызывать в веществе химические реакции. Радиолиз воды является одним из важных радиационно-химических процессов. В частности, в нем образуется водород. Впервые выделение $\text{H}_2(\text{г})$ из водного раствора бромистого радия наблюдал немецкий учёный Ф. Гизель в 1902 году. Мария Кюри сравнила это явление с «электролизом без электродов».

В первом случае воду облучают источником γ -излучения ^{60}Co массой 2 г. Период полураспада ^{60}Co равен $\tau_{1/2} = 5.3$ года. Доля γ -распада составляет 0.1% (имеется еще β -распад). Энергия одного γ -кванта равна 1.332 МэВ. Радиационно-химический выход водорода равен $G = 0.047 \text{ мкмоль} \cdot \text{Дж}^{-1}$. Считайте, что радиолиз протекает только под действием γ -лучей и они поглощаются водой полностью. $1 \text{ эВ} = 1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$.

Во втором случае водород получают электролизом, пропуская ток силой 8 А. Постоянная Фарадея $F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$. Оба процесса длятся 1 час.

1. а) Напишите уравнения процессов на аноде и катоде; б) Сравните объемы водорода (при нормальных условиях), выделяемые при радиолизе и электролизе воды.

Если подвергнуть воздействию ионизирующего излучения разбавленный раствор $\text{Fe}(\text{HSO}_4)_2$, то можно получить реактив Фентона – смесь пероксида водорода и соли $\text{Fe}(\text{II})$, который применяют для очистки воды от органических загрязнителей фенольного ряда. Ниже представлены реакции окисления пара-гидроксibenзойной кислоты (В):



2. Методом стационарных концентраций получите кинетическое уравнение окисления органического вещества.

Ингибиторами реакции Фентона являются хлорид-ионы, в присутствии которых в растворе протекают реакции



Ион Cl_2^\bullet практически не реагирует с органическими молекулами, в основном он исчезает в реакции с Fe^{2+} , ЭДС которой равна 1.528 В.

3. а) Напишите реакцию Cl_2^\bullet с Fe^{2+} ; б) Определите константу равновесия этой реакции при 298К. $E^0(\text{Cl}_2^\bullet/\text{Cl}^-) = 2.3$ В, $E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}) = -0.058$ В, $E^0(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = -0.473$ В.

n-Гидроксibenзойная кислота каталитически может быть окислена до муравьиной кислоты НСООН:



Стандартная энтальпия сгорания муравьиной кислоты $\Delta_c H_{298}^0(\text{НСООН}, \text{ж}) = -254.58 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

стандартные энтальпии образования соединений:

$\Delta_f H_{298}^0(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = -285.83 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$,

$\Delta_f H_{298}^0(\text{CO}_2, \text{г}) = -393.51 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$,

$\Delta_f H_{298}^0(\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3, \text{ж}) = -594.5 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

4. а) Напишите реакцию сгорания НСООН(ж); б) Рассчитайте энтальпию связи $\Delta H_{298}^0(\text{O}-\text{O})$ в молекуле O_2 ; в) Рассчитайте энергию этой связи $\Delta U_{298}^0(\text{O}-\text{O})$; г) Рассчитайте энергию связи при абсолютном нуле температуры $\Delta U_0^0 = D_0^0(\text{O}-\text{O})$.

РАЗДЕЛ II. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

Задача 1

Болезнь Минамата возникает при отравлении рядом токсичных соединений, в частности, веществами **X** (бесцветные кристаллы, $t_{пл} = 167^{\circ}\text{C}$) и **Y** (бесцветная жидкость). В японском городе Минамата в 1956 г. от него умерло 14 человек.

Опосредованной причиной гибели людей выступили отходы производства завода, выпускавшего ацетальдегид (1), уксусную кислоту (2), винилхлорид (3).

1. Установите структуру вещества **S**, использовавшегося для синтеза продуктов 1 – 3, и напишите уравнения реакций, лежавших в основе производственного процесса, с указанием их условий.

В качестве непосредственного источника **X** и **Y** в природе выступают анаэробные бактерии, утилизирующие **Z**, содержащий 26.12% галогена по массе. Образование **Y** из **Z** протекает в две катализируемые ферментами-трансферазами стадии:



Известно, что в лабораторных условиях **X** можно получить из **Y** с использованием бесцветного кристаллического безуглеродного вещества **Z** согласно уравнению реакции:



2. Определите формулы **X** и **Y**, если они содержат 4.78% и 10.41% углерода (по массе), соответственно. Установите формулу **Z**.

X и **Y** преимущественно влияют на центральную нервную систему человека. Степень нейротоксичности прямо пропорциональна уровню гидрофобности соединения, что связано с преодолением липидных барьеров между кровью и мозгом.

3. Изобразите строение соединений **X** и **Y**. Какое из них более токсично?

4. Каким путем преимущественно происходило заражение окружающей территории химическим заводом, расположенным в черте города Минамата? Выберите только один вариант в Листе ответов.

Для лечения болезни Минамата можно использовать препарат на основе оптически активного кислородсодержащего соединения **B** (29.0% С и 6.50% Н по массе). **B** крайне схоже по структуре со встречающимся в живой природе соединением **C**, которое впервые было получено в чистом виде еще в XVIII веке при обработке оливкового масла оксидом свинца (II).

5. Изобразите структуру **B**.

6. Напишите уравнение реакции, по которой впервые было получено **C**.

Задача 2

Гетероцепные полимеры содержат в основной цепи атомы разных элементов.

1. Изобразите структуры полимеров: полипропилен, поливиниламин, полиглицин, полиэтиленоксид, полиметилметакрилат. Укажите, какие из них гетероцепные.

Гетероцепные полимеры могут быть получены конденсацией функциональных групп подходящих соединений.

2. Какой из выбранных вами гетероцепных полимеров может быть получен поликонденсацией мономера? Приведите уравнение реакции и выберите условия ее проведения из списка в Листе ответов.

На практике часто используют кремнийсодержащие полимеры. Так как соответствующие им мономеры обычно неустойчивы, синтез полимеров включает гидролиз вещества-предшественника с незамедлительной конденсацией продукта.

3. Приведите уравнения реакций: *a)* тетраэтоксисилана с одним эквивалентом воды; *b)* тетраэтоксисилана с двумя эквивалентами воды; *c)* полного гидролиза тетраэтоксисилана; *d)* конденсации продуктов реакции *a)* и *b)*.

4. Изобразите фрагмент продукта полной конденсации полностью гидролизованного тетраэтоксисилана.

5. Изобразите силаны со следующими заместителями: хлор(диэтокси)метил-, (диэтокси)диметил-, тетраметил-, (этокси)триметил-, дихлор(диэтокси)-. Из этих соединений: выберите: *a)* единственное, приводящее к линейному полимеру; *b)* единственное, приводящее к не полимерному продукту. Изобразите структуру повторяющегося звена полимера (*a*) и низкомолекулярный продукт (*b*).

