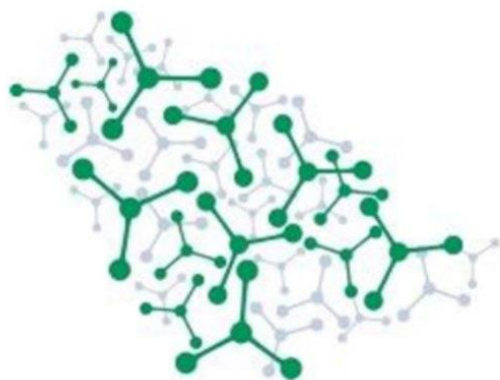


56-я Международная химическая Олимпиада



56THIChO International
Chemistry Olympiad
Saudi Arabia 2024

Отборочный теоретический тур

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова
16 июня 2024 г.

Общие указания

- Данный комплект заданий теоретического тура содержит **9 задач** с листами ответов и занимает **45 страниц**.
- Максимально возможная сумма баллов – **60**.
- На выполнение заданий Вам отводится **5 часов**.
- Начинайте работу после команды «Старт».
- 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.
- **Записывайте решение только в листы ответов. Обратную сторону листов с заданиями можно использовать в качестве черновика. Черновики не оцениваются.**
- Вы должны немедленно прекратить работать после того, как прозвучит команда «Стоп». Если Вы не прекратите писать в течение 1 минуты, Ваш результат за всю олимпиаду будет аннулирован.

Желаем Вам удачи!

Периодическая таблица

1																	18
1 H 1.008																	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 24.30	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 -

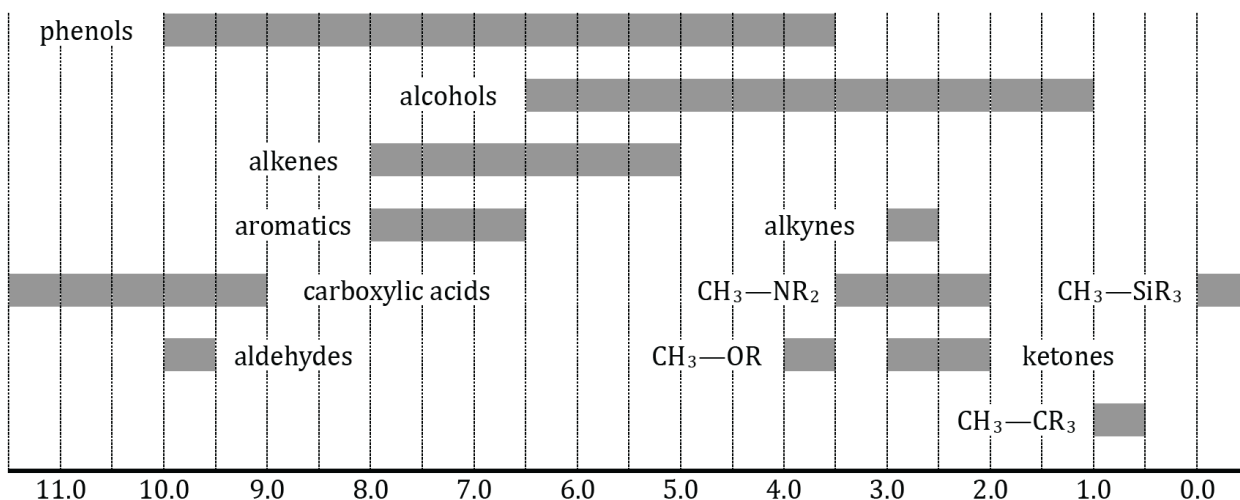
Физические константы, формулы и уравнения

Постоянная Авогадро	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8.314 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
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 К
Атомная единица массы	$1 \text{ а.е.м.} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ кг}$
Ангстрем	$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$
Ионное произведение воды	$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$
Энергия Гиббса	$G = H - TS$
Связь константы равновесия с энергией Гиббса	$K_p = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$
Связь K_p и K_c	$K_p = K_c \left(\frac{C^\circ RT}{p^\circ}\right)^{\Delta\nu}$
Зависимость концентрации от времени	0-й порядок: $C(t) = C(0) - kt$ 1-й порядок: $\ln C(t) = \ln C(0) - kt$ 2-й порядок: $1/C(t) = 1/C(0) + kt$
Уравнение Гендерсона-Хассельбальха	$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
Уравнение Аррениуса	$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Спектроскопия ЯМР

^1H NMR

Chemical shifts of hydrogen (in ppm /TMS)



Константы спин-спинового взаимодействия

Structural Type	J (Hz)
$\text{H}-\text{C}-(\text{C})_n-\text{C}-\text{H}$	0 (unless in a rigid ideal orientation)
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{X}$	6 to 8
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \\ \text{C}-\text{H}-\text{X} \\ \\ \text{H}_3\text{C} \end{array}$	5 to 7
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{X} \quad \text{Y} \end{array}$	2 to 12 (depends on dihedral angle and the nature of X and Y)
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	0.5 to 3
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	12 to 15 (must be diastereotopic)

Structural Type	J (Hz)
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \quad \text{H} \end{array}$	12 to 18
$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \end{array}$	7 to 12
$\begin{array}{c} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \quad \text{H} \end{array}$	0.5 to 3
$\begin{array}{c} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \quad \text{C}-\text{H} \end{array}$	3 to 11 (depends on dihedral angle)
$\begin{array}{c} \quad \quad \quad \text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	2 to 3
	o 6 to 9 m 1 to 3 p 0 to 1

Список задач

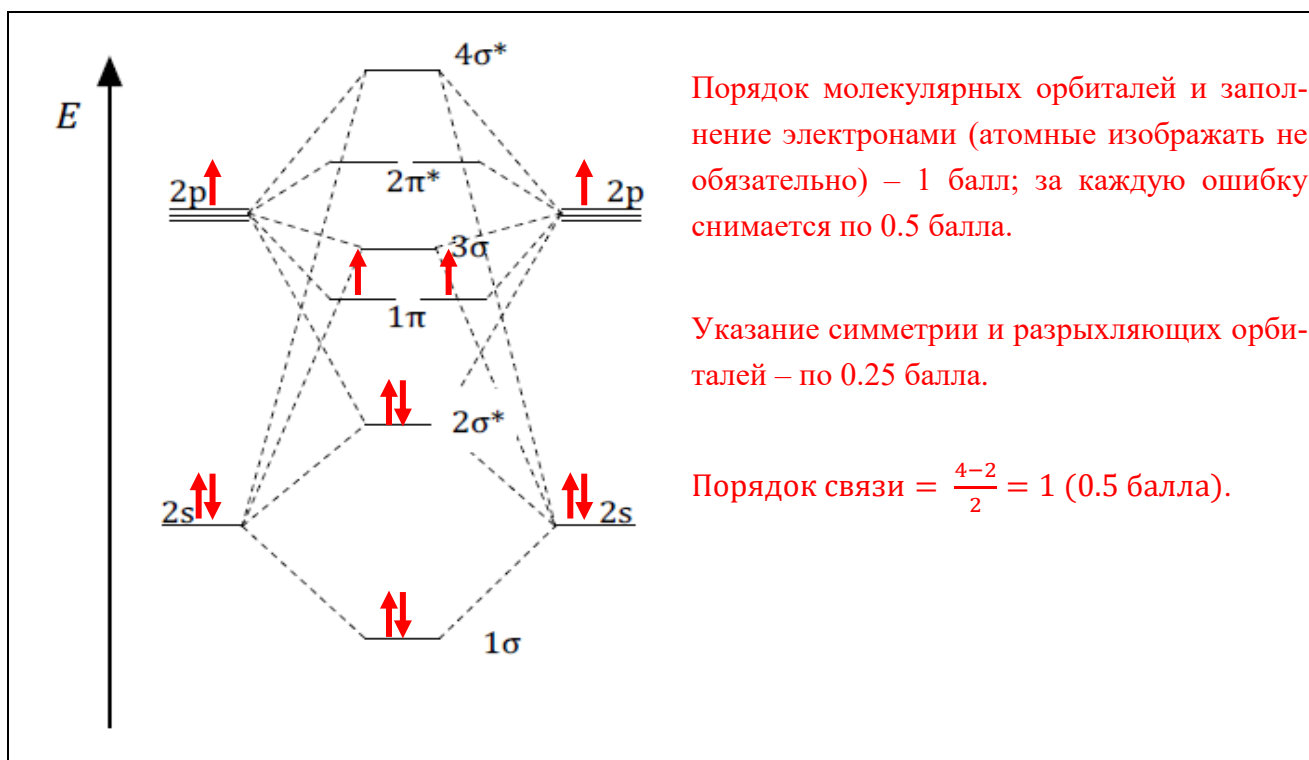
Название	Баллы
1. Инверсия орбиталей	7
2. Равновесие разложения при различных условиях	6
3. Русский аналог берлинской лазури	5
4. Полный синтез макродиактона	7
5. Кислотно-основное титрование	7
6. Кинетика окисления спиртов и тиолов дихроматом	7
7. "Хранители" и проводники	7
8. Полимеры	7
9. Трехстадийная схема ферментативных реакций	7
	Всего – 60

Задача 1. Инверсия орбиталей (7 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Очки	2	1.5	1	1	2	1.5	1	10
Оценка								

Относительное положение молекулярных орбиталей по энергии определяет порядок их заполнения электронами. В некоторых случаях ожидаемый порядок орбиталей может нарушаться, что существенно влияет на распределение электронов в молекуле и химические свойства. Инверсия орбиталей характерна для двухатомных молекул первой половины 2-го периода вследствие взаимодействия близких по энергии и симметрии 2s и 2p орбиталей.

- Изобразите диаграмму молекулярных орбиталей для биядерной молекулы B₂. Подпишите симметрию каждой молекулярной орбитали, укажите разрыхляющие орбитали, заполните диаграмму электронами. Определите ожидаемый порядок связи в молекуле.



- В некоторых боридах можно встретить дискретные анионы B₂²⁻. Сравните длину связи и первую энергию ионизации в дианионе и в нейтральной молекуле бора.

В дианионе добавляется два дополнительных электрона на связывающие 1π орбитали, что приводит к повышению порядка связи до 2. Увеличение порядка связи коррелирует с увеличением энергии связи и уменьшением ее длины. Таким образом, **связь в B₂²⁻ будет короче, чем в молекуле бора.**

(0.75 балла)

В любых молекулах энергия ионизации увеличивается по мере отрыва электронов. Молекулу

B_2 можно представить как результат отрыва двух электронов от иона B_2^{2-} - необходимо сравнить первую и третью энергию ионизации B_2^{2-} . Таким образом, энергия ионизации молекулы бора выше, чем дианиона. (0.75 балла)

Относительно недавно инверсия орбиталей металла и лигандов была изучена и для комплексов переходных металлов. Основной причиной изменения порядка орбиталей при этом является относительно высокая энергия граничных орбиталей лигандов по сравнению с граничными орбиталями металла.

В работе R. Hoffman с соавторами (Chemical reviews 2016) с помощью квантовохимических расчетов был проведен поиск примеров инверсии орбиталей. Одним из объектов исследования был модельный сигма-комплекс хрома(0) с гидрид-анионами, для которых искусственно подняли энергию НОМО с -13.6 эВ до -8.6 эВ.

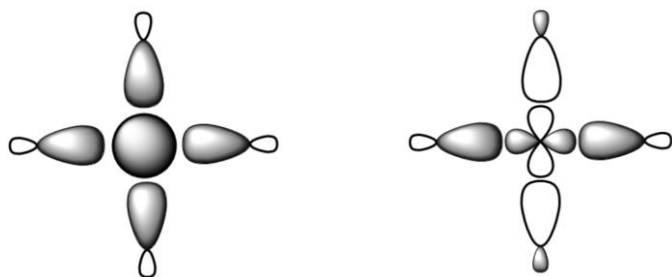
3. Предположите, как должна измениться (увеличится, уменьшится, практически не изменится) электронная плотность на хrome при повышении энергии орбитали водорода.

