

**Учебно-тренировочные сборы**

**Тренировочная олимпиада**

**Теоретический тур**

**Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова**

**25 ноября 2023 г.**

## Содержание

Общие указания	3
Физические константы, формулы и уравнения	4
Периодическая таблица	5

## Задачи

1. Синтез и реакционная способность комплексов (10 баллов)	6
2. Молекулярный кислород – энергетика и распад (10 баллов)	8
3. Общие представления о полимерах (10 баллов)	11
4. «Синяя» кислота (10 баллов)	13
5. Селективный полный синтез природных гетероциклов (10 баллов)	17
6. Комплексы элемента X (10 баллов)	23
7. Изотерма Ленгмюра: перспективы (10 баллов)	25
8. Слоистые материалы (10 баллов)	28
9. Нуклеофильное замещение (10 баллов)	32
10. Биохимия (10 баллов)	37

## Общие указания

- Данный комплект заданий теоретического тура содержит 10 задач.
- Каждая задача оценивается в **10 баллов**. Максимально возможная сумма баллов – 100.
- Олимпиада проводится дистанционно.
- На выполнение заданий вам отводится **5 часов**.
- В течение всего времени выполнения работы Ваша камера должна быть включена.
- Начинайте работу после команды «Старт». Задание появится на сервере в Вашем личном кабинете ровно в 10:00 мск. При желании Вы можете распечатать задание, оставаясь в поле зрения проктора, но на это Вы потратите время, отведенное на выполнение заданий.
- Везде, где это требуется, подкрепляйте Ваши ответы расчетами.
- На рабочем месте могут присутствовать только листы, на которых Вы выполняете задание, ручки, линейка, калькулятор, вода, шоколадка. Запрещены любые электронные устройства, кроме тех, что обеспечивают связь с проктором.
- Вы должны немедленно прекратить работать после того, как прозвучит команда «Стоп». Если Вы не прекратите писать в течение 1 минуты, Ваш результат за все олимпиаду будет аннулирован.
- После того, как прозвучит команда «Стоп», начните фотографировать или сканировать все страницы чистовика. Черновик не сканируется и не проверяется. После этого соберите все фотографии или скан-копии в единый pdf файл с наименованием, содержащим Вашу фамилию и инициалы, и загрузите файл на сервер. Не покидайте конференцию, пока Вам не скажут, что файл успешно загружен и читаем.
- Все задания даны с листами ответов. Вы можете использовать листы ответов (нам будет удобнее проверять) или писать свои ответы на отдельных листах, что допустимо.
- Формулы и константы, необходимые для решения задач, приведены на последующих страницах.
- Вы можете использовать только те справочные материалы, которые находятся в комплекте заданий. Другие материалы не допускаются.

Желаем Вам успеха и удовольствия от решения задач!

## Физические константы, формулы и уравнения

Постоянная Авогадро	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8.314 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
Скорость света	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$
Постоянная Планка	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$
Константа Больцмана	$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}$
Постоянная Фарадея	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$
Стандартное давление	$p^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$
Ноль по шкале Цельсия	$273.15 \text{ К}$
Масса электрона	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ кг}$
Заряд электрона	$e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$
Атомная единица массы	$1 \text{ а.е.м.} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ кг}$
Ангстрем	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$
Электронвольт	$1 \text{ эВ} = 1.602 \times 10^{-19} \text{ Дж}$
Дальтон	$1 \text{ Да} = 1 \text{ г/моль}$
Обратный сантиметр	$1 \text{ см}^{-1} = 12.0 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$
Закон Ламберта-Бера	$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$
Уравнение радиоактивного распада	$N(t) = N_0 e^{-kt} = N_0 \left(\frac{1}{2}\right)^{t/t_{1/2}}$
Колебательная частота двухатомной молекулы	$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$
Вращательная постоянная двухатомной молекулы	$B = \frac{\hbar^2}{2\mu r_e^2}$
Вращательные уровни энергии линейной молекулы	$E_J = BJ(J+1)$

# Периодическая таблица

1																		18																	
1 H 1.008	2		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;">                     атомный номер  <b>Символ</b>                      атомная масса                 </div>														13	14	15	16	17	2 He 4.003													
3 Li 6.94	4 Be 9.01															5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18														
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95																		
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80																		
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3																		
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -																		
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -																		

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

### Задача 1. Синтез и реакционная способность комплексов

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Очки	1	4	5	1	2	1	<b>14</b>

Нагреванием желтых кристаллов вещества **X** (массовая доля металла **M** 43.92%) получают один из самых известных катализаторов. Известно, что при нагревании **X** с раствором гидроксида калия выделяется бесцветный газ **Y**, выпадает коричневый осадок **Z**, а фильтрат **L** дает белый осадок при действии нитрата серебра. При действии на насыщенный раствор **X** избытка твердого хлорида калия выпадает желтый осадок **X<sub>1</sub>** с массовой долей металла **M** 40,14 %.

При действии на **X<sub>1</sub>** сернистого газа образуется красный раствор, из которого выделяют кристаллы **X<sub>2</sub>**. Действием на **X<sub>2</sub>** раствора 2,2'-дипиридила в диметилсульфоксиде и последующим длительном кипячением получают желтые кристаллы вещества **X<sub>3</sub>**, водный раствор которого проводит электрический ток. Известно, что при нагревании **X<sub>3</sub>** выделяет пары летучей жидкости, превращаясь в дидерный комплекс **X<sub>4</sub>**.

При длительном (12 ч!!!) кипячении раствора **X<sub>3</sub>** в ацетоне с ацетилацетонатом натрия образуется желтый кристаллический продукт **X<sub>5</sub>**, раствор которого не проводит электрический ток. При действии на кристаллы **X<sub>5</sub>** раствором иода в ацетоне образуется продукт **X<sub>6</sub>**.

1. Предложите способ получения **X** из простого вещества **M**. Запишите уравнения реакций (без коэффициентов).

2. Запишите химические формулы веществ.

<b>X</b> –	<b>Y</b> –
<b>Z</b> –	<b>X<sub>1</sub></b> –

3. Изобразите строение веществ **X<sub>2</sub>** – **X<sub>6</sub>** (обязательно показать донорные атомы лигандов!)

**X<sub>2</sub>**

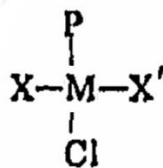
**X<sub>3</sub>**

$X_4$	$X_5$	$X_6$
-------	-------	-------

4. Дайте краткое (не более 2-х слов) объяснение необходимости длительного кипячения при проведении реакций, упомянутых в тексте задачи.

5. На раствор  $X_2$  последовательно действовали: (а) водным раствором нитрита натрия (эквимольным количеством по отношению к  $X_2$ ), (б) метиламином, (в) бромной водой. Изобразите структурную формулу конечного продукта.

6) Расположите комплексы М с трифенилфосфином (Р) и другими лигандами в порядке уменьшения длины связи М-Х.