Материалы с отличными механическими характеристиками могут быть получены на основе силсесквиоксанов – кремнийсодержащих соединений регулярного строения. Силсесквиоксан **A** (41.8% Si, 17.9% C, 35.8% O) имеет трехмерную структуру, содержит 8 эквивалентных атомов кремния и единственный тип атомов углерода и кислорода.

6. Изобразите структуру **A** и предложите вещество-предшественник, из которого оно может быть получено.

Интересны силсесквиоксаны, содержащие лишь один активный заместитель. Силсесквиоксан **B** (19.7% C), структурный аналог **A**, содержит одну группу, способную к радикальной полимеризации.

7. Изобразите структуру **B**.

Сополимеры **B** негорючие при массовой доле кремния не ниже 5%. С другой

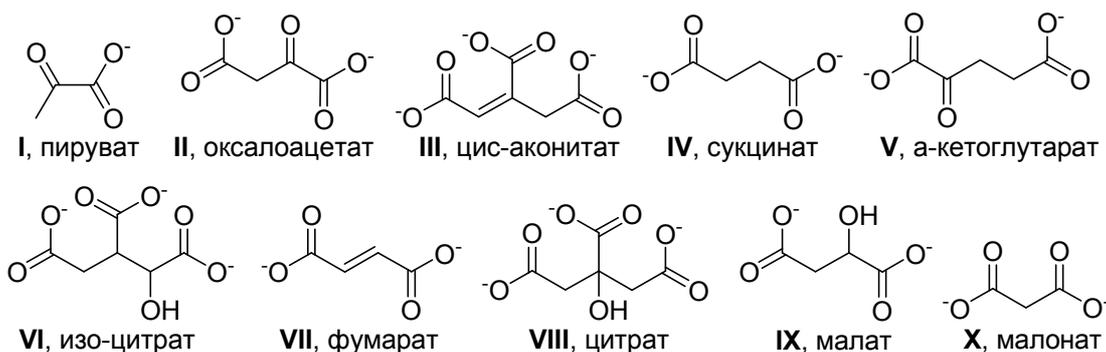
стороны, при мольной доле **В** в мономерной смеси выше 2% образуется неоднородный продукт, дальнейшая переработка которого в изделия затруднена.

8. Можно ли получить однородный негорючий сополимер **В** с бутадиеном-1,3? Ответ подтвердите расчетом минимальной мольной доли **В** в негорючем продукте.

Задача 3

Один из важнейших метаболических путей превращения пирувата (**I**) был изначально описан в упрощенном виде и не включал одну из стадий, известных в настоящее время. К моменту открытия пути исследователям были известны экспериментальные факты (а – ф), перечисленные ниже. В данной задаче Вам предстоит установить последовательность стадий метаболизма пирувата.

В рассматриваемом процессе задействован ряд анионов ди- и трикарбоновых кислот, формулы и названия которых приведены ниже в произвольном порядке.



Экспериментальные исследования показали, что:

- все стадии катализируются соответствующими ферментами;
- превращение сукцината (**IV**) катализируется сукцинатдегидрогеназой. Данный фермент ингибируется малонатом (**X**), при этом в среде накапливаются метаболиты **IV**, **V** и **VIII**;
- в метаболическом пути встречаются только реакции двухэлектронного окисления (сопровождающегося в ряде случаев декарбоксилированием), гидратации и дегидратации;
- для протекания реакций окисления необходим кофермент NAD^+/NADH или кофактор FAD/FADH_2 (соответственно, окисленная/восстановленная формы);
- инкубация **I** и **II** в присутствии фермента приводит к накоплению **VIII**;
- добавление даже малых количеств любого из метаболитов **II** – **IX** приводит к резкому ускорению расходования пирувата.

1. Изобразите последовательность всех стадий метаболизма пирувата.

2. Укажите стадии, на которых происходит окисление органического субстрата.
3. В какой форме вступают в реакции, указанные в п. 2, кофермент и кофактор.
4. Какое(ие) соединение(ия) из **I – X** является(ются) оптически активными? Изобразите *R*-изомер(ы) этого(их) соединения(ий).

В ряде организмов на стадии активного роста, наряду с описанным выше, реализуется дополнительный метаболический путь, суммарным результатом которого является образование одного эквивалента сукцината из двух эквивалентов пирувата.

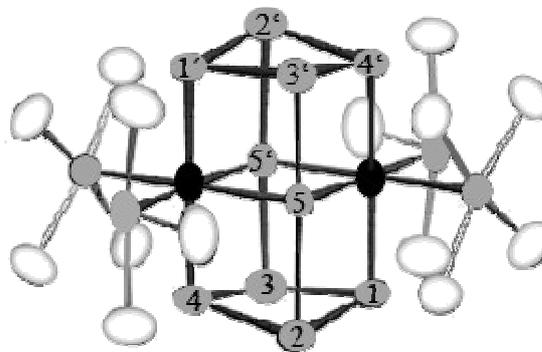
5. Изобразите последовательность всех стадий данного метаболического пути, если известно, что:
 - g) в нем задействованы соединения **I, II, III, IV, VI, VIII, IX**, а также соединение **A**, не задействованное в основном метаболическом пути;
 - h) две молекулы пируват вступают в метаболический путь в разных точках;
 - i) сукцинат образуется из изо-цитрата;
 - j) четыре стадии двух метаболических путей совпадают.

РАЗДЕЛ III. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

*Новое и оригинальное рождается само собой,
без того, чтобы творец об этом думал*
Людвиг ван Бетховен (1770 – 1827)

Химия координационных полимеров удивляет необычными структурными каркасами. Так, в 2011 году был синтезирован комплекс **X** (см. рисунок), в котором можно выделить каркас **x** из 10 атомов неметалла **B**: 1 – 5 и 1' – 5', который формально является нейтральным и принимает участие в стабилизации комплекса, как донор электронных пар для переходного металла **A**.



5.346 г комплекса **X** образуется при 250°C при взаимодействии 2.688 г неметалла **B**, его хлорида **C** и 0.768 г переходного металла **A**

При 280°C в атмосфере аргона комплекс **X** разлагается на 3 твердых вещества: **B**, **D** (2.133 г), **E** (0.597 г), и 0.4032 л газа **F** ($t = 341.1^\circ\text{C}$, $p = 1$ атм). **D** является комплексом **A**, где лигандом выступает нейтральный фрагмент из атомов **B**.

После отделения **B** от твердого остатка, последний был прогрет при более высокой температуре, что привело к образованию бинарного вещества **G** (1.792 г) и эквимольной смеси газов **F** и **C** общим объемом 0.224 л ($t = 409.7^\circ\text{C}$, $p = 1$ атм). Газы **F** и **C** имеют одинаковый качественный состав. Вещество **E** бинарное и по качественному составу отличается от **G**.

1. Расшифруйте неизвестные вещества **X** и **A – G**, учитывая, что $M(\text{E}) / M(\text{D}) = 0.28$.
2. Напишите уравнения упомянутых реакций.
3. Определите степень окисления металла **A** в комплексе **X**, учитывая правило 18 электронов.
4. Определите заряд каждого атома каркаса **x**, учитывая, что атомы 5 и 5' из 10 атомов каркаса **x** являются центральными атомами принимающими участие в 3-х центровой 4-электронной связи (например как у I_3^- , O_3 , или HF_2^-).