С ростом энергии орбитали увеличиваются электронодонорные свойства за счет выигрыша энергии при переносе электрона с орбитали. Таким образом, при повышении энергии орбитали водорода, электронная плотность на хrome увеличится. (1 балл)

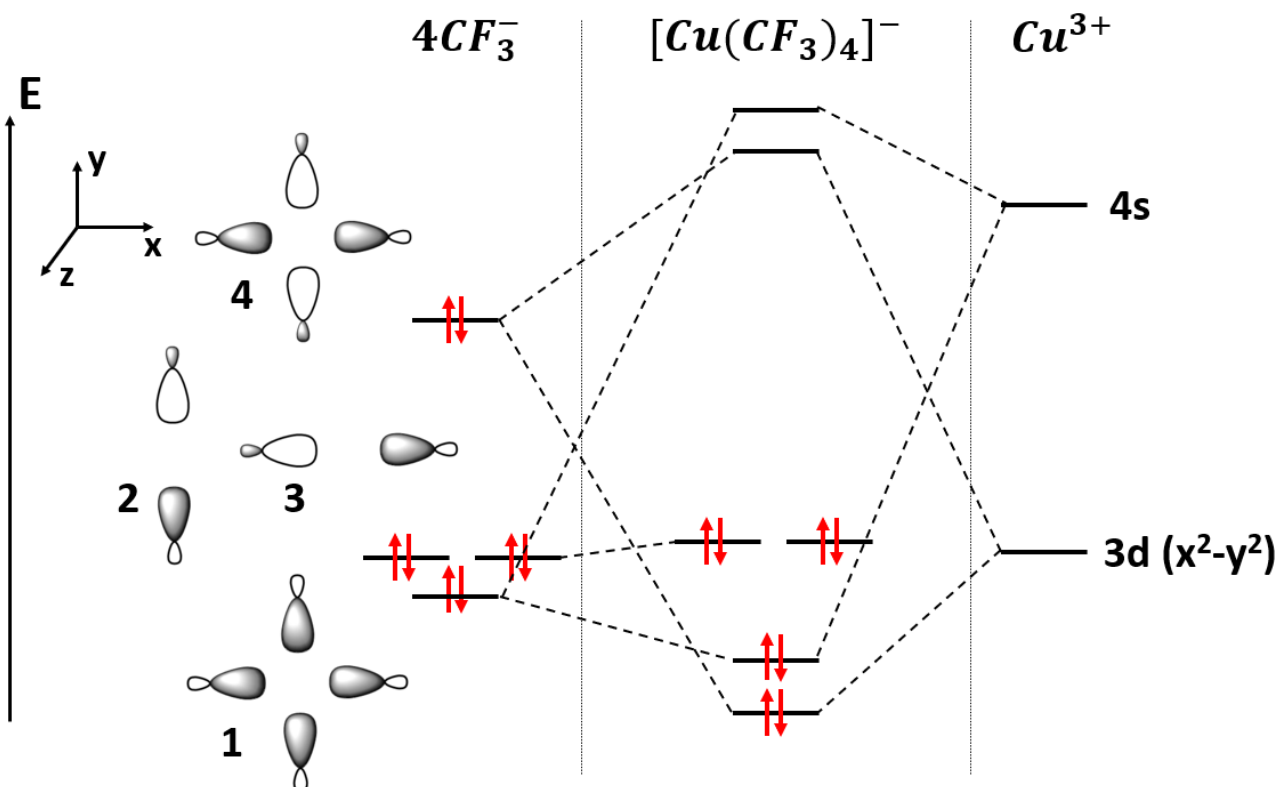
Один из первых экспериментально зарегистрированных случаев инверсии наблюдали в квадратном анионе $[Cu(CF_3)_4]^-$, который получали окислением $CuCF_3$. На рисунке ниже приведены некоторые граничные орбитали лигандов и металла. Остальные d-орбитали меди имеют более низкую энергию.

4. Какие из приведенных групповых орбиталей лигандов и орбиталей металла могут эффективно взаимодействовать? Изобразите соответствующие комбинации.

Эффективное взаимодействие возможно только между орбиталями 4 – $3d(x^2-y^2)$ и 1 – $4s$. Орбитали 2 и 3 получаются несвязывающими (не вносят вклад в образование комплекса).



За каждую правильную комбинацию – по 0.5 балла. За каждую неправильную – минус 0.5 балла. За отсутствие изображения – минус 0.25 балла.



5. На приведенной выше диаграмме:

А) Заполните орбитали лиганда и металла электронами, исходя из ожидаемой структуры комплекса.

Б) В средней части рисунка схематически изобразите диаграмму орбиталей комплекса, указав пунктирными линиями исходные «материнские» орбитали. Заполните ее электронами.

А) Ожидаемая структура комплекса – Cu^{3+} и 4 CF_3^- лиганда. Соответственно, на приведенных орбиталях лиганда будет находиться 8 электронов (по два от каждой sp^3 орбитали). На граничных орбиталях меди будет находиться 0 электронов (конфигурация d^8 – заполнены 4 нижележащие 3d орбитали). (1 балл)

Б) Орбитали 2 и 3 остаются на месте или слабо сдвигаются вверх. Для пар 4 – $3d(x^2-y^2)$ и 1 – $4s$ происходит расщепление с образованием связывающей и разрыхляющей орбиталей. (1 балл).

Каждая ошибка карается штрафом в 0.5 балла.

6. Исходя из заполненной диаграммы, оцените:

А) Средний порядок связи Cu-C в комплексе.

Б) Формальную степень окисления меди (используйте только целочисленные с.о.).

А) Электроны располагаются на четырех молекулярных орбиталях, из которых две связывающие и две несвязывающие, не вносящие вклад в образование связей. Таким образом, общий порядок связи будет $\frac{4-0}{2} = 2$, а значит **средний порядок связи Cu-C будет равен 0.5** (4 связи). (0.75 балла) Учет электронов на несвязывающих орбиталях карается штрафом в 0.5 балла.

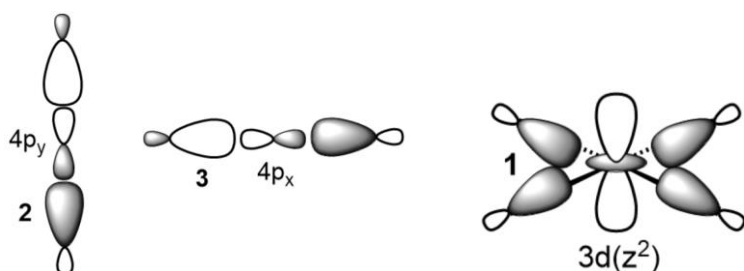
Б) Стоит обратить внимание на взаимодействие $4 - 3d(x^2-y^2)$. Свободная орбиталь меди находится значительно ниже по энергии заполненной орбитали лиганда, а значит соответствующая связывающая орбиталь будет иметь преимущественно металлический характер. Иначе говоря, электроны на нижней МО будут в основном находиться на металле. Формальная степень окисления меди будет ниже +3 – **принимаются ответы +2 и +1**. (0.75 балла)

Расчет и эксперимент предсказывают перенос 0.6ē. Кроме того, анион $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$ в результате описанных взаимодействий перестает быть плоским (K. Lancaster JACS 2015).

7. Помимо приведенных орбиталей, у металла есть еще четыре 3d и три 4p орбитали. Какие из этих орбиталей могли бы эффективно взаимодействовать с групповыми орбиталями лиганда? Схематически изобразите эти взаимодействия, а также укажите, приводят ли они к укреплению связывания в $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$.

Перебирая все возможные комбинации орбиталей можно понять, что эффективно перекрываться с граничными орбиталями лиганда могут только $3d(z^2)$, $4p_x$ и $4p_y$. Взаимодействие $3d(z^2) - 1$ не приводит к стабилизации молекулы, поскольку обе орбитали заполнены. Комбинации $4p_y - 2$ и $4p_x - 3$ содержат только по два электрона, поэтому приводят к небольшому укреплению связывания (небольшому из-за высокой разницы энергий взаимодействующих орбиталей).

По 0.5 баллов за комбинации $3d(z^2) - 1$ и $4p_y - 2$ с указанием влияния на связывание в $[\text{Cu}(\text{CF}_3)_4]^-$.



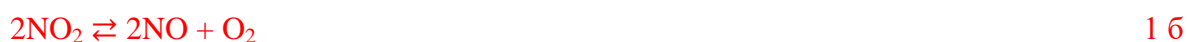
Задача 2. Равновесие разложения при различных условиях (6 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	Всего
Очки	5	4	4	2	5	20
Оценка						

При нагревании газообразный диоксид азота обратимо разлагается на два вещества, одно из которых – простое. При температуре 450 °С и общем давлении 1 бар степень разложения составляет 58.1%.

- Чему равны константы равновесия K_p и K_c для реакции с минимальными целочисленными коэффициентами при этой температуре?

Расчет



α – степень разложения

$$K_p = \frac{p(\text{NO})^2 p(\text{O}_2)}{p(\text{NO}_2)^2} = \frac{\alpha^2 \cdot \frac{\alpha}{2}}{(1-\alpha)^2 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} p = \frac{0.581^3}{0.419^2 \cdot 2.581} \cdot 1 = 0.433 \quad 2 \text{ б}$$

$$K_c = K_p \cdot \frac{p^\circ}{C^\circ RT} = 0.433 \cdot \frac{100}{1 \cdot 8.314 \cdot 723} = 7.20 \cdot 10^{-3} \quad 2 \text{ б}$$

$$K_p = 0.433$$

$$K_c = 7.20 \cdot 10^{-3}$$

0.100 моль NO_2 ввели в вакуумированный реактор объёмом 1.00 л, нагрели до 450 °С и выдерживали при этой температуре до тех пор, пока давление не перестало изменяться.

- Сколько процентов NO_2 разложилось при этих условиях?

Расчет



α – искомая степень разложения, $n_0 = 0.100$ моль – начальное количество NO_2 . После реакции общее давление в сосуде: $p = n_0(1+0.5\alpha)RT/V$.

$$K_p = \frac{\alpha^2 \cdot \frac{\alpha}{2}}{(1-\alpha)^2 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} p = \frac{\alpha^2 \cdot \frac{\alpha}{2}}{(1-\alpha)^2 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} n_0 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right) \frac{RT}{V} = \frac{\alpha^2 \cdot \frac{\alpha}{2}}{(1-\alpha)^2} \frac{n_0 RT}{V} = 0.433$$

2 б

$$\frac{\alpha^3}{2(1-\alpha)^2} = 0.433 \cdot \frac{1.00 \cdot 100}{0.100 \cdot 8.314 \cdot 723}$$

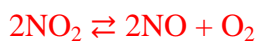
$$\alpha = 0.381$$

2 б

0.100 моль NO₂, нагретого до 450 °С, ввели в адиабатически изолированный реактор объемом 1.00 л и выдерживали до тех пор, пока давление не перестало изменяться и составило 6.63 бар. Степень разложения оказалась равной 30.0 %.

3. Найдите конечную температуру в реакторе и энтальпию реакции разложения NO₂.

Расчет



После разложения $n = n_0(1+0.5\alpha) = 0.115$ моль. 1 б

$T = pV / nR = 663 \cdot 1.00 / (0.115 \cdot 8.314) = 693$ К 1 б

$$K_p(693 \text{ K}) = \frac{\alpha^2 \cdot \frac{\alpha}{2}}{(1-\alpha)^2 \left(1 + \frac{\alpha}{2}\right)} p = \frac{0.3^3}{2 \cdot 0.7^2 \cdot 1.15} \cdot 6.63 = 0.159$$

1 б

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{K_p(T_2)}{K_p(T_1)} \right) = \frac{8.314 \cdot 693 \cdot 723}{30} \cdot \ln \left(\frac{0.433}{0.159} \right) = 139 \text{ кДж/моль}$$

1 б

$$T = 693 \text{ K}$$

$$\Delta H = 139 \text{ кДж/моль}$$

4. Изобразите графически (качественно) зависимости K_p для реакции разложения от температуры и общего давления. Можете использовать любые удобные вам координаты.

В координатах $\ln K_p - 1/T$ график – прямая линия с отрицательным наклоном, так как $\Delta_r H > 0$. (1 б)

K_p для идеальных газов не зависит от давления, график – горизонтальная прямая линия.
(1 б)

0.200 моль NO_2 ввели в вакуумированный сосуд объёмом 1.00 л, содержащий 6.54 г порошка цинка, нагрели до 450°C и выдерживали при этой температуре до тех пор, пока давление не перестало изменяться. Стандартная энтальпия образования ZnO равна -350.6 кДж/моль.