$X$	$X'$
$Cl^-$	CO
$Cl^-$	$PMe_3$
$Cl^-$	Carbene

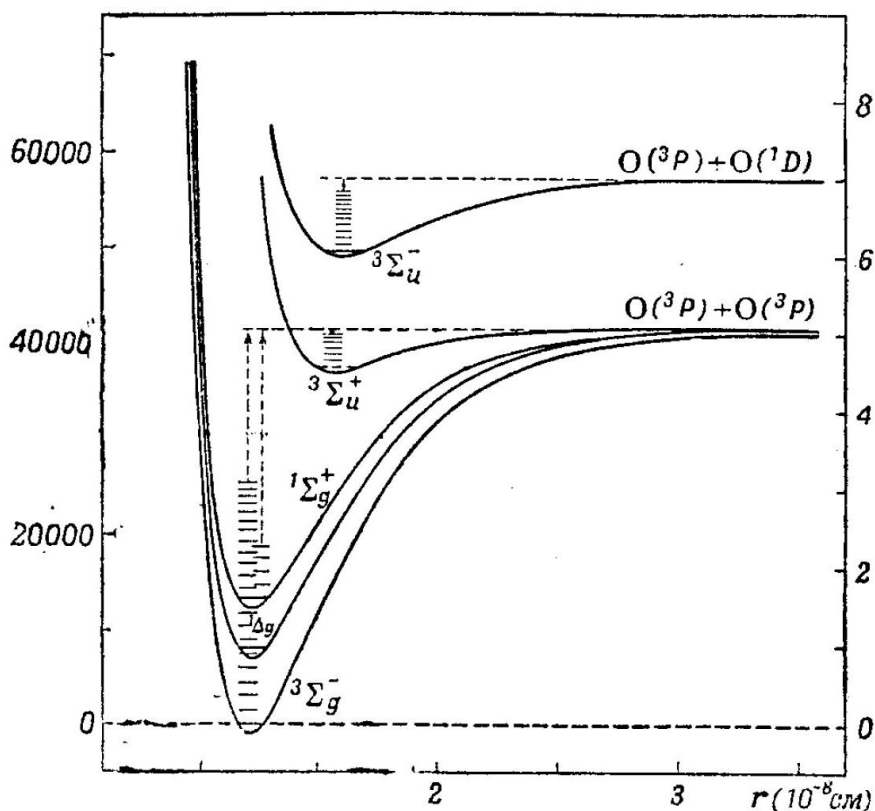
## Задача 2. Молекулярный кислород – энергетика и распад

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Очки	1	1	4	3	2	2	3	16

На рисунке приведены потенциальные кривые для пяти электронных состояний молекулы  $O_2$ . Для каждого состояния показаны колебательные уровни энергии.

Известно, что в основном электронном состоянии:

- энергия связи  $D_0 = 498$  кДж/моль
- колебательная частота изотопомера  $^{16}O_2$   $\nu = 1580$   $cm^{-1}$
- равновесное межъядерное расстояние  $r_e = 1.21$  Å.



1. В каких единицах выражена энергия на левой и правой вертикальной оси? Кратко объясните.

Левая ось:

Правая ось:

2. Запишите с помощью стрелочек электронную конфигурацию внешнего уровня возбужденного атома кислорода  $O(^1D)$ .

$2s$  —————  $2p$



3. Элемент кислород имеет три устойчивых изотопа с массовыми числами 16, 17 и 18. Для самого тяжелого устойчивого изотомера  $O_2$  рассчитайте колебательную частоту и энергию связи.

Расчёт:

$$\nu = \text{_____} \text{ см}^{-1}$$

$$D_0 = \text{_____} \text{ кДж/моль}$$

4. Найдите расстояние между соседними линиями (в  $\text{см}^{-1}$ ) во вращательном спектре  $^{16}O_2$ .

Расчёт:

$$\Delta\nu = \text{_____} \text{ см}^{-1}$$

5. По рисунку оцените длину волны света, который должна поглотить молекула  $O_2$  в основном состоянии, чтобы распасться на атомы, также находящиеся в основном состоянии:  
 $O_2 + h\nu \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$ .

Расчёт:

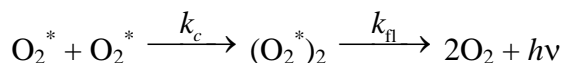
$$\lambda = \text{_____ нм}$$

6. Синглетным называют кислород в первом возбужденном состоянии,  $O_2^*(^1\Delta_g)$ . Оцените (с точностью до 100 нм) длину волны света, который испускает молекула синглетного кислорода при переходе в основное состояние.

Расчёт:

$$\lambda = \text{_____ нм}$$

Синглетный кислород в растворе светится красным светом (длина волны 634 нм). Это свечение приписывают димеру кислорода  $(O_2^*)_2$ , который медленно образуется при столкновении молекул  $O_2^*$ :



7. Интенсивность красного света пропорциональна концентрации димера. Концентрация синглетного кислорода экспоненциально убывает со временем:  $[O_2^*] = [O_2^*]_0 \cdot e^{-t/\tau}$ , где  $\tau$  – время жизни синглетного кислорода в растворе. Как зависит от времени интенсивность излучения димера? Каково его время жизни  $\tau_{\text{дим}}$ ?

Расчёт:

$$I_{\text{красн}}(t) =$$

$$\tau_{\text{дим}} =$$

### Задача 3. Общие представления о полимерах

Вопрос	1а	1б	2а	2б	2в	3а	3б	Всего
Очки	2	1	1	2	2	1	3	12

1. Полистирол **PS** был получен радикальной полимеризацией в присутствии *трет*-бутилпероксида. По результатам ЯМР 0.25% атомов углерода в полученном образце полимера принадлежат метильным группам.

а) Оцените диапазон возможных степеней полимеризации полученного образца.

б) Кратко опишите, какие дополнительные данные ЯМР помогли бы уточнить оценку.

*Процессами передачи цепи пренебречь. Если Вы не сможете ответить на этот вопрос, обозначайте в дальнейшем степень полимеризации полимера N.*

а)

б)

2. Образец **PS** обработан концентрированной серной кислотой при нагревании. Массовая доля серы в полученном полимерном продукте **PSS** составила 12%.

а) Укажите количество различных мономерных звеньев в структуре **PSS**.

б) Сколько различных диад может существовать в **PSS**? При необходимости подтвердите свой ответ, изобразив соответствующие структуры.

в) Считая реакционную способность различных звеньев полимера одинаковой и не зависящей от природы соседних звеньев, рассчитайте вероятность того, что произвольная тетрада **PSS** состоит из непрореагировавших звеньев полистирола. *Оптическую изомерию не учитывайте.*

а)

б)

в)

3. Образец **PSS** (10.0 г) растворили в 1000 г воды, нейтрализовали эквивалентным количеством NaOH и определили температуру замерзания полученного раствора, которая составила  $-0.040^{\circ}\text{C}$ .

а) Определите объем 0.1 М раствора щелочи (плотность 1 г/мл), необходимый для нейтрализации **PSS**.

б) Оцените степень диссоциации звеньев **PSS** в воде (приведите результат с точностью до 0.01). Криоскопическая константа воды  $K_K = 1.86 \text{ K}\cdot\text{кг}/\text{моль}$ .

а) Расчет

$$V(\text{NaOH}) = \text{_____ л}$$

б) Расчет

$$\alpha = \text{_____}$$

#### Задача 4. «Синяя» кислота

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Очки	4	3	2	4	2	2	1	18

Синильная кислота (HCN) получила своё название благодаря тому, что была выделена из берлинской лазури ярко-синего цвета. Она смешивается с водой в любых пропорциях и имеет  $pK_a = 9.21$ .

1. Какое значение pH будут иметь следующие растворы: а) 0.1 М HCN, б) 0.1 М NH<sub>4</sub>CN ( $pK_b(\text{NH}_3) = 4.76$ )? Ответ подтвердите расчётами.

а) Расчёт:

Ответ: pH \_\_\_\_\_

б) Расчёт:

Ответ: pH \_\_\_\_\_

Раствор 0.100 М HCN титровали раствором NaOH. Значение pH в точке эквивалентности составило 11.04.

2. Раствор NaOH какой концентрации (М) использовался при титровании?