Задача 2

Черный мелкодисперсный порошок металла **A**, массой 0.235 г растворили в ~2.96 мл 10% раствора HCl ($\rho = 1.048 \text{ г/см}^3$) при слабом нагревании. К образовавшемуся голубоватому раствору соли **B** прилили раствор 3.676 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ в 15 мл H_2O . После добавления раствора $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$, взятого в небольшом избытке, наблюдалось выпадение желто-оранжевого осадка **C** массой 3.068 г. Все реакции проводили в инертной атмосфере, а растворы HCl и $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ были предварительно дегазованы.

Методом термического анализа, установлено, что полученный осадок разлагается в атмосфере кислорода в 3 стадии (температурный режим 25...900°C) с образованием трехкомпонентной смеси **G** и потерей массы 57.3%. Одна из стадий сопровождается увеличением массы.

Если к раствору соли **B** с раствором нитрата кобальта добавить избыток раствора оксалата аммония, то образуется раствор **D** красного цвета, при действии на который PbO_2 и CH_3COOH происходит изменение окраски раствора на изумрудно-зеленую. Действием этилового спирта из последнего можно выделить осадок, содержащий изумрудно-зеленые кристаллы **E** и кристаллы яблочно-зеленого цвета **F**. Причем, под действием света кристаллы **F** обесцвечиваются.

Методом термического анализа установлено, что полученная смесь кристаллов **E** и **F** в атмосфере кислорода (температурный режим 25...900°C) разлагается с образованием смеси **G**.

1. Установите вещества **A**, **B**, **C**.
2. Установите качественный и количественный (мольных %) смеси **G**.
3. Установите комплексные анионы, присутствующие в растворе **D**.
4. Напишите уравнения реакций образования **B**, **C**, комплексов в растворе **D** и растворе изумрудного цвета.
5. Как изменяется степень окисления центрального атома при протекании реакции разложения **F** на свету, если известно, что магнитный момент меняется от 0 до 1.73 мБ.
6. Используя ТКП объясните причину, по которой **F** разлагается на свету, а **E** – нет.

Задача 3

При фотосинтезе зеленых растений важную роль в окислении $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- = \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ выполняет комплекс, содержащий Me_4O_2 группу, которая участвует в фотоокислении ($\text{Me}_x^{\text{+2}}\text{Me}_{4-x}^{\text{+3}}\text{O}_2 - \text{x}\text{e}^- + \text{h}\nu = \text{Me}_4^{\text{+3}}\text{O}_2$). Аналогичный процесс пытались смоделировать с участием группы Me_3O ($\text{Me}_x^{\text{+2}}\text{Me}_{3-x}^{\text{+3}}\text{O} - \text{x}\text{e}^- + \text{h}\nu = \text{Me}_3^{\text{+3}}\text{O}$), для чего синтезировали необходимые комплексы **Me**. На первой стадии к 12.88 г (0.04 моль) тетраалкиламмоний бромида $[\text{R}_4\text{N}]\text{Br}$ добавили K_aMeO_b и отфильтровали 14.44 г пурпурного осадка **A**. На второй стадии 0.01 моль $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (Py) и $\text{Me}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворили в спирте, добавили ледяную CH_3COOH и часть осадка **A** до образования красно-коричневого раствора **I**. На третьей стадии к раствору **I** добавили 0.00333 моль NaClO_4 и выделили коричневый осадок **D**. Осторожным выпариванием **I** при 65°C можно выделить черно-коричневые кристаллы **B**. Элементный состав неэлектролита **B** и катиона в соли **D** одинаков (21.4% **Me**, 42.0% C, 4.26% H, 5.44% N и 26.9% O).

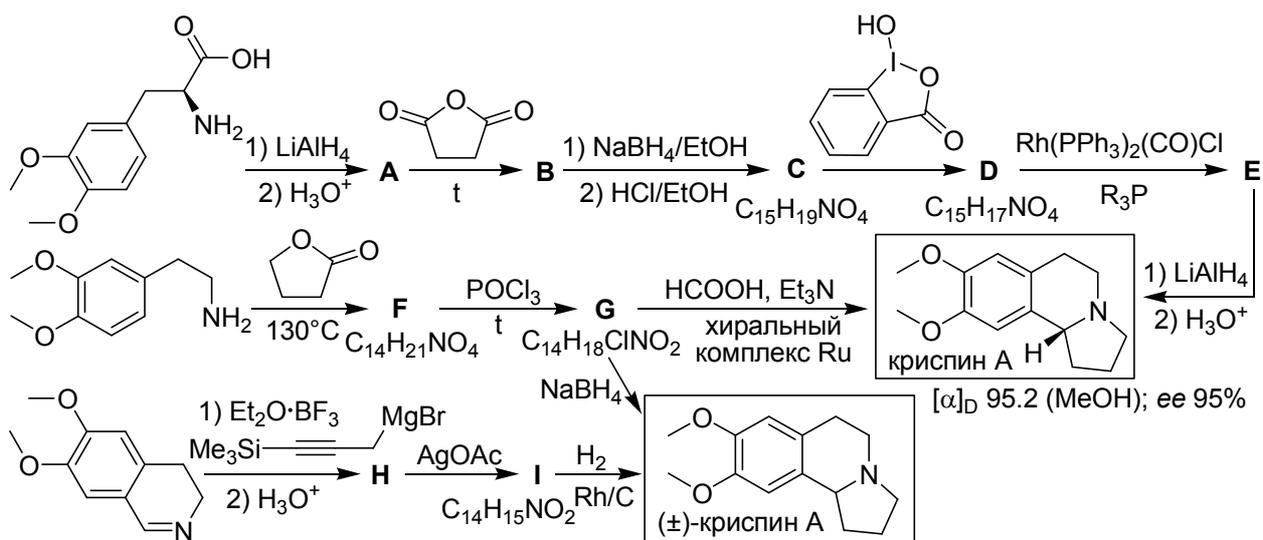
Длина связи, Å (число связей)				Средний валентный угол, °			
Me - O_a	Me - O_b	Me -N	C- O_b	Me - O_a - Me	O_a - Me - O_b	O_a - Me -N	O_b -C- O_b
1.94 (3)	2.10 (12)	2.17 (3)	1.28 (12)	120	94.6	179	118.3

- Расшифруйте $[\text{R}_4\text{N}]\text{Br}$, **Me** и **A**, если $M(\text{A}) - M([\text{R}_4\text{N}]\text{Br}) = 39$ г/моль, а **A** образуется в реакции обмена.
- Расшифруйте **B**, изобразите структурную формулу **B** и вычислите x в $\text{Me}_x^{\text{+2}}\text{Me}_{3-x}^{\text{+3}}\text{O}$.
- Расшифруйте **D**. Напишите суммарные уравнения реакций образования **B** и **D** из **A**.
- Вычислите E для $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$ в воде ($p(\text{O}_2) = 1$ атм, $C(\text{H}^+) = 10^{-7}$ моль/л), если $E^0(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.23$ В.
- Вычислите E^0 для $\text{Me}_3^{\text{+3}}\text{O}$ (группа в катионе **D**) + $\text{x}\text{e}^- = \text{Me}_x^{\text{+2}}\text{Me}_{3-x}^{\text{+3}}\text{O}$ (группа в **B**), если при протекании реакции на 66.70% $E = 0.44$ В, а концентрации остальных участников реакции $C = 1$ моль/л.
- Вычислите э.д.с. при стандартных концентрациях, кроме $C(\text{H}^+) = 10^{-7}$ моль/л и установите, может ли комплекс **D** с группой Me_3O участвовать в фотосинтезе.