5. а) Определите энтальпию реакции между Zn и NO_2 . Зависимостью энтальпии от давления пренебречь.
б) Рассчитайте равновесное давление в реакторе.

Расчет.



$$\Delta_f H = \Delta_f H(\text{ZnO}) + \Delta_f H(\text{NO}) - \Delta_f H(\text{NO}_2) = -350.6 + 139/2 = -281.1 \text{ кДж/моль.} \quad 1 \text{ б}$$

б) Из-за большой отрицательной энтальпии реакция Zn с NO_2 – практически необратимая. $n(\text{Zn}) = 6.54 / 65.4 = 0.100$ моль. В реакторе после окисления цинка содержалось по 0.100 моль NO и NO_2 , что соответствует парциальным давлениям

$$p_0(\text{NO}) = p_0(\text{NO}_2) = 0.100 \cdot 8.314 \cdot 723 / 1.00 = 601 \text{ кПа} = 6.01 \text{ бар.} \quad 1 \text{ б}$$

Пусть разложилось x бар NO_2 , тогда

$$K_p = \frac{p(\text{NO})^2 p(\text{O}_2)}{p(\text{NO}_2)^2} = \frac{(6.01+x)^2 \cdot \frac{x}{2}}{(6.01-x)^2} = 0.433$$

$$x = 0.586.$$

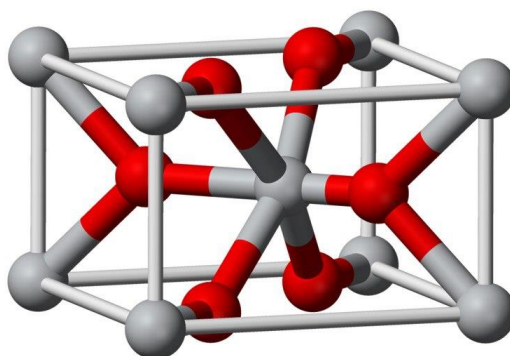
Конечное давление: $p = (6.01+x) + x/2 + (6.01-x) = 12.3$ бар. 2 б

Задача 3. Русский аналог берлинской лазури (5 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Очки	1	1	1	4	2	1	10
Оценка							

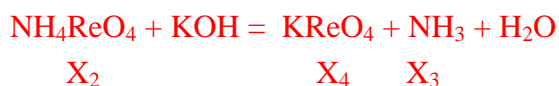
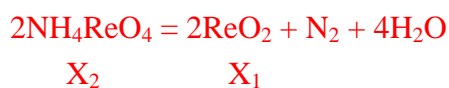
Серо-черный порошок вещества X_1 обладает свойствами ферромагнетика и имеет структуру, представленную на рисунке. Он содержит 85,32% по массе элемента Z.

1. Определите X_1 . Назовите его структурный тип по самому распространенному минералу.



$X_1 - \text{ReO}_2$
рутил

2. Для получения X_1 бесцветные кристаллы X_2 нагревали при 400°C . При действии на X_2 гидроксида калия выделяется газ X_3 и образуются бесцветные растворимые в воде кристаллы X_4 , изоструктурные перхлорату калия. Назовите неизвестные вещества, запишите уравнения реакций.



3. Желто-оранжевые кристаллы Y_1 , растворимые в воде, отечественные химики получили сплавлением в кварцевой ампуле при 600°C вещества X_1 , цианида калия и серы, причем цианид калия взят в избытке. Вещество очищали перекристаллизацией из водного этанола. В условиях реакции цианид калия выполняет различные функции:

- (1) Комплексообразователь
- (2) Лиганд
- (3) Восстановитель
- (4) Окислитель
- (5) Среда для протекания реакции («растворитель»)

Запишите номера верных ответов.

2, 3, 5

Навеску вещества Y_1 массой 5052 мг сплавляли с хлоратом калия и гидроксидом калия. Весь хлорат калия израсходовался на окисление. В ходе реакции выделился газ объемом 201.6 мл (н.у.) с плотностью, чуть меньше плотности воздуха, практически нерастворимый в воде. Твердый остаток от прокаливания полностью растворяется в воде, этот раствор дает с раствором хлорида бария осадок, который при обработке избытком раствора серной кислоты выделяет 403.2 мл (н.у.) газа, причем масса осадка при этом уменьшается до 5592 мг. Из раствора, полученного после добавления хлорида бария и отделения осадка, может быть выделена смесь двух солей – X_4 (см. п. 2) массой 5202 мг (масса подразумевает количественное выделение соли X_4) и второй соли, изоструктурной галиту.

4. Запишите простейшую и истинную (см. п. 5) формулу вещества Y_1 и уравнения реакций его синтеза и окислительного сплавления. Подтвердите расчетом.

Газ объемом 201,6 мл – это азот. $n(N_2) = 9$ ммоль

Газ, выделившийся при действии кислоты – CO_2 , $n(CO_2) = 18$ ммоль

Осадок массой 5592 мг – сульфат бария. $n(BaSO_4) = 24$ ммоль

Вещество X_4 – перренат калия. $n(KReO_4) = 18$ ммоль

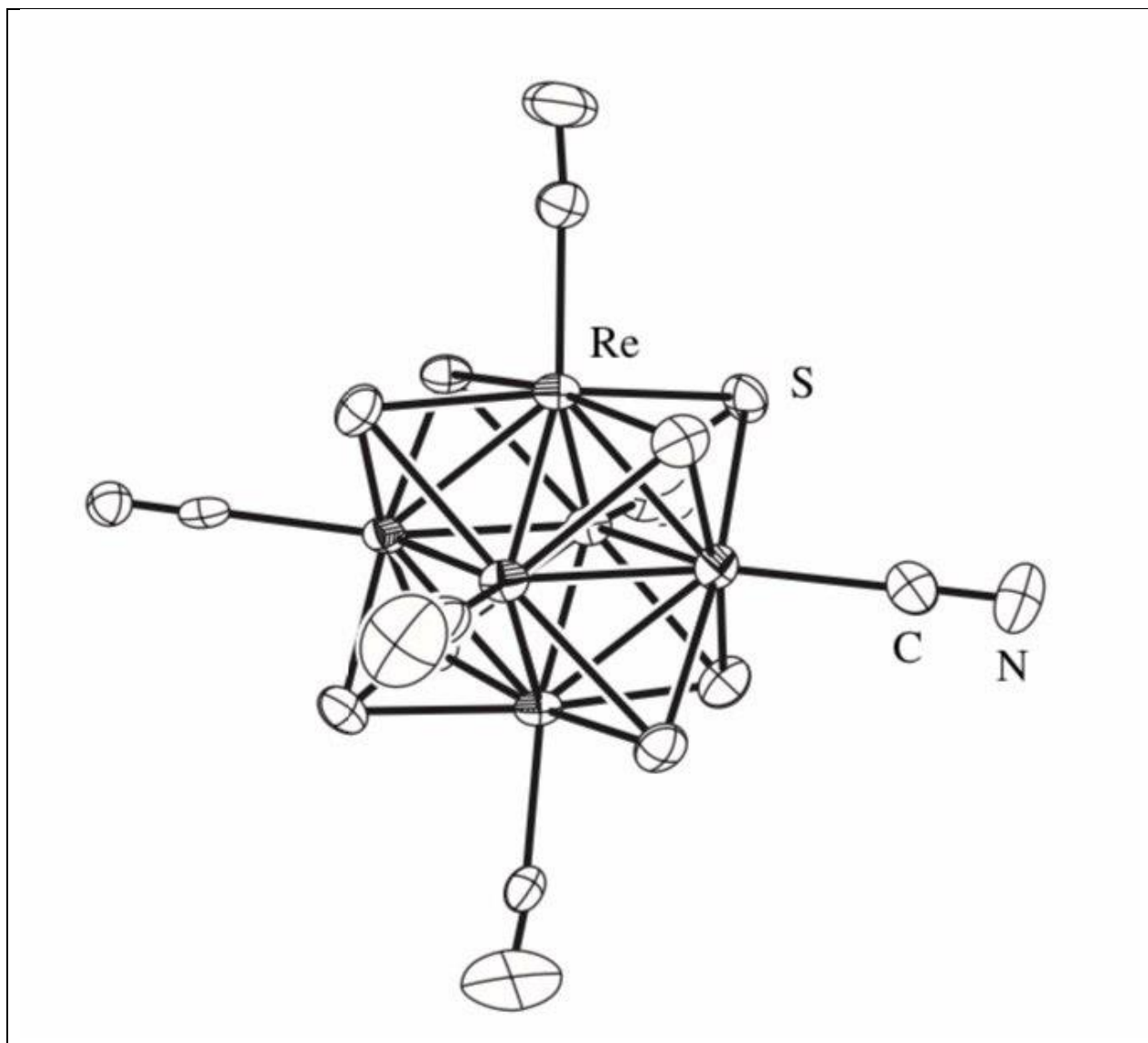
Переходя в массы элементов, получаем суммарную массу 4584 мг. На калий остается $5052 - 4584 = 468$ мг, или $n(K) = 12$ ммоль.

В веществе Y_1 $K:Re:C:N:S = 12:18:18:18:24 = 2:3:3:3:4$.

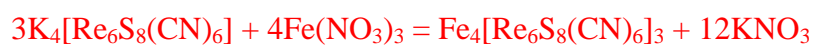
Простейшая формула $K_2Re_3S_4(CN)_3$. Учитывая (п. 5), что атомов серы там 8, имеем истинную формулу $K_4Re_6S_8(CN)_6$



5. Анион в Y_1 имеет симметричное строение, атомы серы в нем находятся в вершинах куба. Изобразите строение этого аниона.



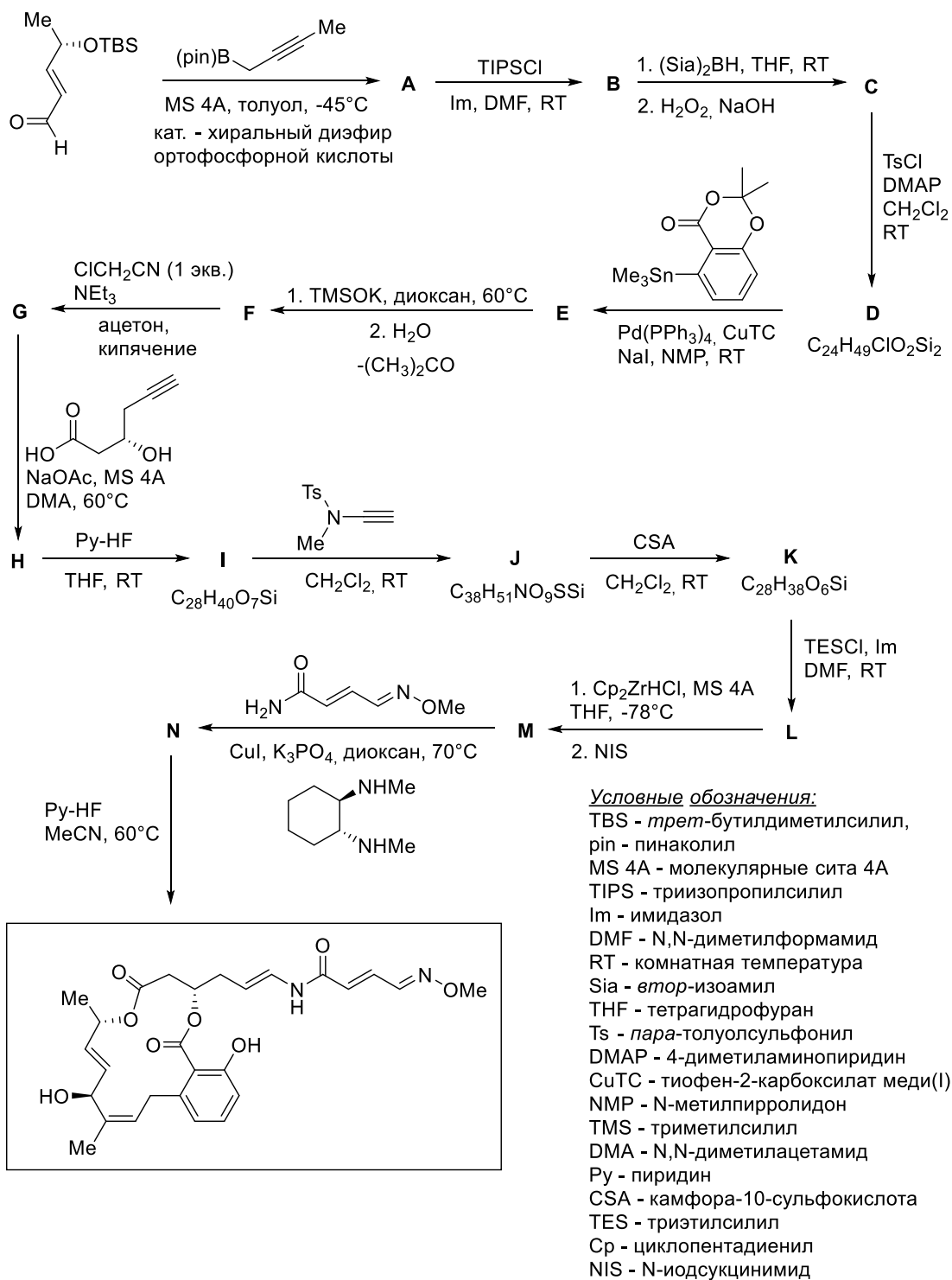
6. При действии на водный раствор Y_1 раствором нитрата железа(+3) выпадает черный осадок, структура которого напоминает нерастворимую форму берлинской лазури. Запишите уравнение реакции.