Расчёты:

Ответ:  $c(\text{NaOH}) = \underline{\hspace{2cm}}$  М

3. Рассчитайте степень оттитрованности (%) при pH 7.

Расчёты:

Ответ: Степень оттитрованности =  $\underline{\hspace{2cm}}$  %

Детектировать HCN в воздухе можно с помощью газовой хроматографии. При проведении анализа были получены следующие времена удерживания ( $t_R$ ) для серии *n*-алканов:

<i>n</i> -Алкан	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>
$t_R, c$	20.0	23.1	26.2	32.5	45.0	70.0	120

Индекс Ковача для HCN для используемой колонки равен 320. Он рассчитывается по следующей формуле:

$$I_x = 100 \left( \frac{\lg k_x - \lg k_z}{\lg k_{z+1} - \lg k_z} + z \right),$$

где  $k = (t_R - t_0) / t_0$  – фактор удерживания ( $t_0$  – мёртвое время колонки),  $z$  и  $z+1$  – числа атомов углерода в соседних  $n$ -алканах, один из которых удерживается слабее, а второй сильнее, чем исследуемое вещество  $x$ .

4. Рассчитайте, какое время удерживания (с) будет соответствовать HCN.

Расчёты:

Ответ:  $t_R$  (HCN) = \_\_\_\_\_ с

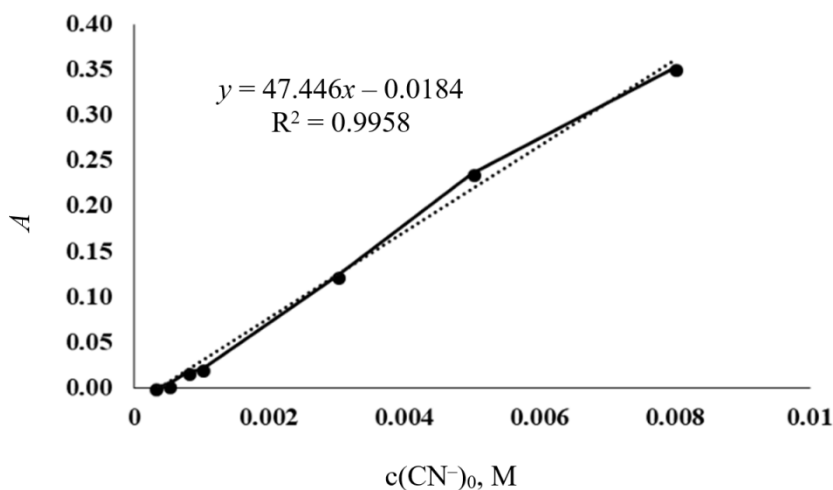
Количественно определить содержание синильной кислоты и цианидов в растворе можно с помощью метода спектрофотометрии. Для этого в исследуемый раствор при pH 6 добавляют соль  $Ni^{2+}$  и измеряют оптическую плотность ( $A$ ) полученного жёлтого раствора цианидного комплекса никеля.

5. Определите состав цианидного комплекса никеля, если тангенс угла наклона графика  $E - pCN$  при 298 К и неизменной концентрации комплекса равен 118 мВ ( $E$  – электродный потенциал пары  $[Ni(CN)_n]^{2-n}/Ni$ ,  $pCN = -\lg[CN^-]$ ). Константа устойчивости комплекса составляет  $\beta_n = 1.8 \cdot 10^{14}$ .

Расчёты:

Ответ: Формула комплекса \_\_\_\_\_

Измерения оптической плотности проводили при длине волны 308 нм и ширине кюветы 1.5 мм. При этом получили следующий градуировочный график зависимости оптической плотности от концентрации цианида в исходном растворе:



6. Рассчитайте молярный коэффициент экстинкции (укажите размерность!) цианидного комплекса никеля.

Расчёты:

Ответ:  $\varepsilon =$  \_\_\_\_\_

При проведении анализа при более высоких значениях pH, оптическая плотность резко возрастает до значения 2–3 в исследуемом диапазоне концентраций, и зависимость  $A$  от концентрации перестаёт быть линейной.

7. Приведите уравнение реакции, которое могло бы объяснить резкое повышение оптической плотности и отклонение от линейности при  $\text{pH} > 6$ .

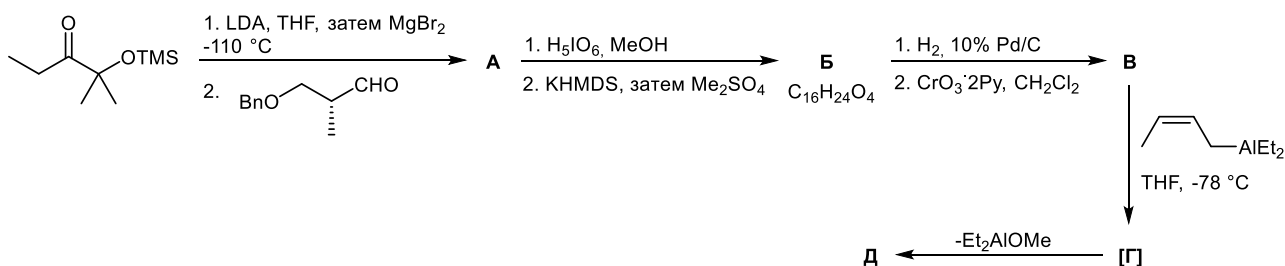
Уравнение реакции:



### Задача 5. Селективный полный синтез природных гетероциклов

Вопрос	1	2	3	4	Всего:
Очки	8	4	6	12	3

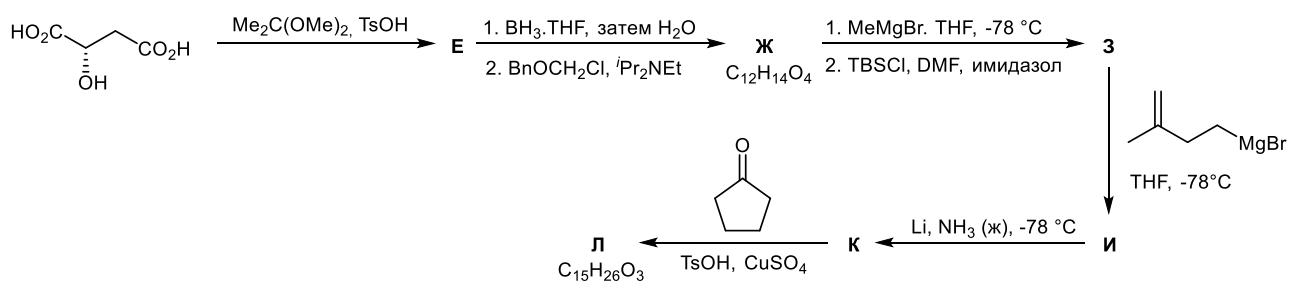
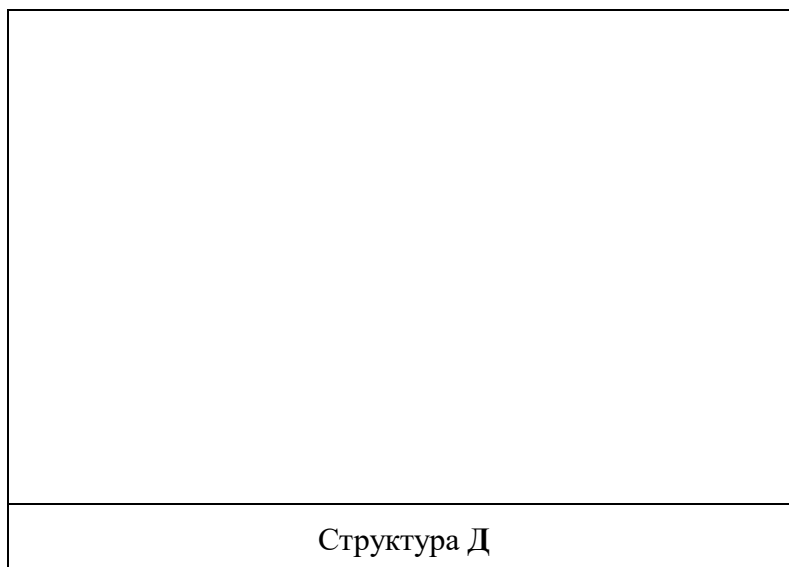
Гетероциклические фрагменты встречаются в огромном количестве природных соединений. Особую сложность составляет стереоселективный синтез насыщенных гетероциклических систем, поскольку они содержат много стереоцентров. Рассмотрим фрагменты полного синтеза антибиотика Моненсина, в которых многократно используется ациклический стереоконтроль в реакциях присоединения по карбонильной группе.