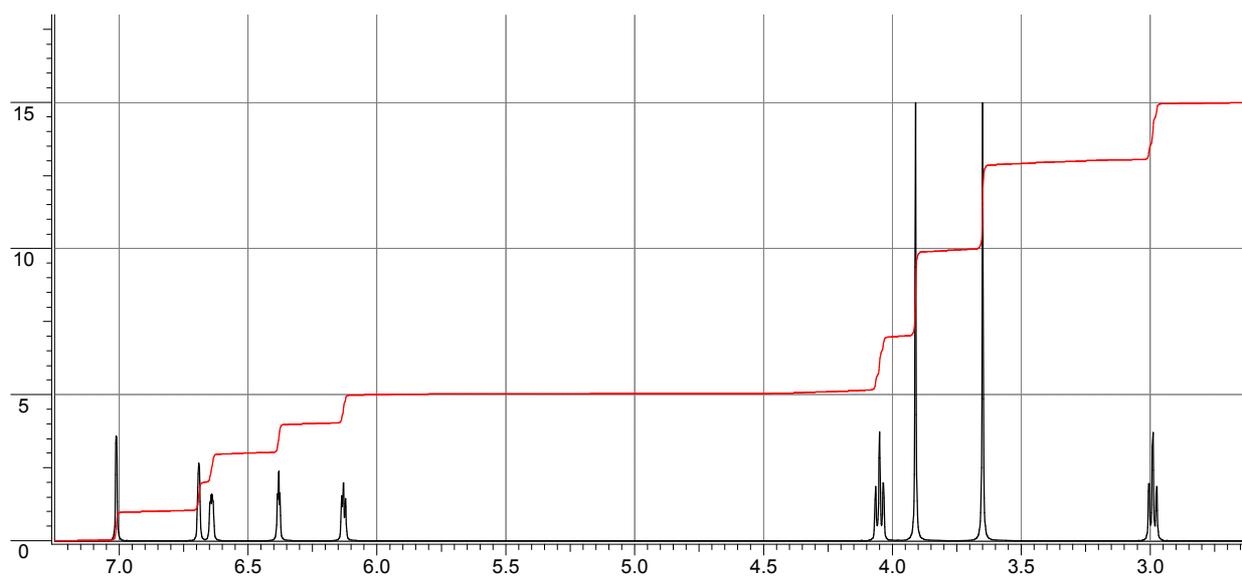
РАЗДЕЛ IV. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Алкалоид криспин А проявляет высокую цитотоксичность и рассматривается как потенциальное лекарство для лечения рака, что стимулировало разработку методов синтеза криспина А, в том числе в виде оптически активного вещества (*ee* – энантиомерный избыток, т.е. разница в % содержании двух энантиомеров).



1. Напишите структурные формулы А – I, учитывая, что С содержит три цикла. В качестве подсказки используйте спектр ЯМР ^1H соединения I. В листе ответов дайте соотнесение сигналов в спектре соответствующим фрагментам в молекуле I.



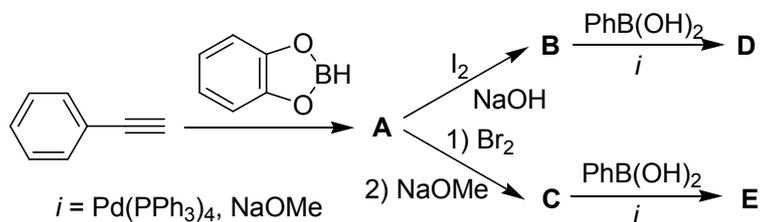
Образец криспина А, полученный одним из методов синтеза, имеет угол вращения 43.9° (в метаноле).

2. Определите соотношение энантиомеров криспина А в этом образце.

Задача 2

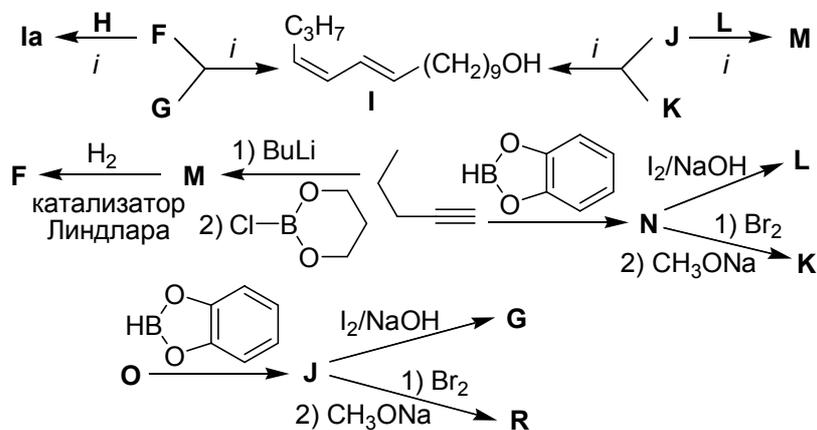
Производные винилбороновых кислот $RCH=CHB(OR')_2$ являются ценными реагентами в органическом синтезе. Эти соединения вступают в реакцию Pd^0 -катализируемого кросс-сочетания с арил- и винилгалогенидами (реакция Сузуки) с сохранением конфигурации при $C=C$ связи. В то же время производные винилбороновых кислот могут быть использованы для получения винилгалогенидов, причем в данном случае реакции могут протекать как с сохранением, так и с обращением конфигурации в зависимости от условий.

1. Расшифруйте приведенную ниже схему, если известно, что изомеры **D** и **E** содержат 93.3% углерода, причем соединение **E** имеет на одну плоскость симметрии больше, чем **D**.



Реакция Сузуки активно используется для синтеза природных полиенов. На приведенной ниже схеме дан синтез бомбикола (**I**) и его стереоизомеров **Ia** и **Ib**.

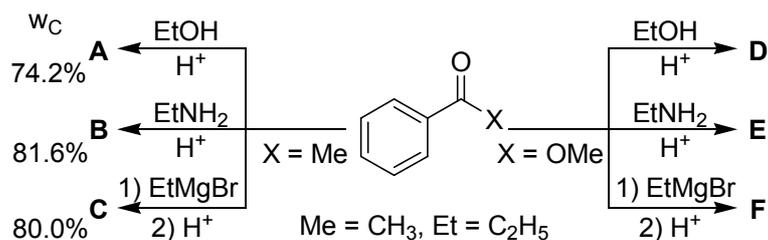
2. Расшифруйте схему, напишите структурные формулы соединений **F – O**, **Ia**, **Ib**.