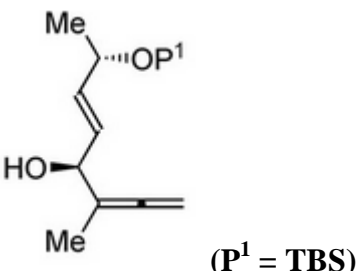
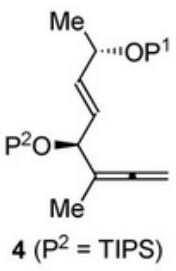
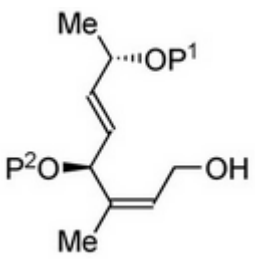
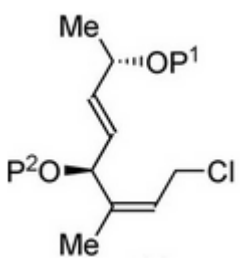
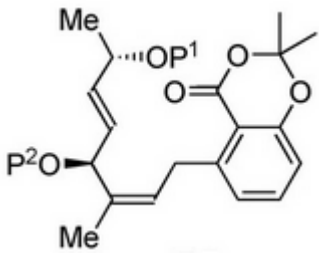
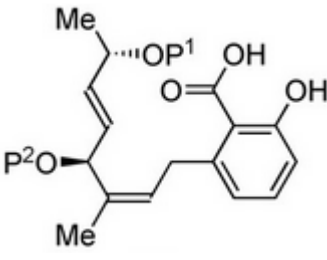
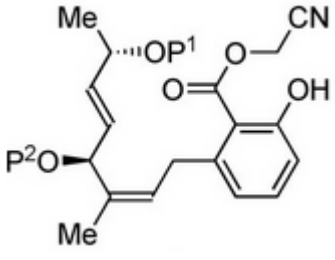
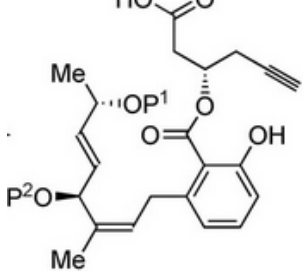
Задача 4. Полный синтез макродилактона (7 баллов)

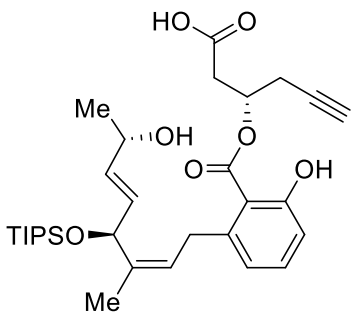
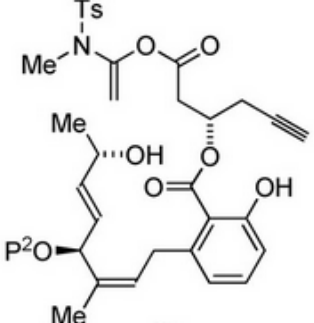
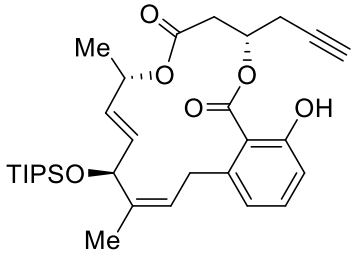
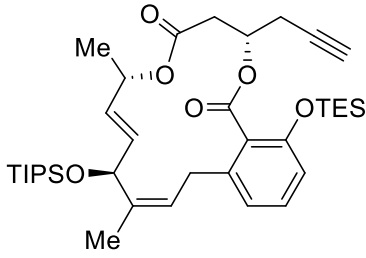
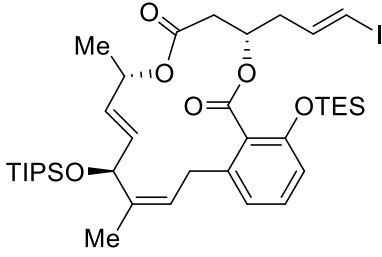
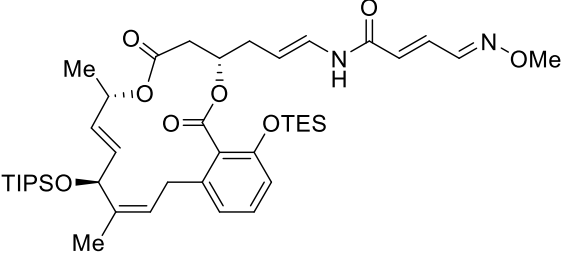
Вопрос	1	2	3	Всего
Очки	14	11	2	27
Оценка				

Группой японских ученых в 2024 году был опубликован полный синтез природного макродилактона, проявляющего противоопухолевую активность за счет ингибирования фермента V-АТФазы. Ниже приведена схема данного синтеза.



1. Приведите структурные формулы соединений **A–N**. Указывать конфигурацию стереоцентров не нужно. Дополнительно известно, что на стадии превращения **G** в **H** происходит переэтерификация.

A	B
 <p>(P¹ = TBS)</p>	 <p>4 (P² = TIPS)</p>
C	D
	
E	F
	
G	H
	
I	J

	
K	L
	
M	N
	

По 1 очку за каждую верную структуру (всего 14 очков)

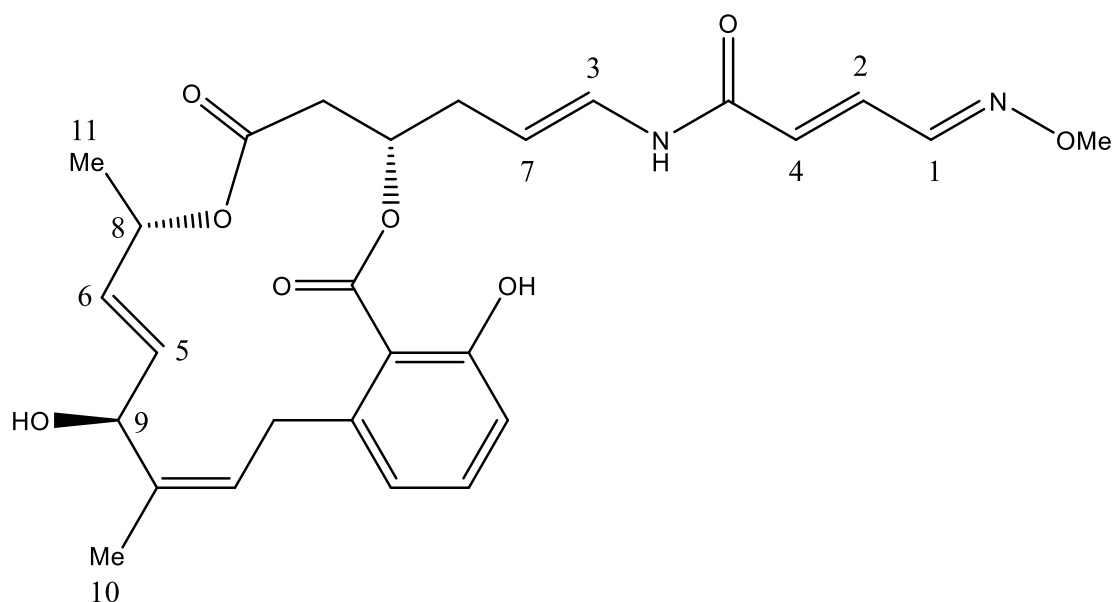
Ниже приведен перечень сигналов целевого продукта в спектре ^1H ЯМР, зарегистрированного в CD_3OD на приборе с рабочей частотой 500 МГц. Часть сигналов обозначена номерами.

Номер	Сигнал	Номер	Сигнал
1	7.86 (d, J = 10.3 Hz, 1H)	8	5.23 (dq, J = 8.6, 6.6 Hz, 1H)
2	7.16 (dd, J = 15.5, 10.3 Hz, 1H)		5.18 (m, 1H)
	7.15 (dd, J = 8.0, 7.5 Hz, 1H)	9	4.79 (d, J = 8.8 Hz, 1H)
3	6.87 (d, J = 14.0 Hz, 1H)		3.91 (s, 3H)
	6.69 (d, J = 8.0 Hz, 1H)		3.22 (dd, J = 17.5, 8.6 Hz, 1H)
	6.64 (d, J = 7.5, 1H)		2.95 (brd, J = 17.5 Hz, 1H)
4	6.29 (d, J = 15.5 Hz, 1H)		2.70 (dd, J = 16.6, 2.0 Hz, 1H)
5	5.68 (dd, J = 15.2, 8.8 Hz, 1H)		2.60 (dd, J = 16.6, 10.6 Hz, 1H)

	5.61 (dtd, J = 10.6, 5.4, 2.0 Hz, 1H)		2.50 (m, 2H)
6	5.50 (dd, J = 15.2, 8.6 Hz, 1H)	10	1.80 (s, 3H)
7	5.37 (dt, J = 14.0, 7.7 Hz, 1H)	11	1.35 (d, J = 6.6 Hz, 3H)

Обозначения: d – дублет, dd – дублет дублетов, dtd – дублет триплетов дублетов, dt – дублет триплетов, dq – дублет квартетов, m – мультиплет, s – синглет, brd – уширенный дублет, J – константа спин-спинового взаимодействия

2. Подпишите эти номера у протонов, соответствующих обозначенным сигналам, на структурной формуле продукта:

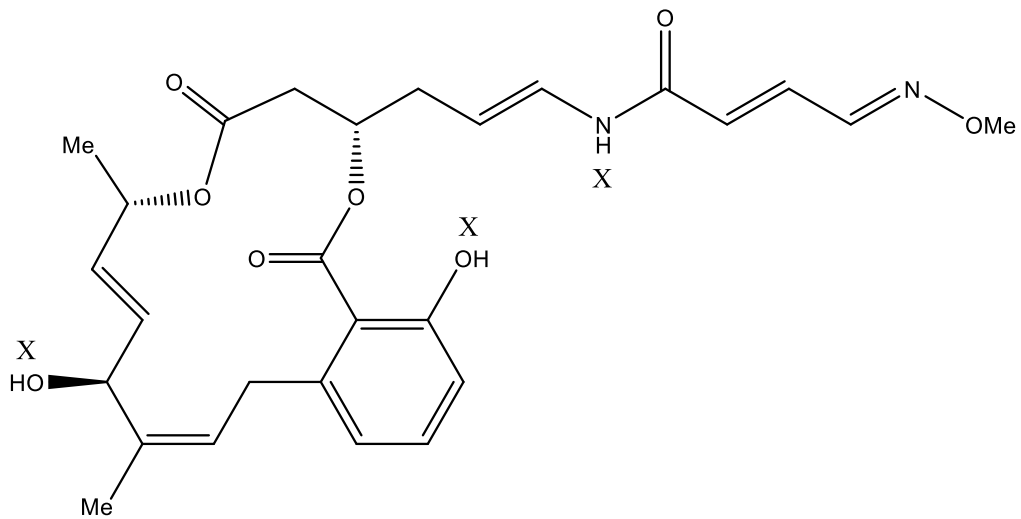


По 1 очку за каждое верное отнесение (всего 11 очков)

3. Почему часть протонов целевого продукта не проявляется в спектре ^1H ЯМР? Обозначьте эти протоны на структурной формуле символом «X».