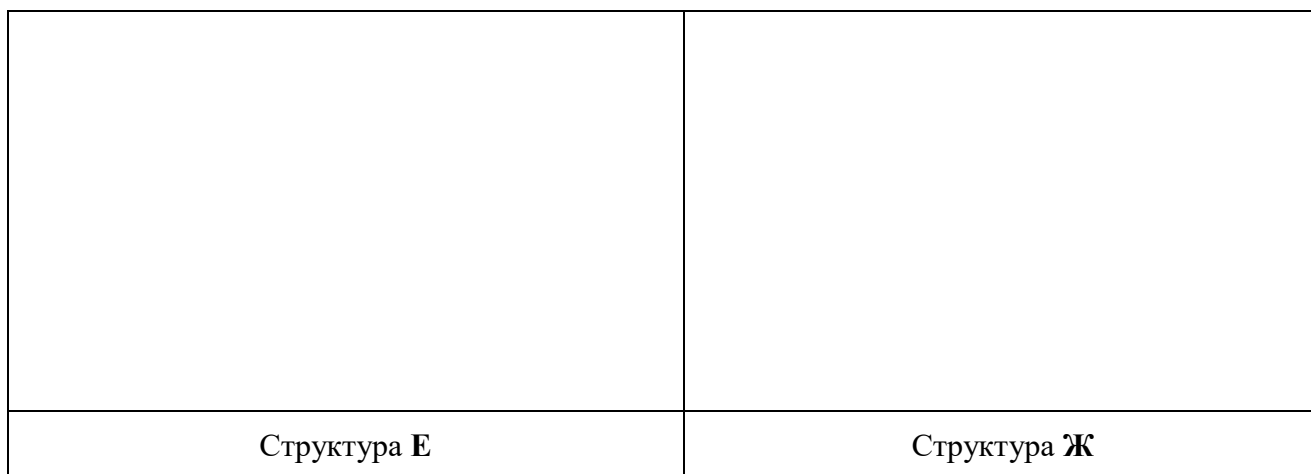
1. Изобразите структурные формулы соединений А–Г с указанием стереохимии. Для определения стереохимии соединений А и Г используйте модель Фелкина-Ана с хелатированием.

Структура А	Структура Б
Структура В	Структура Г

2. Изобразите структуру циклического соединения Д с указанием стереохимии. Рядом с каждым стереоцентром укажите его абсолютную конфигурацию по R/S номенклатуре.



3. Изобразите структурные формулы соединений **Е–Л** с указанием стереохимии. Для определения стереохимии соединения **И** используйте модель Фелкина-Ана с хелатированием.



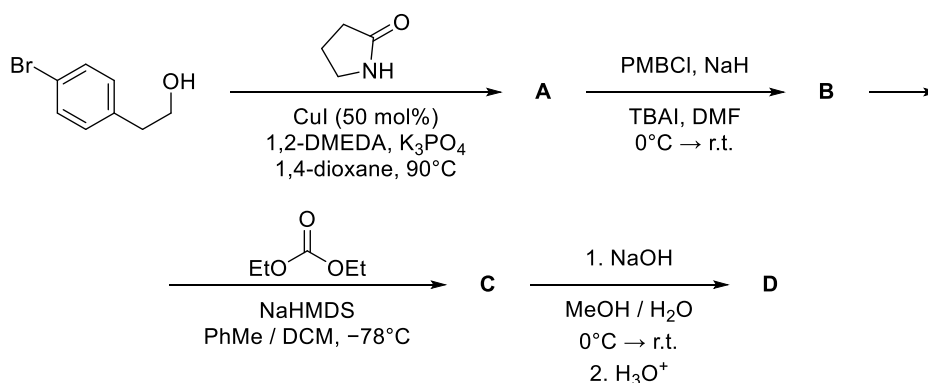
Структура <b>З</b>	Структура <b>И</b>
Структура <b>К</b>	Структура <b>Л</b>



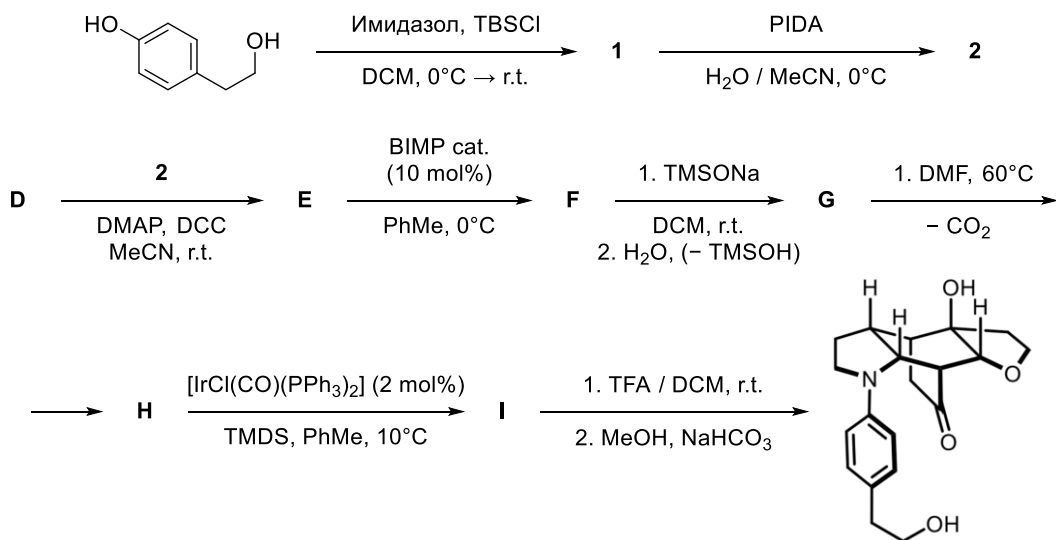
Существует довольно много подходов к синтезу гетероциклических систем. Некоторые из них продемонстрированы в опубликованной буквально на днях статье профессора Даррена Дж. Диксона и коллег из его научной группы. В статье сообщается об осуществлённом девятистадийном энантиоселективном полном синтезе (+)-Инкаргранина А.

Алкалоид инкаргранин А был впервые выделен Чжаном и коллегами в 2009 году из растения *Incarvillea mairei* var. *grandiflora*, широко известного как китайская трубчатая лиана (см. изображение слева). Он имеет [2,2,2]-бициклооктановое ядро с шестью смежными стереоцентрами.