Задача 3

Большая разница в электроотрицательности кислорода и углерода приводит к поляризации связи $C=O$, что определяет электрофильные свойства атома углерода этой группы в карбонильных соединениях и производных карбоновых кислот по отношению к разнообразным нуклеофильным агентам.

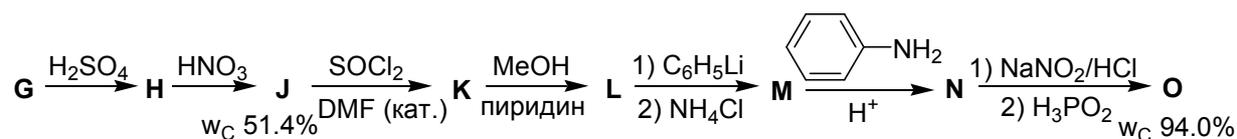
1. Напишите формулы продуктов **A – F**, образующихся в следующих реакциях:



Из трех нуклеофилов, проявляющих высокую активность в реакциях с алкилгалогенидами, – NaI, NaHSO₃, NaCN (+ H⁺) – один реагирует лишь с двумя из приведенных ниже субстратов, другой – с одним, а третий не реагирует вовсе.

2. Отметьте в листе ответов, с каким из субстратов реагирует каждый нуклеофил:
 а) бензальдегид; б) 1-фенилэтанон; в) метиловый эфир бензойной кислоты.

В производстве пористых материалов используют соединение **O**, в основу синтеза которого положена реакция нуклеофильного присоединения к C=O группе. На первой стадии синтеза при действии на **G** концентрированной серной кислоты образуется соединение **H**, окисление которого дает **J**.



3. Нарисуйте структурные формулы **G – O**, учитывая что содержание углерода в **G** и **H** составляет 62.1% и 90.0%, а водорода – 10.3% и 10.0% соответственно, а в спектрах ЯМР ¹H соединений **H** и **L** наблюдается по 2 сигнала с относительными интенсивностями 3:1, а спектр ЯМР ¹H **G** содержит только один сигнал.

При обработке **G** разбавленной, а не концентрированной серной кислотой вместо **H** образуется соединение **P**.

4. Нарисуйте структурную формулу **P**.

РАЗДЕЛ V. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Действие антигололедных реагентов основано на понижении температуры замерзания при увеличении числа частиц (как незаряженных, так и ионов) в растворе, описываемом уравнением $\Delta T_m = imK$, где K – криоскопическая константа растворителя (для воды 1.86 К·кг/моль), m – моляльность (моль добавки/кг растворителя), i – изотонический коэффициент (число частиц, образующихся при диссоциации молекулы добавки). Константа кислотности муравьиной кислоты: $10^{-3.75}$.

Антигололедный реагент **A** состоит из NaCl, CaCl₂, формиатов кальция и аммония и песка. К нему прилагается недиссоциирующий противослеживатель **X**.

1. Что представляет собой вещество **X**, если оно содержит только C, H, N и O, а раствор, полученный добавлением 16.15 г этого вещества к 1 л воды, замерзает при -0.50°C ?

2. Водный раствор **A** (30.0 г/л) профильтровали от песка и отобрали 4 аликвоты по 10.0 мл. К аликвоте №1 добавили избыток формальдегида и оттитровали 0.1000 М раствором KOH в присутствии фенолфталеина, затратив 7.2 мл титранта (продукт реакции – уротропин (CH₂)₆N₄). К аликвоте №2 добавили 30.0 мл 0.1000 М раствора Br₂ в щелочной среде, а затем избыток кислого раствора KI и оттитровали иод 0.1000 М раствором Na₂S₂O₃ (объем титранта – 27.2 мл). К аликвоте №3 добавили аммиак, металлоиндикатор и титровали 0.1000 М раствором ЭДТА до перехода окраски (объем ЭДТА – 12.7 мл). К аликвоте №4 прибавили K₂Cr₂O₇ как индикатор и титровали 0.1000 М раствором AgNO₃ до появления слабой оранжевой окраски осадка (объем титранта – 23.9 мл). Запишите реакции, протекающие при титрованиях, и рассчитайте массовую долю NaCl, CaCl₂ и обоих формиатов в сухом образце.

3. Определите самый эффективный компонент антигололедного реагента **A**, рассчитав, сколько льда (в г) при -10°C может растопить 1 г каждого из следующих веществ в отдельности: (a) NaCl, (b) CaCl₂, (c) формиата аммония.

4. Каков изотонический коэффициент формиата кальция в 1 М растворе? Запишите уравнения диссоциации и гидролиза этой соли. Рассчитайте, насколько увеличится изотонический коэффициент при учете гидролиза (в процентах).

Задача 2

Одним из способов определения кислорода в воде является титрование по Винклеру, в котором в подщелоченный образец воды добавляют сульфат марганца(II) и выдерживают некоторое время. Затем вводят разбавленную серную кислоту и иодид калия и титруют выделившийся иод стандартным раствором тиосульфата.

1. Запишите уравнения реакций, на которых основано определение.
2. При титровании иода было израсходовано 8.43 мл 0.0423 М раствора тиосульфата. Определите концентрацию O_2 в образце (мг/л), если его объем 0.500 л.

На результаты определения по Винклеру влияют редокс-активные примеси. В частности, нитриты в кислой среде окисляют иодид-ионы, приводя к завышению результатов. Мешающее влияние нитритов устраняют добавкой азида натрия, мочевины или сульфаминовой кислоты $NH_3^+SO_3^-$.

3. Запишите уравнения реакций названных веществ с нитрит-ионом в слабокислой среде (примите, что оксиды азота при этом не образуются).
4. При добавлении излишнего количества азида натрия к образцу определение кислорода по Винклеру оказалось неправильным. Чем это может быть вызвано? Какой была погрешность определения кислорода: положительной (завышение) или отрицательной? Объясните появление этой погрешности, записав уравнение реакции с учетом того, что один из ее продуктов – молекулярный азот.
5. Источником погрешностей при определении кислорода по Винклеру часто выступают соли железа(II и III).

a) Если в воде содержится 30 мг/л железа(III), то результат определения O_2 оказывается завышенным на 1.3 мг/л вследствие *медленно* протекающей реакции железа(III) с иодидом в кислой среде. Запишите уравнение этой реакции.