В спектре ЯМР не проявляются три протона: амидный, спиртовой и фенольный. Эти протоны обладают повышенной кислотностью, поэтому быстро обмениваются на дейтерий из дейтерометанола.

1 очко за верный ответ



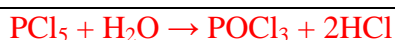
1 очко за полностью верное отнесение, любая ошибка – 0 очков

Задача 5. Кислотно-основное титрование (7 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Сумма
Очки	1.5	3	3	9	1.5	2	20
Оценка							

Однажды юный химик обнаружил в лаборатории банку с надписью PCl_5 . Внутри находились желтоватые кристаллы и прозрачная жидкость. Когда юный химик открыл банку, он почувствовал неприятный, резкий запах и предположил, что PCl_5 частично гидролизовался.

1. Запишите уравнение реакции, которое предположил юный химик.



(1.5 балла, вариант с P_2O_5 не принимается, так как он твёрдый)

Чтобы проверить свою гипотезу и определить, насколько сильно гидролизовался образец, юный химик решил провести кислотно-основное титрование. Для этого он растворил небольшое количество образца из банки в избытке воды. Чтобы убедиться, что реакция прошла полностью, химик измерил pH полученного образца.

2. Рассчитайте, каков будет pH раствора при полном растворении 5 ммоль PCl_5 в 1 л воды. Считайте, что весь HCl остался в растворе и объём раствора при этом практически не изменился. Для фосфорной кислоты: $\text{p}K_{a1} = 2.15$, $\text{p}K_{a2} = 7.20$, $\text{p}K_{a3} = 12.32$.

$$[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]$$

$$x = \frac{k_w}{x} + 5 \cdot 0.005 + 0.005 \frac{K_{a1}x^2 + 2K_{a1}K_{a2}x + 3K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{x^3 + K_{a1}x^2 + K_{a1}K_{a2}x + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

Очевидно, что можно пренебречь OH^- , а также гидрофосфатом и фосфатом. В этом случае уравнение принимает вид:

$$x = 5 \cdot 0.005 + 0.005 \frac{K_{a1}x^2}{x^3 + K_{a1}x^2}$$

$$x = 5 \cdot 0.005 + 0.005 \frac{K_{a1}}{x + K_{a1}}$$

При решении точного и приближённого уравнений получается $\text{pH} = 1.584$.

Если полностью пренебречь диссоциацией фосфорной кислоты, то получается неверный pH, равный 1.602 – этот ответ не засчитывается.

$\text{pH} = 1.584$

(3 балла)

3. Рассчитайте, каков будет рН раствора, полученного при растворении 5 ммоль PCl_5 в 1 л раствора, содержащего стехиометрическое количество КОН.

$$[\text{K}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{Cl}^-] + [\text{H}_2\text{PO}_4^-] + 2[\text{HPO}_4^{2-}] + 3[\text{PO}_4^{3-}]$$

$$8 \cdot 0.005 + x = \frac{k_w}{x} + 5 \cdot 0.005 + 0.005 \frac{K_{a1}x^2 + 2K_{a1}K_{a2}x + 3K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{x^3 + K_{a1}x^2 + K_{a1}K_{a2}x + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$3 \cdot 0.005 + x = \frac{k_w}{x} + 0.005 \frac{K_{a1}x^2 + 2K_{a1}K_{a2}x + 3K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{x^3 + K_{a1}x^2 + K_{a1}K_{a2}x + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

Очевидно, что можно пренебречь H^+ , а также фосфорной кислотой, и дигидрофосфатом. В этом случае уравнение принимает вид:

$$3 \cdot 0.005 = \frac{k_w}{x} + 0.005 \frac{2K_{a1}K_{a2}x + 3K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{K_{a1}K_{a2}x + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

$$3 \cdot 0.005 = \frac{k_w}{x} + 0.005 \frac{2x + 3K_{a3}}{x + K_{a3}}$$

При решении точного и приближённого уравнений получается $\text{pH} = 11.62$.

$\text{pH} = 11.62$

(3 балла)

Под рукой у юного химика были индикаторы метиловый оранжевый ($\text{pT} = 4.0$); метиловый красный ($\text{pT} = 5.5$) и фенолфталеин ($\text{pT} = 9.0$).

4. Рассчитайте, какие будут продукты титрования при использовании различных индикаторов. Возможные варианты:

а) $\text{KCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$; б) $\text{KCl} + \text{KH}_2\text{PO}_4$; в) $\text{KCl} + \text{K}_2\text{HPO}_4$; г) $\text{KCl} + \text{K}_3\text{PO}_4$;

Заполните таблицу ниже и укажите соответствующие погрешности титрования.

Подтвердите расчетом после таблицы.

Индикатор	Продукты	Погрешность Δ , %
Метиловый оранжевый	б	-0.885
Метиловый красный	б	0.298
Фенолфталеин	в	-0.154

(по 1 баллу за продукты и по 2 балла за погрешности, всего 9 баллов)

Считайте, что юный химик титровал аликвоту раствора из пункта 2 объемом 10 мл раствором КОН с концентрацией 0.03 М.

Место для расчётов



С учётом разбавления раствора в ходе титрования уравнение электронейтральности принимает вид:

$$\frac{0.03 \cdot V}{10 + V} + x = \frac{k_w}{x} + \frac{5 \cdot 0.005 \cdot 10}{10 + V} + \frac{0.005 \cdot 10}{10 + V} \frac{K_{a1}x^2 + 2K_{a1}K_{a2}x + 3K_{a1}K_{a2}K_{a3}}{x^3 + K_{a1}x^2 + K_{a1}K_{a2}x + K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

где x – концентрация кислоты, рассчитываемая с помощью рТ индикаторов.

Объём титранта, затрачиваемый для разных продуктов:

а) $V = \frac{5 \cdot 0.005 \cdot 10}{0.03} = 8.33$ мл;

б) $V = \frac{(5+1) \cdot 0.005 \cdot 10}{0.03} = 10.00$ мл;

в) $V = \frac{(5+2) \cdot 0.005 \cdot 10}{0.03} = 11.67$ мл;

г) $V = \frac{(5+3) \cdot 0.005 \cdot 10}{0.03} = 13.33$ мл.

В случае метилового оранжевого $V = 9.91$ мл – этот объём ближе всего к варианту б, погрешность $\Delta = -0.885\%$.

В случае метилового красного $V = 10.03$ мл – вариант б, погрешность $\Delta = 0.298\%$.

В случае фенолфталеина $V = 11.65$ мл – вариант в, погрешность $\Delta = -0.154\%$.

Аликвоту раствора, полученного после растворения образца из банки, объёмом 10 мл юный химик оттитровал 0.03 М раствором КОН. На титрование с образованием $KCl + K_2HPO_4$ он затратил 6.37 мл раствора КОН. А на титрование с образованием $KCl + K_2HPO_4$ ушло 7.54 мл.

5. Рассчитайте, какая доля PCl_5 гидролизовалась.

Пусть x – количество $POCl_3$ и y – количество PCl_5 в аликвоте. Тогда на первое титрование ушло:

$$4x + 6y = 0.03 \cdot 0.00637$$

На второе титрование:

$$5x + 7y = 0.03 \cdot 0.00754$$

Решая систему, получаем: $x = 9.75 \cdot 10^{-6}$ моль и $y = 2.535 \cdot 10^{-5}$.

$$\alpha = x/(x+y) = 27.78\%$$

(1.5 балла)

6. Какие вы могли бы предложить способы для совместного определения количеств фосфорной и соляной кислоты?

Любые разумные варианты, например, гравиметрическое определение для фосфатов с образованием пирофосфата магния и аргентометрическое титрование хлоридов.

(1 балл за определение фосфорной кислоты и 1 балл за соляную – всего 2 балла)

Задача 6. Кинетика окисления спиртов и тиолов дихроматом (7 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Очки	6	6	6	6	11	3	38
Оценка							

Окисление метанола дихроматом пиридиния в ДМСО в кислой среде (в присутствии толуолсульфоновой кислоты) идет по уравнению:



Кинетику данной реакции изучали, спектрофотометрически измеряя зависимость концентрации дихромата от времени в условиях большого недостатка последнего, при различных концентрациях спирта и кислоты.

В одном из опытов, при начальных концентрациях дихромата $[(\text{PyH})_2\text{Cr}_2\text{O}_7]_0 = 0.001 \text{ M}$, спирта $[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = 0.05 \text{ M}$ и кислоты $[\text{TsOH}]_0 = 0.05 \text{ M}$, концентрация дихромата убывала со временем следующим образом:

t, мин	0	10	25	50	80	100	150
$[(\text{PyH})_2\text{Cr}_2\text{O}_7] \cdot 10^3, \text{ M}$	1.00	0.93	0.83	0.69	0.55	0.47	0.32

1. Определите порядок реакции по дихромату и рассчитайте значение эффективной константы скорости в указанных условиях. Приведите расчеты.

Ищем порядок подстановкой

Тест на первый порядок:

t	0	10	25	50	80	100	150
$k = \ln(c_0/c)/t$	-	0.0073	0.0075	0.0074	0.0075	0.0076	0.0076

Значение константы оказывается примерно одинаковым => порядок первый

(3 балла за константу, 3 балла за порядок)

Здесь и далее за указание правильных значений размерных величин без размерности снимается 1 балл

порядок = 1 $k_{\text{eff}} = 0.0075 \text{ мин}^{-1}$

2. Аналогичные опыты, проведенные при других концентрациях спирта и кислоты, дали результаты, приведенные ниже. Считая, что порядок реакции по дихромату в этих опытах такой же, как в вопросе 1, для каждого опыта рассчитайте значения эффективной константы скорости. Приведите расчеты.

[CH ₃ OH] ₀ = 0.1 М, [TsOH] ₀ = 0.05 М							
t, мин	0	10	20	30	40	50	60
[(PyH) ₂ Cr ₂ O ₇]·10 ³ , М	1.00	0.86	0.74	0.64	0.55	0.47	0.41
t	10	20	30	40	50	60	
k=ln(c ₀ /c)/t	0.0151	0.0151	0.0149	0.0149	0.0151	0.0149	
(2 балла за константу)							
$k_{\text{eff}} = 0.0150 \text{ мин}^{-1}$							
[CH ₃ OH] ₀ = 0.05 М, [TsOH] ₀ = 0.1 М							
t, мин	0	5	15	25	35	50	70
[(PyH) ₂ Cr ₂ O ₇]·10 ³ , М	1.00	0.93	0.80	0.69	0.59	0.47	0.35
t	5	15	25	35	50	70	
k=ln(c ₀ /c)/t	0.0145	0.0149	0.0148	0.0151	0.0151	0.0150	
(2 балла за константу)							
$k_{\text{eff}} = 0.0150 \text{ мин}^{-1}$							
[CH ₃ OH] ₀ = 0.15 М, [TsOH] ₀ = 0.1 М							
t, мин	0	5	10	15	20	25	30
[(PyH) ₂ Cr ₂ O ₇]·10 ³ , М	1.00	0.80	0.64	0.51	0.41	0.32	0.26
t	5	10	15	20	25	30	
k=ln(c ₀ /c)/t	0.0446	0.0446	0.0449	0.0446	0.0456	0.0449	
(2 балла за константу)							
$k_{\text{eff}} = 0.0450 \text{ мин}^{-1}$							

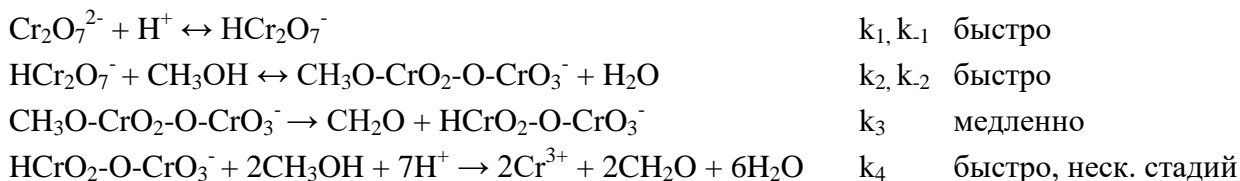
3. Используя результаты из вопросов 1 и 2, определите порядки реакции по спирту и кислоте и константу скорости данной реакции. Приведите расчеты.