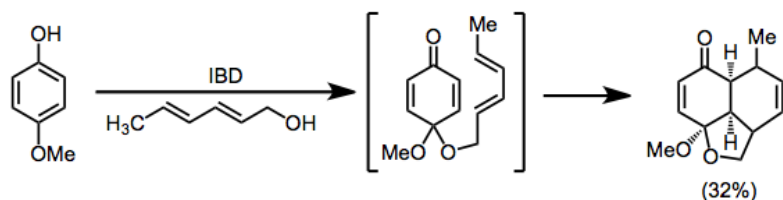
Ниже представлена схема синтеза (+)-Инкаргранина А. Сперва был осуществлён синтез соединения **D**.



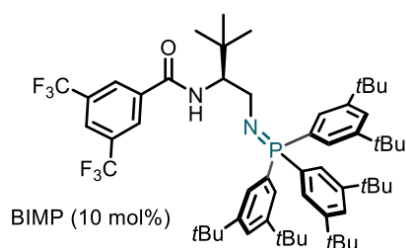
Параллельно было синтезировано соединение **2**, что используется в синтезе далее.



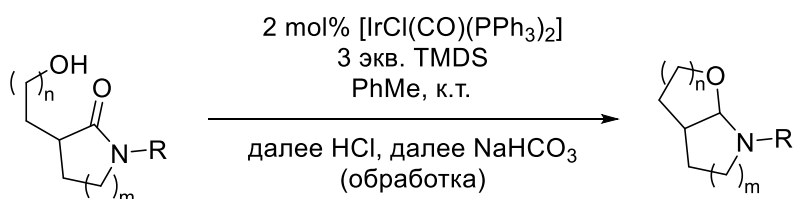
Известно, что PIDA (phenyliodine(III) diacetate, IBD) обеспечивает окисление соединения **1** гипервалентным иодом до хиноидной структуры **2**. При добавлении внешних нуклеофилов в данной системе могут происходить также дальнейшие реакции нуклеофила с полученным хиноном. Например,



Стадия **E** → **F** представляет собой ключевое в данном синтезе превращение. Катализатор ВІРМ (иминофосфоран) является хиральным основанием Брэнстеда, что способствует протеканию органокатализируемого энантиоселективного внутримолекулярного присоединения по Михаэлю. Структура катализатора ВІРМ представлена ниже. В результате соединения **F** было получено в виде единственного диастереомера.



Использование комплекса Васки ( $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ ) в сочетании с таким силановым восстановителем, как 1,1,3,3-тетраметилдисилоксан (TMDS), позволяет получить соответствующий гемиамираль **I** из третичного амида **H**.



4. Изобразите структурные формулы соединений **1**, **2** и **A–I**.

Структура <b>1</b>	Структура <b>2</b>
Структура <b>A</b>	Структура <b>B</b>
Структура <b>C</b>	Структура <b>D</b>
Структура <b>E</b>	Структура <b>F</b>

Структура Г	Структура Н
Структура I	

**Условные обозначения:**

1,2-DMEDA =	TBAI = $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{I}^-$	TMDS =
PMBCl =	NaHMDS =	TFA = $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$
TBSCl =	PIDA =	DMAP =
DCM = $\text{CH}_2\text{Cl}_2$	DMF =	DCC =
TMSONa = $(\text{CH}_3)_3\text{SiONa}$	Me = $\text{CH}_3$	Et = $\text{C}_2\text{H}_5$
Ph = $\text{C}_6\text{H}_5$	r.t. = Комнатная температура	DMF = N,N-диметилформамид
Bn = $\text{CH}_2\text{Ph}$	Ts = $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$	THF = Тетрагидрофуран
Py = пиридин	LDA = Диизопропиламид лития	<sup>i</sup> Pr = изопропил

### Задача 6. Комплексы элемента X

<b>Вопрос</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>	<b>8</b>	<b>Всего</b>
<b>Очки</b>	5	1	2	4	2	1	4	1	<b>20</b>

Простое вещество X – 3d-металл, хорошо растворимый в кислотах-неокислителях. Как и многие переходные элементы, X обладает множеством разнообразных комплексных соединений. Для получения октаэдрического аммиачного комплекса A1 применяют очень необычный способ: окрашенную безводную соль B ( $\omega(X) = 32.84\%$ ) помещают в жидкий аммиак в присутствии амида натрия. Продукт данного превращения имеет желтую окраску, в отсутствие катализатора образуется темно-красный комплекс A2 изомерный комплексу A1. При термическом разложении A1 получается незаряженный зеленый комплекс A3. Составу комплекса A3 соответствует 2 геометрических изомера, а у комплекса A2 геометрических изомеров нет.

1. Установите состав неизвестных веществ.

<b>X</b>	<b>B</b>	<b>A1</b>	<b>A2</b>	<b>A3</b>

2. Какой тип изомерии характеризует комплексы A1 и A2?

- А) оптическая
- Б) ионизационная
- В) геометрическая
- Г) полимеризационная
- Д) изомерия связи

3. Изобразите геометрические изомеры, соответствующие составу комплекса A3.

Альтернативный способ получения A1 заключается в использовании окислительно-восстановительных реакций. Так в реакции между подкисленным раствором соли B с металлическим цинком в инертной атмосфере образуется соль C. C легко образует аммиачный комплекс D при добавлении концентрированного раствора аммиака и твердого хлорида аммония. Полученный комплекс D оставляют на сутки в аммиачном буфере ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{Cl}$ ) и отсутствии доступа воздуха, в результате одноэлектронного окисления образуется A1.

4. Запишите уравнения упомянутых химических превращений.

Получение <b>C</b>
Получение <b>D</b>
Получение <b>A1</b> из <b>D</b>

5. Изобразите расщепление *d*-орбиталей центрального атома в комплексной частице **D**, если известно, что в структуре два расстояния X–лиганд составляют 2.76 Å, а четыре других – 2.07 Å. Подпишите каждую орбиталь и распределите электроны на них.

При низких температурах (4.2 – 10 К) было обнаружено существование необычного карбонила состава  $X(CO)_5$ , имеющего тригонально-бипирамидальное строение.

6. А какой состав имеет моноядерный карбонил металла **X** по правилу Сиджвика?

7. Изобразите расщепление *d*-орбиталей **X** в пентакарбониле, подпишите каждую орбиталь и распределите электроны центрального атома на них.

8. Возможен ли эффект Яна-Теллера 1 рода для приведенной Вами схемы в п. 7?

- А) Да, возможен
- Б) Нет, невозможен



### Задача 7. Изотерма Ленгмюра: перспективы

Вопрос	1	2	3	4	5	Всего
Очки	1	3	3	4	5	16

В начале XX века Ирвинг Ленгмюр предложил способ для описания взаимодействия молекул с поверхностью адсорбента. В своей теории он предположил, что адсорбцию можно описать как динамическое равновесие:

$$A_g + S \rightleftharpoons A_{\text{адс.}}; \quad k_a p(1 - \theta_A) = k_d \theta_A;$$

$$K = \frac{k_a}{k_d} = \frac{\theta_A}{p(1 - \theta_A)}; \quad v = v_{\text{max}} \theta_A = v_{\text{max}} \frac{Kp}{1 + Kp}.$$

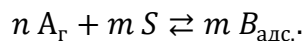
1. Какие ещё постулаты лежат в основании изотермы Ленгмюра?

С тех было предложено множество модификаций этого уравнения, учитывающих те или иные особенности. Самый простой вариант – рассмотреть наличие нескольких видов адсорбционных центров с различной теплотой адсорбции.