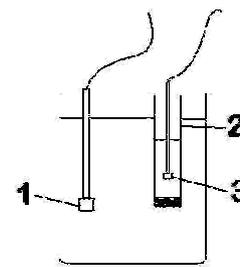
b) Железо(II) также мешает определению кислорода. Запишите уравнения, объясняющие причины этого. Каков будет знак погрешности определения?

c) В воде присутствуют 15 мг/л Fe(II) и 15 мг/л Fe(III). Какой результат определения O_2 по Винклеру будет получен, если истинное содержание O_2 – 9.0 мг/л? Условия проведения определения здесь и в п. 5a идентичны.

d) К этой же воде (п. 5c) добавили NaF до концентрации 0.005 М. Каков будет знак погрешности определения кислорода? Учтите, что $Fe(OH)_3$ намного быстрее взаимодействует с F^- , чем с I^- . Запишите необходимые уравнения реакций.

Задача 3

Кулонометрический метод анализа основан на измерении количества электричества, затраченного на электролиз определяемого вещества или эквивалентного ему количества реагента. Для определения количества H_2SO_4 в стакан поместили 1.00 мл анализируемого раствора, 25 мл 0.1 М раствора K_2SO_4 , каплю раствора



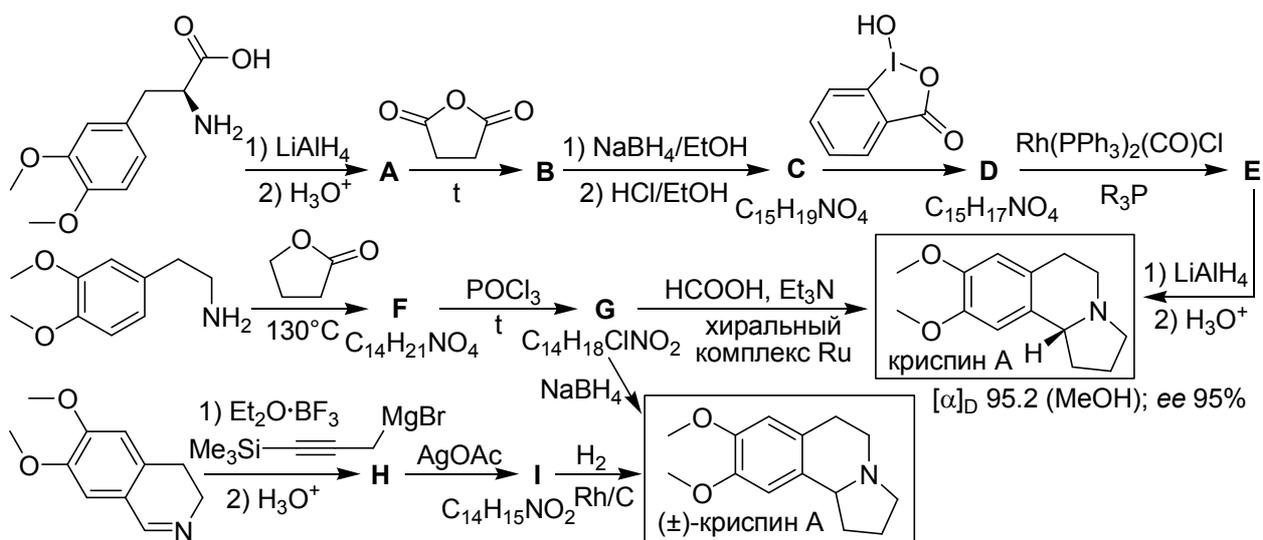
фенолфталеина и погрузили в раствор платиновый электрод (1) и стеклянную трубку (2) с диафрагмой. Трубку заполнили 0.1 М раствором K_2SO_4 и погрузили в нее другой платиновый электрод (3). Электролиз проводили при 25°C в условиях 100%-го выхода по току (т.е. в отсутствие побочных электрохимических реакций) до появления розовой окраски индикатора, на что потребовалось 8 мин 48.6 с при силе тока 4.50 мА. Заряд 1 моль электронов равен $9.6485 \cdot 10^4$ Кл.

1. Чем будет рабочий электрод (1) – катодом или анодом? Напишите уравнения электрохимических реакций, протекающих на катоде и на аноде.
2. Рассчитайте концентрацию H_2SO_4 (г/л) в анализируемом растворе.
3. Окрашивание фенолфталеина возникает при pH 8.5, т.е. в среде, отличающейся от нейтральной, за счет чего при определении точки эквивалентности возникает погрешность. Чему равна относительная величина (%) погрешности определения серной кислоты при выполнении методики, описанной выше?
4. а) При каких потенциалах будет осаждаться металлический никель из $1 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора NiSO_4 ? Стандартный потенциал $E^0(\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}) = -0.228$ В.
б) Какая побочная электрохимическая реакция может при этом протекать?
5. Электролиз $1.00 \cdot 10^{-3}$ М раствора NiSO_4 при pH 6.0 прекратили, как только выход по току перестал быть равен 100%. Считайте, что гидроксокомплексы не образуются. Какова остаточная концентрация никеля в растворе?
6. При каком pH возможно полное выделение никеля (остаточная концентрация не выше $1 \cdot 10^{-6}$ М) из $1.00 \cdot 10^{-3}$ М раствора Ni(II) в 2М NH_3 при 100%-ном выходе по току, если образуется единственный комплекс $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ (общая константа устойчивости $\beta_6 = 2 \cdot 10^8$)?

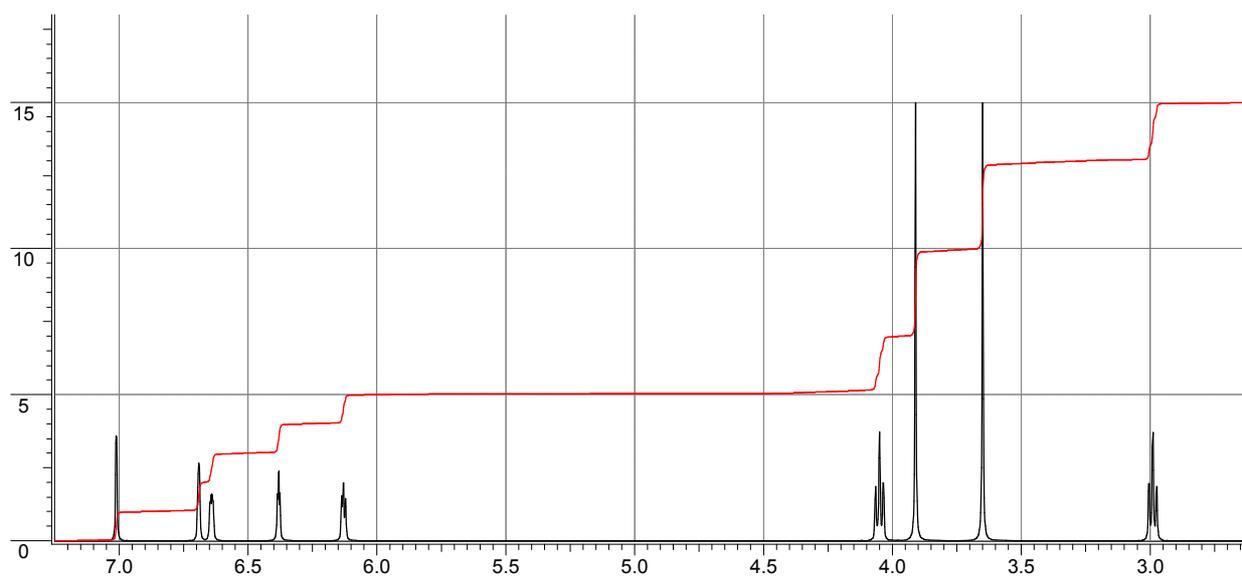
РАЗДЕЛ IV. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Алкалоид криспин А проявляет высокую цитотоксичность и рассматривается как потенциальное лекарство для лечения рака, что стимулировало разработку методов синтеза криспина А, в том числе в виде оптически активного вещества (*ee* – энантиомерный избыток, т.е. разница в % содержании двух энантиомеров).