<p>порядок по спирту = $\ln(0.0150/0.0075)/\ln(0.01/0.05) = 1$ (2 балла)</p> <p>порядок по кислоте = $\ln(0.0150/0.0075)/\ln(0.01/0.05) = 1$ (2 балла)</p> <p>$k = 0.0075/0.05/0.05 = 3.0 \text{ мин}^{-1}$ (2 балла)</p>
--

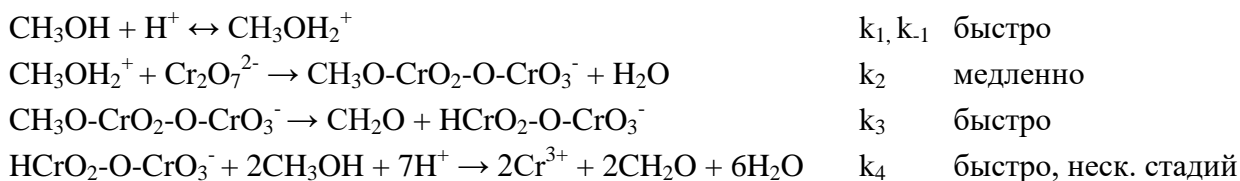
порядок по $\text{CH}_3\text{OH} = 1$ порядок по $\text{TsOH} = 1$ $k_{\text{eff}} = 3.0 \text{ мин}^{-1}$

Для данной реакции предложены два механизма:

Механизм 1



Механизм 2



4. Для обоих предложенных механизмов выразите скорость образования формальдегида через концентрации реагентов. Используйте разумные приближения, если необходимо. Определите, согласуются ли выведенные вами кинетические уравнения с порядками, определенными в вопросе 3 (поставьте галочку в подходящую ячейку).

Механизм 1

$$d[\text{CH}_2\text{O}]/dt = 3k_1k_2k_3/k_{-1}/k_{-2} [\text{CH}_3\text{OH}][\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]$$

2 балла

за неучет стехиометрического коэффициента 3 — минус балл

Согласуется с вопросом 3: ДА V (1 балл) НЕТ

Механизм 2

$$d[\text{CH}_2\text{O}]/dt = 3k_1k_2/k_{-1} [\text{CH}_3\text{OH}][\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}][\text{H}^+]$$

2 балла

за неучет стехиометрического коэффициента 3 — минус балл

Согласуется с вопросом 3: ДА V (1 балл) НЕТ

Интересно, что замена атома кислорода на атом серы в метаноле существенно влияет как на кинетические закономерности данной реакции, так и на ее химическую суть: окисление метилмеркаптана дихроматом пиридиния в кислой среде в том же растворителе приводит к образованию диметилдисульфида:



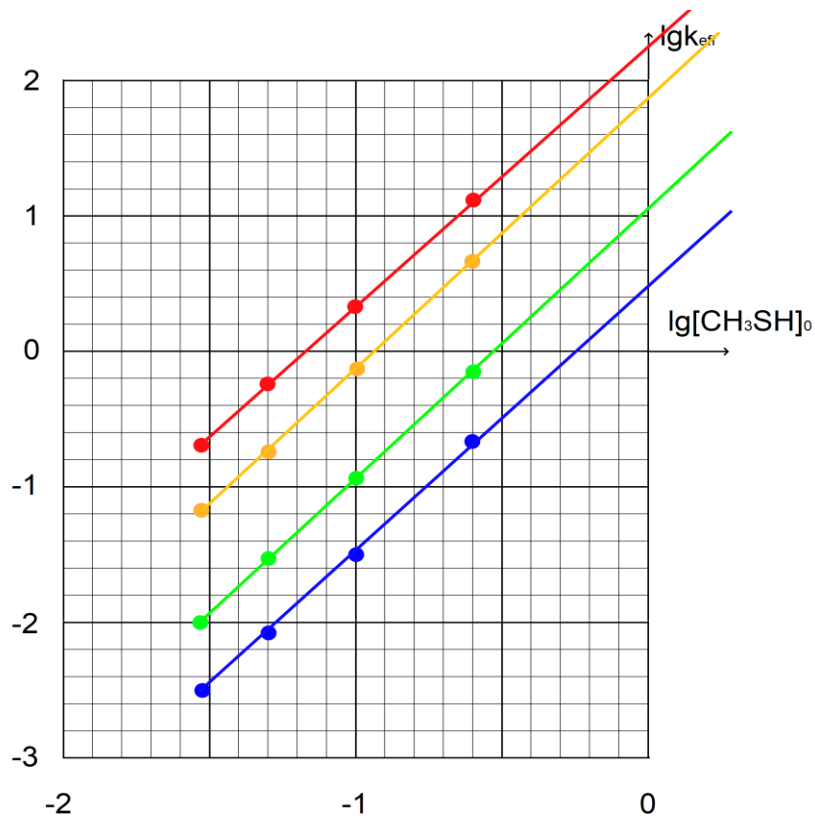
Реакция имеет первый порядок по дихромату

$$r = k_{\text{eff}}[(\text{PyH})_2\text{Cr}_2\text{O}_7]$$

Эффективная константа скорости k_{eff} , была определена в 4 сериях экспериментов при разных начальных концентрациях тиола и кислоты. В каждой отдельной серии варьировалась начальная концентрация тиола при одинаковой начальной концентрации кислоты. Определенные таким образом значения k_{eff} приведены в таблице ниже.

Серия 1: $[\text{TsOH}]_0 = 0.05 \text{ M}$				
$[\text{CH}_3\text{SH}]_0, \text{ M}$	0.03	0.05	0.10	0.25
$k_{\text{eff}}, \text{ мин}^{-1}$	0.0031	0.0085	0.0340	0.213
Серия 2: $[\text{TsOH}]_0 = 0.09 \text{ M}$				
$[\text{CH}_3\text{SH}]_0, \text{ M}$	0.03	0.05	0.10	0.25
$k_{\text{eff}}, \text{ мин}^{-1}$	0.0099	0.0276	0.110	0.690
Серия 3: $[\text{TsOH}]_0 = 0.23 \text{ M}$				
$[\text{CH}_3\text{SH}]_0, \text{ M}$	0.03	0.05	0.10	0.25
$k_{\text{eff}}, \text{ мин}^{-1}$	0.0648	0.180	0.720	4.50
Серия 4: $[\text{TsOH}]_0 = 0.40 \text{ M}$				
$[\text{CH}_3\text{SH}]_0, \text{ M}$	0.03	0.05	0.10	0.25
$k_{\text{eff}}, \text{ мин}^{-1}$	0.196	0.545	2.18	13.6

- Нанесите измеренные значения k_{eff} , приведенные в таблице на график в координатах $\lg[\text{CH}_3\text{SH}]_0 - \lg k_{\text{eff}}$. Через точки, соответствующие отдельным сериям, проведите прямые.



2 балла за корректный график

Определите по графику значения величин и впишите их в нижеприведенные ячейки:
(по 1 баллу за значение)

Порядок по тиолу CH ₃ SH	2
Отрезок, отсекаемый прямой для Серии 1 на вертикальной оси	0.5
Отрезок, отсекаемый прямой для Серии 2 на вертикальной оси	1.07
Отрезок, отсекаемый прямой для Серии 3 на вертикальной оси	1.87
Отрезок, отсекаемый прямой для Серии 4 на вертикальной оси	2.3

Рассчитайте порядок реакции по кислоте TsOH и константу скорости данной реакции.

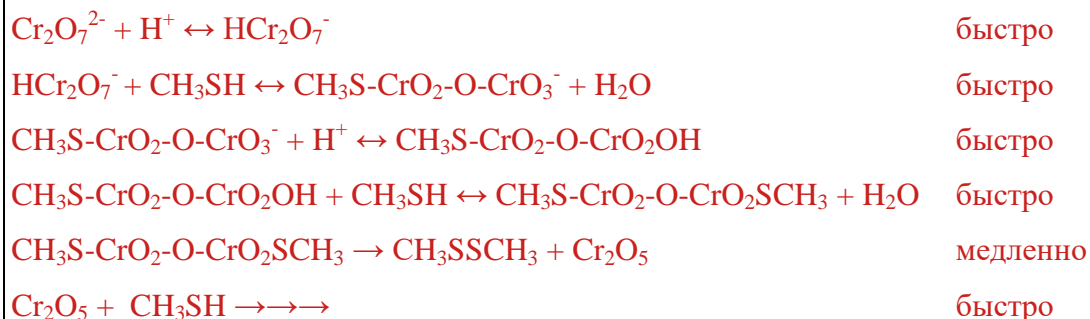
порядок по кислоте
 $(2.3 - 0.5) / (\lg 0.40 - \lg 0.05) = 2$

(2 балла)

$$k = 13.6 / 0.4^2 / 0.25^2 = 1360 \text{ M}^{-4} \text{ мин}^{-1}$$

(2 балла)

6. Предложите механизм реакции, удовлетворяющий найденному вами кинетическому уравнению (без его вывода). Укажите быстрые и медленные стадии. Примите во внимание следующий экспериментальный факт: добавленный в очищенную от растворенного кислорода реакционную смесь акрилонитрил не полимеризуется.



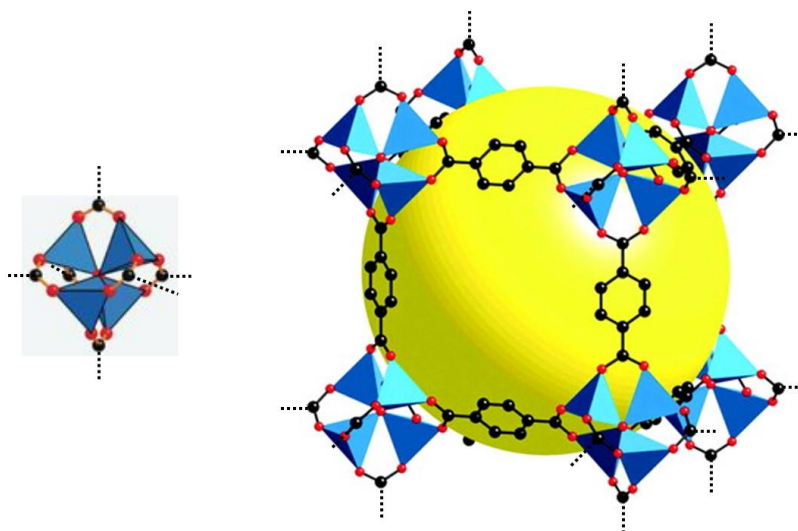
3 балла за любой механизм, удовлетворяющий условиям

0 баллов за механизм с участием радикалов

Задача 7. "Хранители" и проводники (7 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Всего
Очки	1	1	2	2	1	2	4	2	3	2	20
Оценка											

Соединения, в структуре которых содержатся большие полости или каналы, чрезвычайно важны как ионные проводники или «хранители». Так, металл-органические каркасные структуры (MOFs) являются перспективными веществами для хранения водорода. Известное соединение MOF-5 состоит из неорганического структурного блока, содержащего цинк, и органического линкера – дианиона терефталевой кислоты. Катионы цинка находятся в тетраэдрическом окружении из кислородов линкера и дополнительного оксид-иона, при этом образуется катион Zn_4O^{6+} аналогичный катиону в структуре оксоацетата цинка(+2). На рисунке показано строение MOF-5 (справа) и неорганического блока – катионы цинка находятся внутри тетраэдров (слева).



1. Установите состав MOF-5.

На каждый катион Zn_4O^{6+} приходится по три аниона терефталевой кислоты

Состав MOF-5: $Zn_4O(O_2C-C_6H_4-CO_2)_3$

Известно, что 1 г MOF-5 может поглотить 45 мг водорода, которые располагаются в больших пустотах, показанных на рисунке в виде сферы.

2. Определите максимальное число молекул водорода приходящихся на одну формульную единицу MOF-5.