2. Получите выражение для количества молей вещества, адсорбированного поверхностью с двумя видами адсорбционных центров. Доля адсорбционных центров первого типа составляет  $\varphi_1$ , а соответствующая константа адсорбции  $K_1$ ; аналогично, для центров второго типа:  $\varphi_2$  и  $K_2$ .

v =

В другом варианте учитывают не только взаимодействия между молекулой и адсорбентом, но и между молекулами в газовой фазе и на поверхности:



3. Получите выражение для количества молей адсорбированного вещества с учётом взаимодействий молекул в газовой фазе и на поверхности.

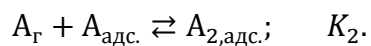
$v =$

В третьем варианте рассматривают адсорбцию ограниченно растворимых веществ. При этом оказывается, что скорость десорбции также зависит от концентрации растворённого вещества: скорость десорбции максимальна, когда адсорбируемое вещество в растворе отсутствует ( $C = 0$ ), и равна нулю, когда раствор насыщен адсорбируемым веществом ( $C = C_s$ ).

4. Запишите выражение для скорости десорбции вещества, описывающее приведённую выше закономерность, и получите выражение для количества молей адсорбированного вещества с ограниченной растворимостью.

$v =$

Последний вариант – учесть возможность многослойной (в простейшем случае двухслойной) адсорбции:



5. Выразите зависимость количества молей адсорбированного вещества от давления, констант  $K_1$  и  $K_2$  и ёмкости монослоя  $V_{\text{max}}$ .

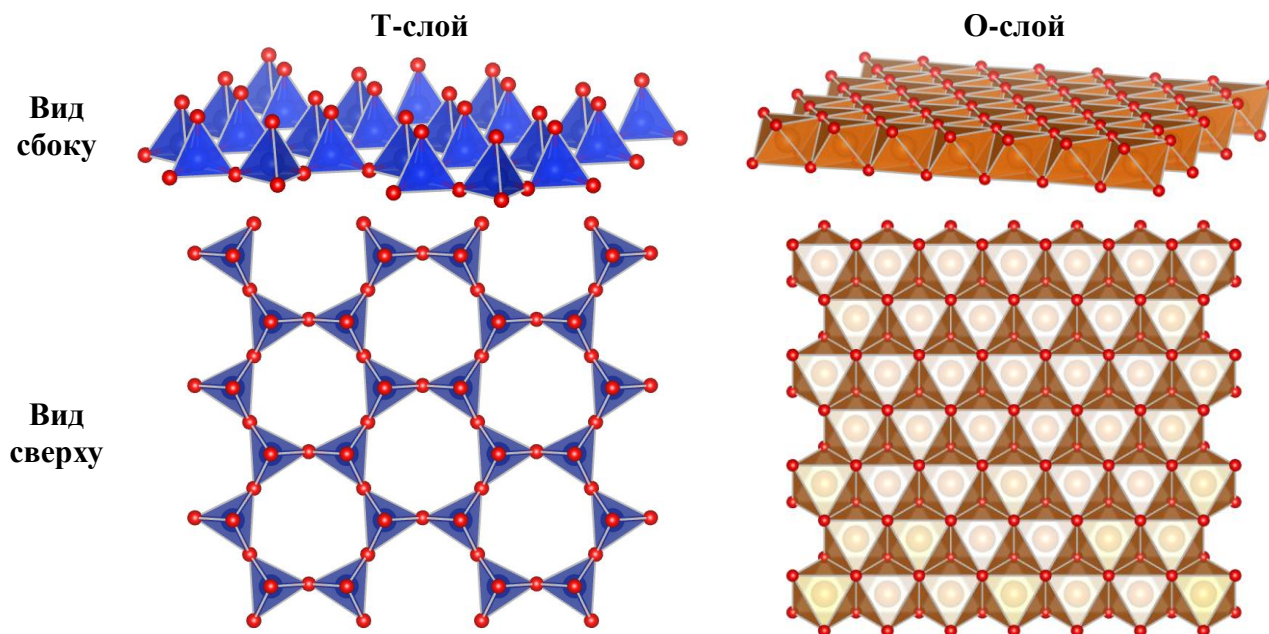
$v =$

## Задача 8. Слоистые материалы

Вопрос	1	2	3	4	5	Сумма
Очки	4	6	3	4	3	<b>20</b>

Слоистые материалы составляют группу материалов с высокой анизотропией проявляемых функциональных свойств, что связано с особенностями химического взаимодействия. В 2D слое атомы или ионы связаны сильными ковалентными или ионными взаимодействиями, в то время как между слоями взаимодействие зачастую значительно слабее. Благодаря такой структуре некоторые слоистые материалы способны интеркалировать в межслоевое пространство различные молекулы и ионы, что используется, например, для получения анодных и катодных материалов.

Одной из важных групп слоистых материалов являются глинистые минералы, представляющие собой силикаты алюминия с переменным количеством железа, магния, щелочных металлов и других катионов. В их структуре можно выделить два типа слоев – тетраэдрический (Т) и октаэдрический (О). Эти слои объединяются, формируя сложную слоистую кристаллическую структуру.



1. Тетраэдрические и октаэдрические слои являются распространенными структурными элементами и многих других слоистых материалов. Так Т-слои присутствуют в структуре слоистого силиката лития **А**, а из О-слоев состоит один из сульфидов молибдена **В**. **Определите А и В. Сравните** силу связывания слоев в структурах **А** и **В**, **указав** основной тип их взаимодействия.

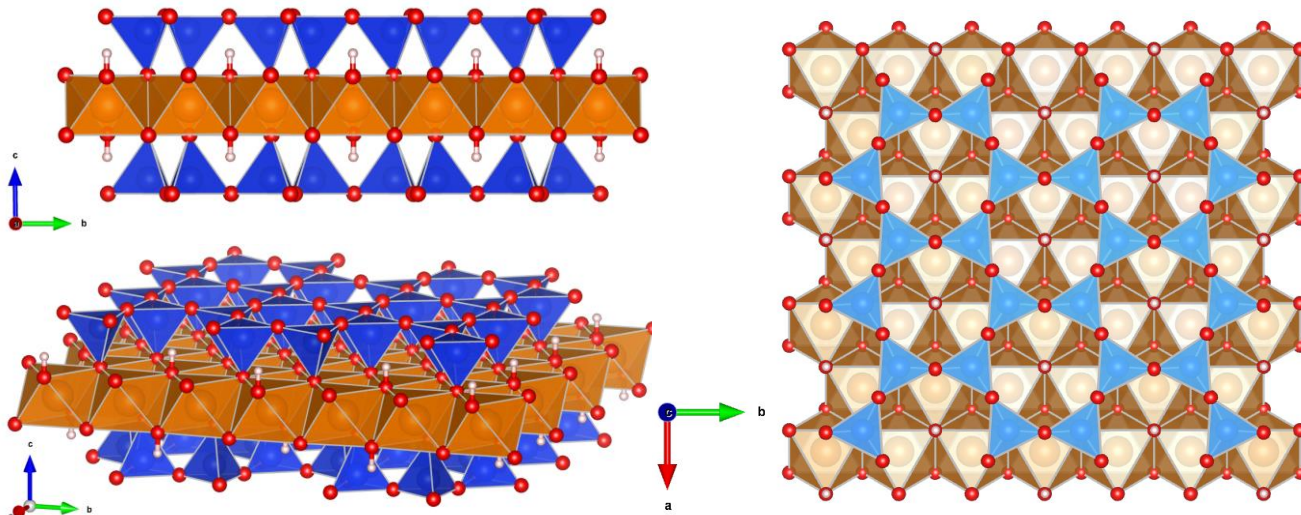
Расчет:

Формула **А**, тип взаимодействия:

Формула **В**, тип взаимодействия:

Сравнение силы связывания:

Глинистый минерал **С** имеет минимальную твердость по шкале Мооса (1 балл). Структуру слоя **С** (представлена на рисунках ниже) можно сокращенно описать как **Т-О-Т**.