1. Напишите структурные формулы А – I, учитывая, что С содержит три цикла. В качестве подсказки используйте спектр ЯМР ^1H соединения I. В листе ответов дайте соотнесение сигналов в спектре соответствующим фрагментам в молекуле I.



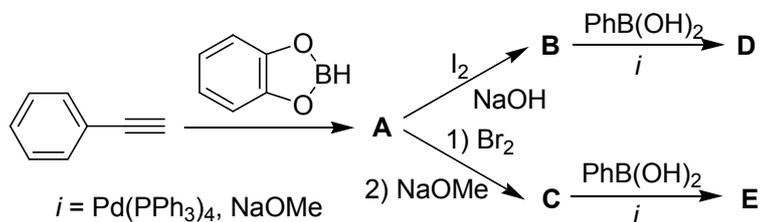
Образец криспина А, полученный одним из методов синтеза, имеет угол вращения 43.9° (в метаноле).

2. Определите соотношение энантиомеров криспина А в этом образце.

Задача 2

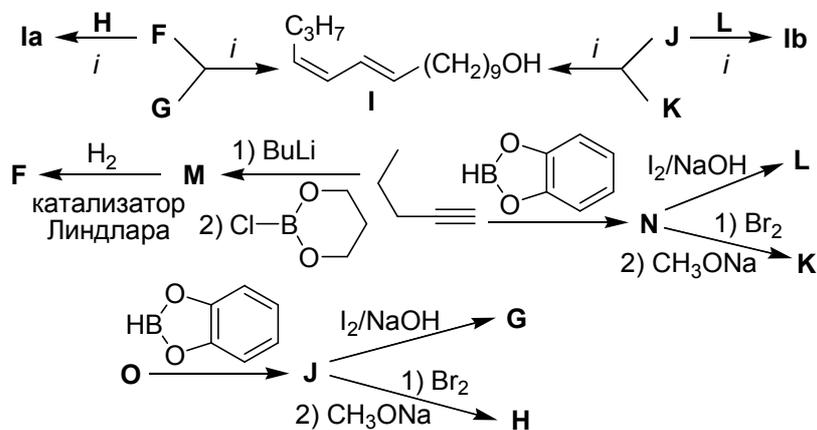
Производные винилбороновых кислот $RCH=CHB(OR')_2$ являются ценными реагентами в органическом синтезе. Эти соединения вступают в реакцию Pd^0 -катализируемого кросс-сочетания с арил- и винилгалогенидами (реакция Сузуки) с сохранением конфигурации при $C=C$ связи. В то же время производные винилбороновых кислот могут быть использованы для получения винилгалогенидов, причем в данном случае реакции могут протекать как с сохранением, так и с обращением конфигурации в зависимости от условий.

1. Расшифруйте приведенную ниже схему, если известно, что изомеры **D** и **E** содержат 93.3% углерода, причем соединение **E** имеет на одну плоскость симметрии больше, чем **D**.



Реакция Сузуки активно используется для синтеза природных полиенов. На приведенной ниже схеме дан синтез бомбикола (**I**) и его стереоизомеров **Ia** и **Ib**.

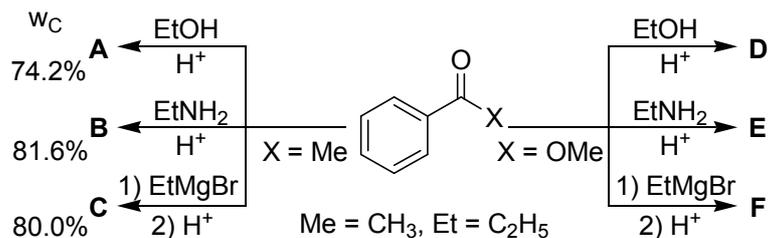
2. Расшифруйте схему, напишите структурные формулы соединений **F – O**, **Ia**, **Ib**.



Задача 3

Большая разница в электроотрицательности кислорода и углерода приводит к поляризации связи $C=O$, что определяет электрофильные свойства атома углерода этой группы в карбонильных соединениях и производных карбоновых кислот по отношению к разнообразным нуклеофильным агентам.

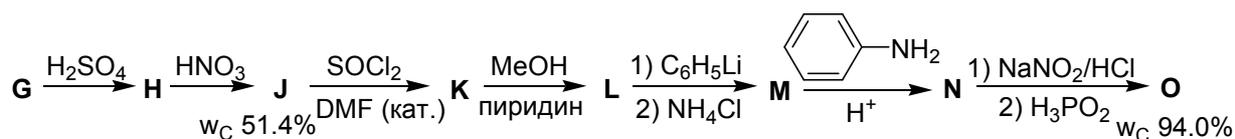
1. Напишите формулы продуктов **A – F**, образующихся в следующих реакциях:



Из трех нуклеофилов, проявляющих высокую активность в реакциях с алкилгалогенидами, – NaI, NaHSO₃, NaCN (+ H⁺) – один реагирует лишь с двумя из приведенных ниже субстратов, другой – с одним, а третий не реагирует вовсе.

2. Отметьте в листе ответов, с каким из субстратов реагирует каждый нуклеофил:
 а) бензальдегид; б) 1-фенилэтанон; в) метиловый эфир бензойной кислоты.

В производстве пористых материалов используют соединение **O**, в основу синтеза которого положена реакция нуклеофильного присоединения к C=O группе. На первой стадии синтеза при действии на **G** концентрированной серной кислоты образуется соединение **H**, окисление которого дает **J**.



3. Нарисуйте структурные формулы **G – O**, учитывая что содержание углерода в **G** и **H** составляет 62.1% и 90.0%, а водорода – 10.3% и 10.0% соответственно, а в спектрах ЯМР ¹H соединений **H** и **L** наблюдается по 2 сигнала с относительными интенсивностями 3:1, а спектр ЯМР ¹H **G** содержит только один сигнал.

При обработке **G** разбавленной, а не концентрированной серной кислотой вместо **H** образуется соединение **P**.

4. Нарисуйте структурную формулу **P**.

РАЗДЕЛ V. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Действие антигололедных реагентов основано на понижении температуры замерзания при увеличении числа частиц (как незаряженных, так и ионов) в растворе, описываемом уравнением $\Delta T_m = imK$, где K – криоскопическая константа растворителя (для воды $1.86 \text{ К}\cdot\text{кг}/\text{моль}$), m – моляльность (моль добавки/кг растворителя), i – изотонический коэффициент (число частиц, образующихся при диссоциации молекулы добавки). Константа кислотности муравьиной кислоты: $10^{-3.75}$.