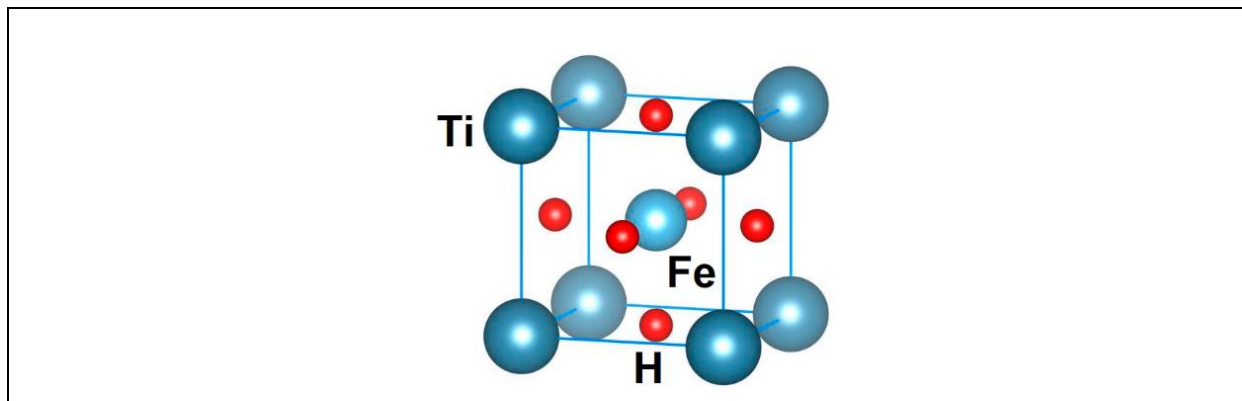
$M(\text{MOF-5}) = 768 \text{ г/моль}$

$m(\text{H}_2) = 45 \cdot 10^{-3} \cdot 768 = 34.56 \text{ г на 1 моль MOF-5}$, $n(\text{H}_2) = 17.28 \text{ моль}$

Количество молекул H_2 на 1 единицу MOF-5: 17.28

Водород может храниться и в неорганических структурах, его способны растворять в себе металлический палладий или интерметаллиды, например, LaNi_5 . Другое интерметаллическое соединение способное хранить в себе водород – FeTi , которое кристаллизуется в структурном типе CsCl с $a = 2.98 \text{ \AA}$. Атомы водорода встраиваются в структуру FeTi таким образом, что Ti и H совместно образуют решетку по ГЦК-мотиву, при этом параметр элементарной ячейки практически не изменяется.

3. Изобразите элементарную ячейку FeTiH_y .



4. Оцените радиус водорода, приняв радиус титана $R(\text{Ti}) = 1.48 \text{ \AA}$.

Из структуры FeTi находим, что $R(\text{Fe}) = 2.98 \cdot 3^{0.5} / 2 - 1.48 = 1.10 \text{ \AA}$.

В структуре FeTiH_3 оценим радиус водорода как $R(\text{H}) = 2.98/2 - R(\text{Fe}) = 0.39 \text{ \AA}$.

* расчет через диагональ грани и радиус титана дает значение 0.63 \AA , выбираем наименьшее.

$R(\text{H}) = 0.39 \text{ \AA}$.

5. Оцените степень ионности связи водорода с металлами в FeTiH_y , если известны ковалентный (0% ионности) и ионный радиусы водорода $R_{\text{ков}}(\text{H}) = 0.32 \text{ \AA}$, $R_{\text{ион}}(\text{H}) = 0.54 \text{ \AA}$.

В предположении, что 0.32 \AA соответствует 0% ионности, а 0.54 \AA – 100% ионности, получим линейное уравнение: ст.ионности = $R/0.22 - 0.32/0.22$, откуда ст. ионности в FeTiH_y составит $0.39/0.22 - 0.32/0.22 = 0.32$.

Степень ионности: 32 %.

Реальная заселенность позиций водорода в FeTi оказывается не больше $2/3$.

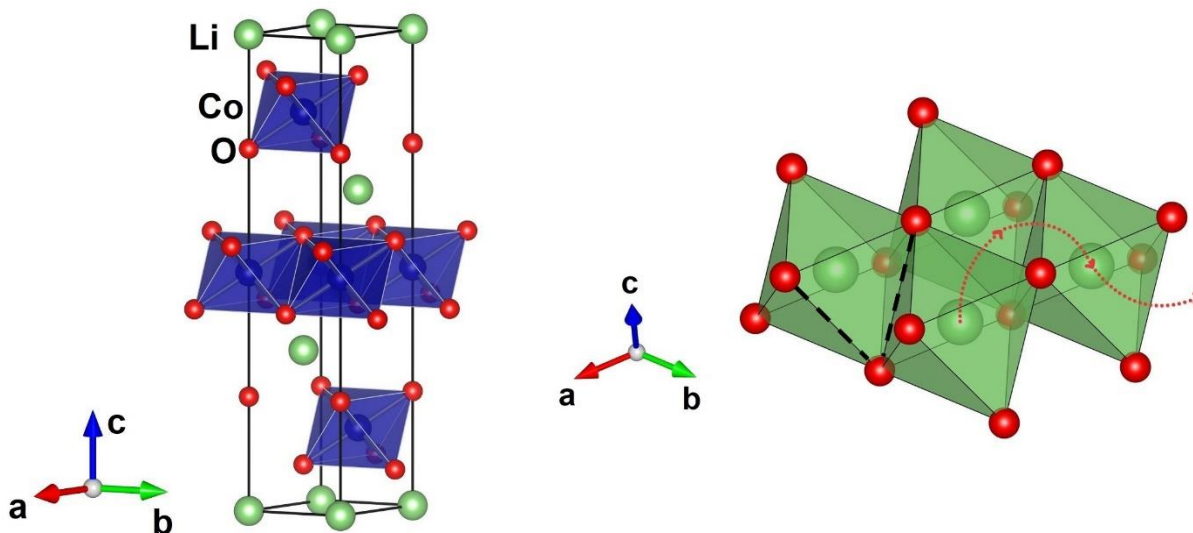
6. Сравните MOF-5 и FeTi по способности растворять в себе водород, рассчитав максимальную массовую долю H_2 в них.

$$\omega(\text{H}_2 \text{ в MOF-5}) = 45 \cdot 10^{-3} / (1 + 45 \cdot 10^{-3})$$

максимальное содержание H в FeTi соответствует формуле FeTiH_3 , учитывая заселенность FeTiH_2 , тогда $\omega(\text{H}_2 \text{ в FeTi}) = 2 / (103.72 + 2)$

$$\omega(\text{H}_2 \text{ в MOF-5}) = 4.31 \%, \quad \omega(\text{H}_2 \text{ в FeTi}) = 1.89 \%$$

Наличие каналов в структурах может обеспечивать ионный транспорт. На этом основана идея поиска катодных материалов для металл-ионных аккумуляторов. Кристаллическая структура наиболее известного катодного материала – LiCoO_2 – в литий-ионных батареях приведена на рисунке ниже (гексагональная элементарная ячейка, $a = b = 2.81 \text{ \AA}$). Известно, что оксид-ионы образуют 6-слойную плотнейшую шаровую упаковку, а во всех октаэдрических пустотах располагаются катионы лития и кобальта. На рисунке справа показан путь миграции катионов лития – из октаэдрической пустоты сначала в тетраэдрическую, а затем снова в октаэдрическую. Октаэдры LiO_6 слегка искажены так, что грани октаэдра, лежащие в плоскости ab , представляют собой правильные треугольники, а остальные – равнобедренные треугольники. Выделенные расстояния O-O равны 3.09 \AA .



7. Рассчитайте максимальный радиус катиона, способного проходить через грань октаэдра LiO_6 , представляющую собой равнобедренный треугольник. Ионный радиус кислорода примите равным $R(\text{O}^{2-}) = 1.32 \text{ \AA}$.

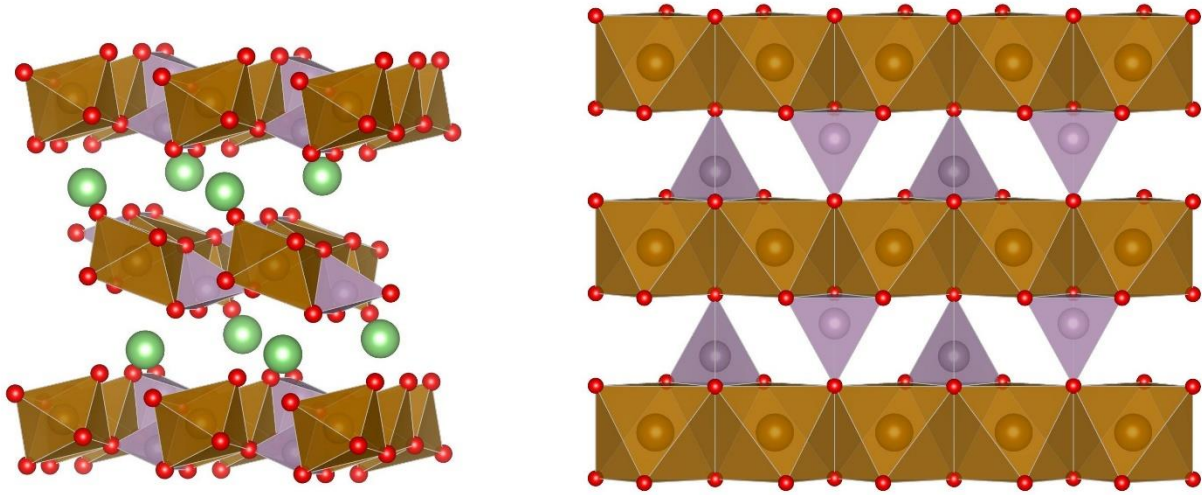
$$x^2 = ((3.09^2 - 2.81^2/4)^{0.5} - x)^2 + 2.81^2/4$$

$$x = 1.73 \text{ \AA}$$

$$x = R(\text{O}^{2-}) + R_{\max}(\text{Li}^+)$$

$R_{\max}(\text{Li}^+) = 0.41 \text{ \AA}$.

Другой катодный материал представляет собой сложный фосфат лития и неизвестного металла M^{2+} . На рисунке слева показан общий вид кристаллической структуры. Катионы M^{2+} и фосфор образуют двумерные слои, состоящие из октаэдров MO_6 и тетраэдров PO_4 . Справа приведен вид сверху такого слоя. Катионы лития располагаются между слоями.



8. Установите состав слоя и его заряд. Определите состав сложного фосфата.

Красным выделен элементарный повторяющийся фрагмент, содержащий 2 атома М, 2 атома Р и 8 атомов О.

Состав слоя: MPO_4^-

Состав сложного фосфата: LiMPO_4

Известно, что данный сложный фосфат имеет орторомбическую элементарную ячейку. В таблице приведены положения первых трех рефлексов на дифрактограмме соединения и соответствующие им индексы Миллера.

$2\theta, ^\circ$	hkl
17.18	200
20.8	101
22.7	210

9. Рассчитайте параметры элементарной ячейки фосфата. Дифрактограмма регистрировалась с помощью медного излучения с $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$. Для расчетов воспользуйтесь формулой:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Заполните таблицу:

$2\theta, ^\circ$	d, \AA	hkl
17.18	5.16	200
20.8	4.27	101
22.7	3.91	210

$a = 10.31 \text{ \AA}$, $b = 4.69 \text{ \AA}$, $c = 6.01 \text{ \AA}$

Плотность катодного материала в заряженном состоянии составила $d = 3.61 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$.

10. Определите неизвестный металл **M**.

$$M = d \cdot N_A \cdot V_{\text{Э.Я.}} / Z$$

$$\text{При } Z = 4, M = 158$$

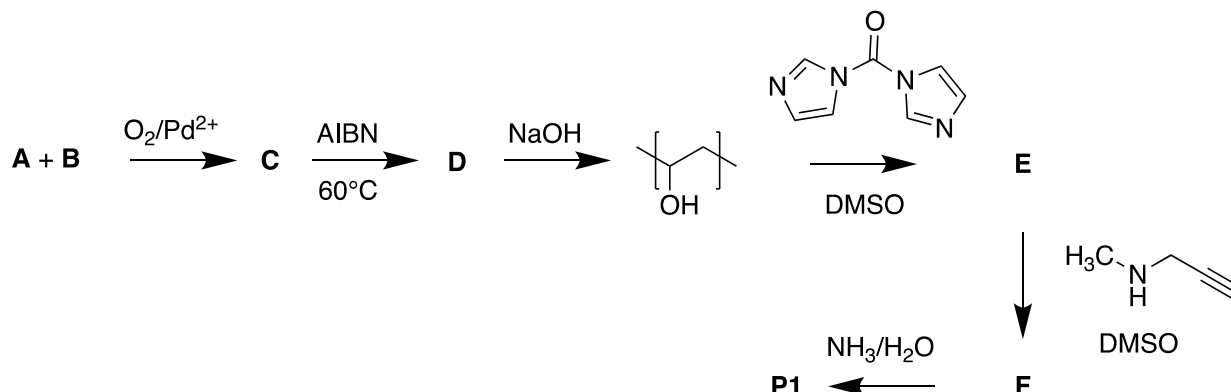
$$M(M) = 56 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$$

M – Fe

Задача 8. Полимеры (7 баллов)

Вопрос	1	2	3	4а	4б	4в	5а	5б	Всего
Очки	7	4	1	2	3	2	1	6	26
Оценка									

Полимер **P1** был получен по следующей схеме:



AIBN = 2,2'-азобисизобутилонитрил. Перед получением **E** поливиниловый спирт был фракционирован с выделением полимера со среднечисловой молекулярной массой 15860. В расчете на 1.00 г поливинилового спирта в последующие реакции ввели 1.84 г 1,1'-карбонилдиимидазола и 43.6 мг пропаргилметиламина. Считайте реакции на стадиях получения **E**, **F**, **P1** количественными. В расчетах пренебрегайте массой концевых групп макромолекул.