2. **Определите** брутто-формулу минерала **С** и заряд металла в октаэдрическом окружении, считая слои нейтрально заряженными. Металл, формирующий октаэдрический слой обозначьте буквой **М**.

Расчет

Брутто-формула **С**:

3. Одним из механизмов формирования залежей **C** является взаимодействие углекислого газа с другим глинистым минералом **D**, в структуре которого слои описываются как **T-O**. Процесс формирования не сопровождается ОВР. *Предложите* простейшую брутто-формулу минерала **D**, если его слои также не заряжены. *Напишите* уравнение образования **C**.

Расчет:

Брутто-формула **D**:

Уравнение образования **C**:

4. Расстояние между атомами **M** соседних слоев в структуре **C** составляет  $9.19\text{\AA}$ , а среднее расстояние **M-O** равно  $2.03\text{\AA}$ ; линия связывающая ближайшие атомы **M** соседних плоскостей перпендикулярна плоскости слоя. *Определите* плотность **C**. Молярную массу **M** примите равной 50. *Если вы не смогли решить пункт 2, то примите молярную массу соединения **C** равной 100 г/моль на один атом **M**.*

Расчет:

Плотность **C** ( $\text{г/см}^3$ ):

Решетка реальных кристаллических объектов не является бесконечной, и некоторые специфические свойства определяются поверхностью материала. При этом состав функциональных групп на поверхности может отличаться от структуры материала в объеме. Наночастицы **C**, диспергированные в воде, рассматриваются как один из перспективных катализаторов, толщина частиц составляет несколько слоев. В структуре наночастиц **C** есть

два типа поверхности – основная («вид сверху»; перпендикулярно оси **c**) и боковая («вид сбоку»; перпендикулярно осям **a** и **b**).

**5. Какие** функциональные группы находятся на основной и боковой поверхностях наночастиц **C**? **Какие** кислотно-основные свойства проявляют эти группы? Слои остаются нейтрально заряженными, **M** имеет постоянную степень окисления. Наночастицы диспергированы в воде.

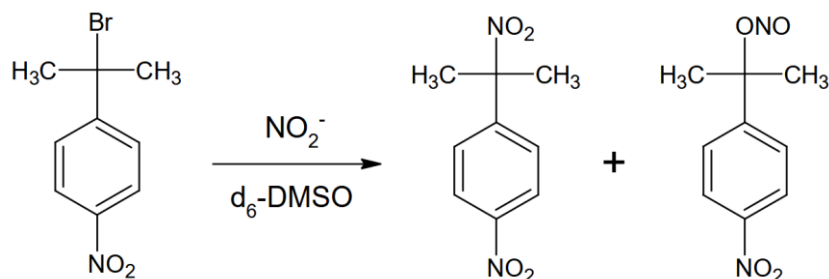
Функциональные группы и свойства основной поверхности:

Функциональные группы и свойства боковой поверхности:

### Задача 9. Нуклеофильное замещение

Вопрос	1	2	3	4	5	Сумма
Очки	2	10	5	6	5	28

Вследствие высокой диэлектрической проницаемости ( $\epsilon = 47$ ) диметилсульфоксид – удобный растворитель для изучения механизмов реакций нуклеофильного замещения при высоких концентрациях нуклеофила. Одна из таких реакций — взаимодействие *n*-нитрокумилбромида с нитрит-ионом в дейтерированном ДМСО. Основные продукты взаимодействия – нитро- и нитрито-производные.



Серия кинетических экспериментов при большом избытке нитрита дала следующие зависимости концентрации реагента (обозначен как RBr) от времени:

$[\text{NO}_2^-]_0 = 0.1 \text{ M}$							
$t, \text{ ч}$	0	1	2	3	5	7	10
[RBr], mM	3.00	2.52	2.12	1.78	1.26	0.89	0.53

$[\text{NO}_2^-]_0 = 0.3 \text{ M}$							
$t, \text{ ч}$	0	1	2	3	5	7	10
[RBr], mM	3.00	2.29	1.75	1.33	0.78	0.45	0.20

$[\text{NO}_2^-]_0 = 0.5 \text{ M}$							
$t, \text{ ч}$	0	0.5	1	1.5	2	3	5
[RBr], mM	3.00	2.42	1.95	1.57	1.27	0.82	0.35

$[\text{NO}_2^-]_0 = 0.8 \text{ M}$							
$t, \text{ ч}$	0	0.5	1	1.5	2	3	5
[RBr], mM	3.00	2.01	1.36	0.92	0.62	0.28	не обнаруж

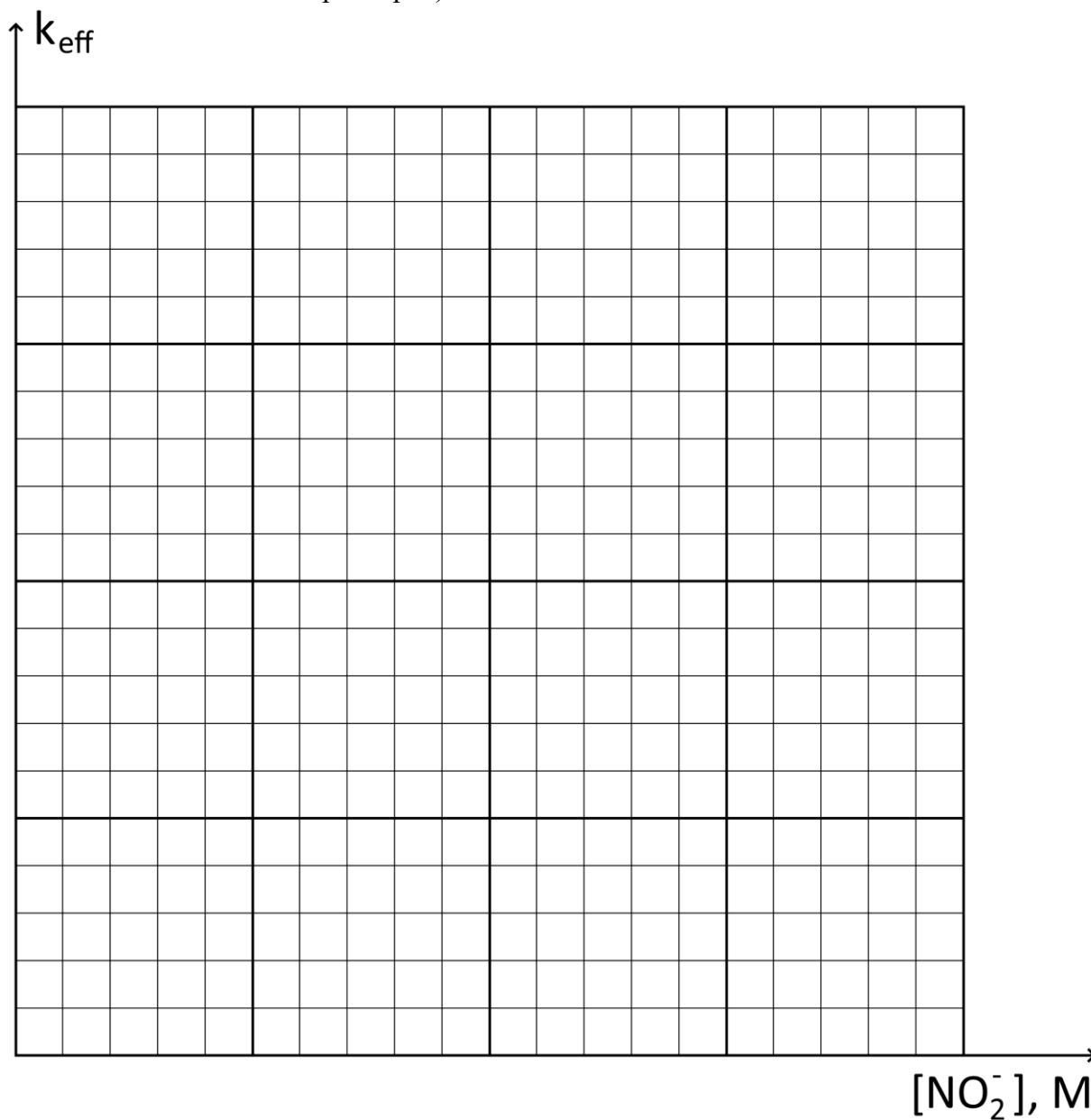
1. Почему для проведения кинетических экспериментов использовали именно дейтерированный ДМСО? Поставьте галочку(и) в подходящую(ие) ячейку(и).