Антигололедный реагент **A** состоит из NaCl , CaCl_2 , формиатов кальция и аммония и песка. К нему прилагается недиссоциирующий противослеживатель **X**.

1. Что представляет собой вещество **X**, если оно содержит только C, H, N и O, а раствор, полученный добавлением 16.15 г этого вещества к 1 л воды, замерзает при -0.50°C ?

2. Водный раствор **A** ($30.0 \text{ г}/\text{л}$) профильтровали от песка и отобрали 4 аликвоты по 10.0 мл . К аликвоте №1 добавили избыток формальдегида и оттитровали 0.1000 М раствором KOH в присутствии фенолфталеина, затратив 7.2 мл титранта (продукт реакции – уротропин $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$). К аликвоте №2 добавили 30.0 мл 0.1000 М раствора Br_2 в щелочной среде, а затем избыток кислого раствора KI и оттитровали иод 0.1000 М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (объем титранта – 27.2 мл). К аликвоте №3 добавили аммиак, металлоиндикатор и титровали 0.1000 М раствором ЭДТА до перехода окраски (объем ЭДТА – 12.7 мл). К аликвоте №4 прибавили $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ как индикатор и титровали 0.1000 М раствором AgNO_3 до появления слабой оранжевой окраски осадка (объем титранта – 23.9 мл). Запишите реакции, протекающие при титрованиях, и рассчитайте массовую долю NaCl , CaCl_2 и обоих формиатов в сухом образце.

3. Определите самый эффективный компонент антигололедного реагента **A**, рассчитав, сколько льда (в г) при -10°C может растопить 1 г каждого из следующих веществ в отдельности: (a) NaCl , (b) CaCl_2 , (c) формиата аммония.

4. Каков изотонический коэффициент формиата кальция в 1 М растворе? Запишите уравнения диссоциации и гидролиза этой соли. Рассчитайте, насколько увеличится изотонический коэффициент при учете гидролиза (в процентах).

Задача 2

Одним из способов определения кислорода в воде является титрование по Винклеру, в котором в подщелоченный образец воды добавляют сульфат марганца(II) и выдерживают некоторое время. Затем вводят разбавленную серную кислоту и иодид калия и титруют выделившийся иод стандартным раствором тиосульфата.

1. Запишите уравнения реакций, на которых основано определение.
2. При титровании иода было израсходовано 8.43 мл 0.0423 М раствора тиосульфата. Определите концентрацию O_2 в образце (мг/л), если его объем 0.500 л.

На результаты определения по Винклеру влияют редокс-активные примеси. В частности, нитриты в кислой среде окисляют иодид-ионы, приводя к завышению результатов. Мешающее влияние нитритов устраняют добавкой азидата натрия, мочевины или сульфаминовой кислоты $NH_3^+SO_3^-$.

3. Запишите уравнения реакций названных веществ с нитрит-ионом в слабокислой среде (примите, что оксиды азота при этом не образуются).
4. При добавлении излишнего количества азидата натрия к образцу определение кислорода по Винклеру оказалось неправильным. Чем это может быть вызвано? Какой была погрешность определения кислорода: положительной (завышение) или отрицательной? Объясните появление этой погрешности, записав уравнение реакции с учетом того, что один из ее продуктов – молекулярный азот.
5. Источником погрешностей при определении кислорода по Винклеру часто выступают соли железа(II и III).

a) Если в воде содержится 30 мг/л железа(III), то результат определения O_2 оказывается завышенным на 1.3 мг/л вследствие *медленно* протекающей реакции железа(III) с иодидом в кислой среде. Запишите уравнение этой реакции.

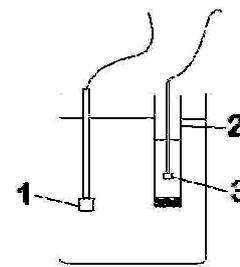
b) Железо(II) также мешает определению кислорода. Запишите уравнения, объясняющие причины этого. Каков будет знак погрешности определения?

c) В воде присутствуют 15 мг/л Fe(II) и 15 мг/л Fe(III). Какой результат определения O_2 по Винклеру будет получен, если истинное содержание O_2 – 9.0 мг/л? Условия проведения определения здесь и в п. 5a идентичны.

d) К этой же воде (п. 5c) добавили NaF до концентрации 0.005 М. Каков будет знак погрешности определения кислорода? Учтите, что $Fe(OH)_3$ намного быстрее взаимодействует с F^- , чем с I^- . Запишите необходимые уравнения реакций.

Задача 3

Кулонометрический метод анализа основан на измерении количества электричества, затраченного на электролиз определяемого вещества или эквивалентного ему количества реагента. Для определения количества H_2SO_4 в стакан поместили 1.00 мл анализируемого раствора, 25 мл 0.1 М раствора K_2SO_4 , каплю раствора



фенолфталеина и погрузили в раствор платиновый электрод (1) и стеклянную трубку (2) с диафрагмой. Трубку заполнили 0.1 М раствором K_2SO_4 и погрузили в нее другой платиновый электрод (3). Электролиз проводили при $25^\circ C$ в условиях 100%-го выхода по току (т.е. в отсутствие побочных электрохимических реакций) до появления розовой окраски индикатора, на что потребовалось 8 мин 48.6 с при силе тока 4.50 мА. Заряд 1 моль электронов равен $9.6485 \cdot 10^4$ Кл.

1. Чем будет рабочий электрод (1) – катодом или анодом? Напишите уравнения электрохимических реакций, протекающих на катоде и на аноде.
2. Рассчитайте концентрацию H_2SO_4 (г/л) в анализируемом растворе.
3. Окрашивание фенолфталеина возникает при pH 8.5, т.е. в среде, отличающейся от нейтральной, за счет чего при определении точки эквивалентности возникает погрешность. Чему равна относительная величина (%) погрешности определения серной кислоты при выполнении методики, описанной выше?
4. а) При каких потенциалах будет осаждаться металлический никель из $1 \cdot 10^{-3}$ М водного раствора $NiSO_4$? Стандартный потенциал $E^0(Ni^{2+}/Ni) = -0.228$ В.
б) Какая побочная электрохимическая реакция может при этом протекать?
5. Электролиз $1.00 \cdot 10^{-3}$ М раствора $NiSO_4$ при pH 6.0 прекратили, как только выход по току перестал быть равен 100%. Считайте, что гидроксокомплексы не образуются. Какова остаточная концентрация никеля в растворе?
6. При каком pH возможно полное выделение никеля (остаточная концентрация не выше $1 \cdot 10^{-6}$ М) из $1.00 \cdot 10^{-3}$ М раствора $Ni(II)$ в 2М NH_3 при 100%-ном выходе по току, если образуется единственный комплекс $Ni(NH_3)_6^{2+}$ (общая константа устойчивости $\beta_6 = 2 \cdot 10^8$)?