- в недейтерированном ДМСО не растворяется нитрит натрия
- для того, чтобы легче было следить за концентрацией реагентов и продуктов
- недейтерированный ДМСО взаимодействует с реагентом, образуя побочные продукты



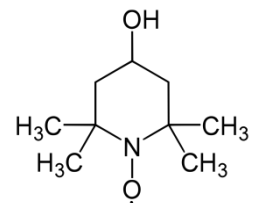
2. Определите эффективный порядок реакции по  $R_{Br}$  и рассчитайте эффективную константу скорости при каждой указанной концентрации  $NO_2^-$ .

3. Нанесите рассчитанные вами в вопросе 2 значения эффективной константы скорости на график. Не забудьте указать размерность константы и параметры шкалы. Найдите выражение для зависимости эффективной константы скорости от концентрации нитрита (с численными значениями параметров).



$k_{\text{eff}} =$

4. Используя результаты, полученные в вопросах 2 и 3, предложите механизм реакции. Укажите медленные и быстрые стадии. Используйте следующий дополнительный факт: скорость реакции не меняется при добавлении к реакционной смеси бромида натрия или 4-гидрокси-ТЕМРО (см.рис.).



5. При повышении концентрации нитрит-иона от 0.1 М до 1.0 М соотношение нитро- и нитрито-продуктов  $[RNO_2]/[RONO]$  увеличивается от 3.1 до 4.8. Объясните данный факт.

### Задача 10. Биохимия

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Сумма
Очки	0,5	0,5	1	2,5	1	1,5	2	0,5	0,5	<b>10</b>

Аминокислота **X** является изомером канонической аминокислоты **Y** (40.43% С, 15.72% N, 35.91 O).

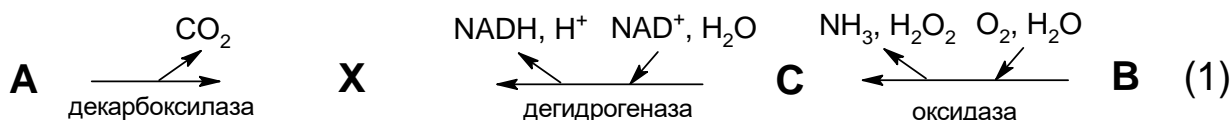
1. Изобразите структуры **X** и **Y**. Приведите расчеты.

Расчеты:	
<b>X</b>	<b>Y</b>

2. Сколько асимметрических атомов углерода (N) присутствует в **X** и **Y**?

<b>X</b> N = _____	<b>Y</b> N = _____
--------------------	--------------------

**X** не обнаруживается в белках, но это природное соединение, биосинтетические пути которого многообразны. Так, исходными веществами могут быть каноническая аминокислота **A** и соединение **B** (см. ниже, на схеме представлены уравнения реакций).



3. Приведите структуру **A**, указав стереохимию.

**B** (37.84 масс.% N) состоит из атомов трех элементов.

4. Изобразите все возможные структурные изомеры **B**.

Расчет:
---------

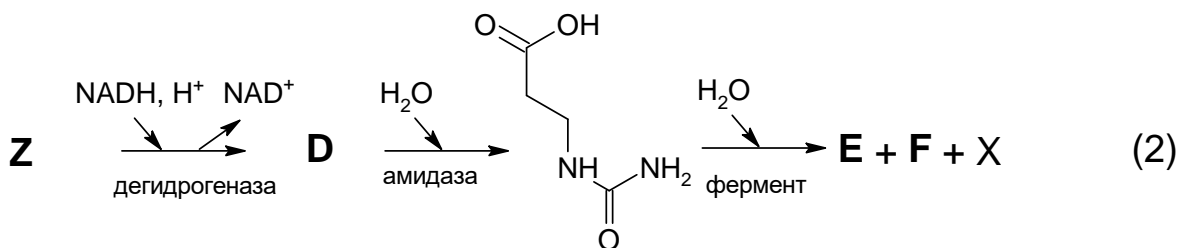
Изомеры:

**B** – продукт метаболизма природных полиаминов, содержит два типа атомов водорода, связанных с углеродом, в **B** отсутствуют асимметрические центры.

5. Изобразите структуры **B** и **C**.

<b>B</b>	<b>C</b>

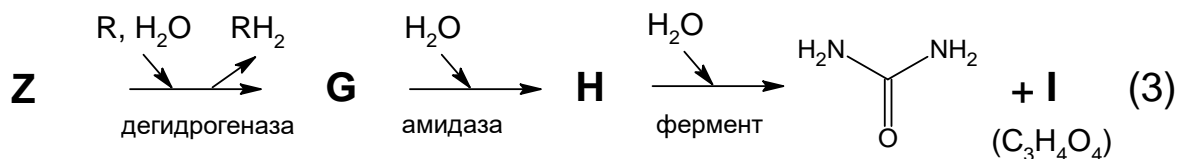
Другое исходное вещество, ведущее к **X**, – одно из главных азотистых оснований, моноциклическое пиримидиновое основание **Z**, содержащее две карбонильные группы и не содержащее других экзоциклических групп (схема 2). В результате восстановительного катаболизма **Z**, помимо **X**, получают 2 газа **E** и **F**, хорошо растворимых в воде:



6. Изобразите структурные формулы **Z**, **D**, **E** и **F**.

<b>Z</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>

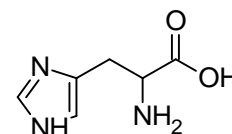
Наряду с восстановительным, у ряда организмов реализуется и окислительный катаболизм **Z** (схема 3), ведущий к мочеvine и соединению **I**.



7. Изобразите структуры **G**, **H** и **I**. Учтите, что амидаза разрывает цикл в **G** по той же связи, что и в **D** (схема 2).

<b>G</b>	<b>H</b>	<b>I</b>

Карбоксильная группа **X** реагирует с соединением, приведенным справа. Продукт реакции **J**, будучи буфером при pH около 7, способствует большей работоспособности человека,



8. Изобразите структуру **J** и укажите группу, обеспечивающие буферные свойства.

9. Изобразите вещество, которое накапливается при интенсивной работе и которое могло бы приводить к изменению pH и, как следствие, активности ферментов в отсутствие **J**.