- Изобразите структуры **A–F**, **P1**. Для полимеров приведите структуры повторяющихся звеньев, для сополимеров приведите количества каждого из различных звеньев. Числовые значения подтвердите расчетами.

Расчеты:

Молярная масса звена поливинилового спирта равна 44.06 г/моль; соответственно, его степень полимеризации равна $15860/44.06 = 360$. Так как гидролиз поливинилацетата до поливинилового спирта – полимераналогичная реакция, то и степень полимеризации поливинилацетата (**D**) равна 360.

В 1 г поливинилового спирта содержится $1/15860 = 0.063$ ммоль макромолекул, а 1.84 г 1,1'-карбонилдиимидазола соответствуют $1.84/162.2 = 11.34$ ммоль, и с учетом полной конверсии в каждой макромолекуле модифицируется 180 звеньев (т.е. в структуре **E** $x = y = 180$).

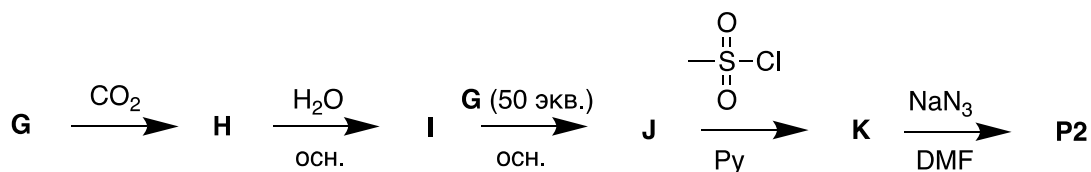
Количество вещества пропаргилметиламина в 43.6 мг $= 43.6/1000/69.12 = 0.63$ ммоль, то есть 10 имидазольных звеньев в каждой макромолекуле замещаются с участием метилпропаргиламина, и в структуре **F** $a = 10$, $b = 170$, $x = 180$. Соответственно, в структуре **P1** $a = 10$, $x+b = 350$.

Оценка:

По 0.5 балла за структуры **A–D** (штраф 0.1 балла за отсутствие степени полимеризации **D**). По 1 баллу за структуры **E–P1** (штраф 0.25 балла за неверную или отсутствующую степень полимеризации для каждое из звеньев в каждой структуре, то есть максимальная оценка за **E–P1** без расчетов 1.25 балла).

A 	B
C 	D
E 	
F 	
P1 	

Полимер **P2** был получен по следующей схеме:



Превращение **G**→**H** каталитическое; Py = пиридин, осн. – катализ основанием; брутто-состав **G** совпадает с составом одного из повторяющихся звеньев **P1**


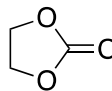
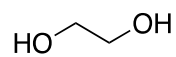
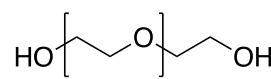
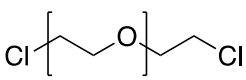
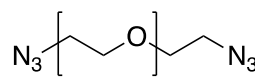
- Изобразите структуры **G–K** и **P2**. Для полимеров приведите структуры повторяющихся звеньев, для сополимеров приведите количества каждого из различных звеньев. Числовые значения подтвердите расчетами.

Расчеты:

Степень полимеризации **J**, **K**, **P2** равна отношению количеств молекул мономера и молекул, на которых инициируется полимеризация, т.е. 50:1. Принимается степень полимеризации 51 для **J** при условии включения предконцевого фрагмента $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ в

число повторяющихся звеньев: $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{51}-\text{H}$

Оценка: по 0.5 балла за структуры **G–I**, 1 балл за **J** (–0.5 балла за неправильные концевые группы, –0.25 балла за неверную степень полимеризации), по 0.5 балла за **K** и **P2** (–0.25 балла за неправильные концевые группы, –0.25 балла за неверную степень полимеризации).

G 	H 
I 	J 
K 	P2 

Полимер **P3** был получен аналогично **P2**, но с использованием метанола вместо реагента **I**.

3. Изобразите структуру **P3** с учетом концевых групп и степени полимеризации.

P3 $\text{CH}_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{50}-\text{N}_3$ При иницировании полимеризации этиленоксида на метаноле (соединение с одной гидроксильной группой) вместо этиленгликоля образуется полимер, содержащий гидроксильную группу лишь на одном из концов макромолекулы: $\text{CH}_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{50}-\text{OH}$, соответственно, P3 = $\text{CH}_3-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{50}-\text{N}_3$ Оценка: 1 балл за структуру, по –0.25 балла за неверную степень полимеризации и концевые группы.
--

4. К 1.000 г **P1** добавили полимер **P2**, так что количества реагирующих функциональных групп в полученной смеси оказались одинаковыми, и дополнительно 65 мг **P3**.

а) Рассчитайте массу **P2**.

б) Рассчитайте среднечисловую молекулярную массу продукта при конверсии в клик-реакции 50% (конверсию считайте по функциональным группам, находящимся в смеси в недостатке)

в) Рассчитайте конверсию в клик-реакции, соответствующую образованию геля (полимера с бесконечно большой среднечисловой молекулярной массой).

При ответе на этот вопрос не допускается использование готовых (т.е. без вывода) уравнений, связывающих конверсию, молекулярную массу и состав смеси.

а) Молярная масса **P1** (по условию, пренебрегая концевыми группами) равна $125.14 \cdot 10 + 44.06 \cdot 350 = 16672$, то есть на моль реагирующих пропаргильных групп приходится 1667 г. Аналогично, молярная масса **P2** равна 2315.1, а на одну азидную

группу приходится 1158 г. Соответственно, в эквимольной (по функциональным группам) смеси массовое соотношение **P1:P2** должно составлять 1667:1158 или 1.000:0.695. Масса **P2** – 0.695 г. (До 2 баллов при верном расчете)

б) В исходной смеси содержалось $1/1667 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 3.611 \cdot 10^{19}$ макромолекул **P1** ($3.611 \cdot 10^{20}$ пропаргильных групп), $0.695/2315 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 1.807 \cdot 10^{20}$ макромолекул **P2** и $0.065/2260 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} = 1.731 \cdot 10^{19}$ макромолекул **P3**, то есть всего $2.341 \cdot 10^{20}$ макромолекул. С учетом добавления избытка **P3**, содержащего азидные группы, в недостатке содержатся пропаргильные фрагменты, и расчет нужно вести по ним. При конверсии 50% прореагируют $0.5 \cdot 3.611 \cdot 10^{20} = 1.805 \cdot 10^{20}$ пар групп азид–пропаргильных, и на такое же число изменится количество молекул в смеси, то есть их останется $5.36 \cdot 10^{19}$. Так как масса смеси макромолекул при реакции не меняется, среднечисловая молекулярная масса при конверсии 50% равна $(1.000 + 0.695 + 0.065)/(5.36 \cdot 10^{19}/6.02 \cdot 10^{23}) \approx 19770$. (До 3 баллов)

в) Так как в точке гелеобразования должна образоваться одна макромолекула, прореагировать должны пары групп пропаргил–азид в количестве, равном исходному числу макромолекул в смеси ($2.341 \cdot 10^{20}$). Тогда конверсия пропаргильных групп равна $2.341 \cdot 10^{20}/3.611 \cdot 10^{20} \approx 64.8\%$. (До 2 баллов)

Замечание

Обратите внимание, как сильно снижается конверсия в точке гелеобразования при использовании полифункциональной макромолекулы-сшивателя (10 пропаргильных групп) по сравнению с рассмотренным в подготовительном комплекте случае сшивателя с небольшим количеством функциональностей в молекуле!

5. В поле для ответов изображены результаты гель-проникающей хроматографии для смесей (А и В) полимеров **P1** и **P3**, мольные соотношения реагирующих функциональных групп в которых составляют 1:5 и 5:1.

а) Соотнесите хроматограммы с составом смесей.

б) На этом же рисунке изобразите хроматограммы продуктов после окончания реакции.

При необходимости кратко поясните ответ в п. б). Выбор в п. а) оценивается только при наличии объяснения.

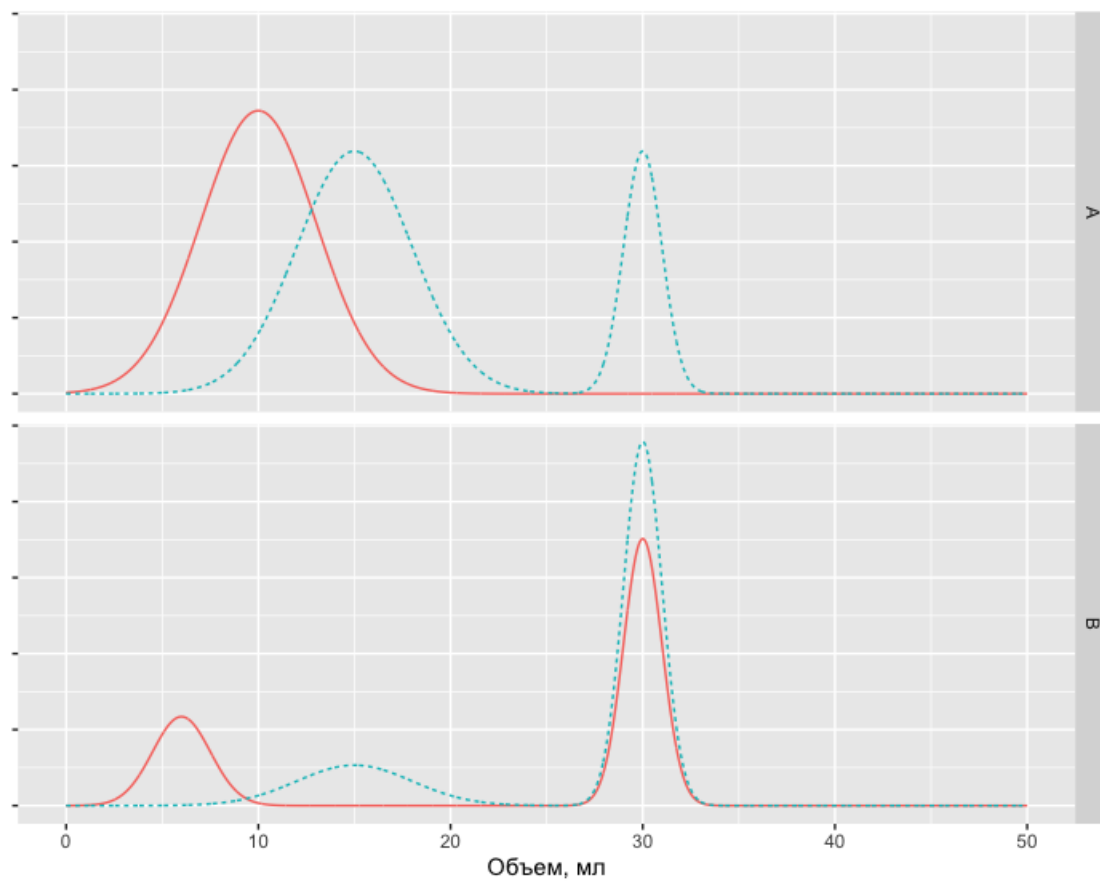
а) Так как $M(\mathbf{P1}) > M(\mathbf{P3})$, то меньшее время элюирования (15 мин) соответствует **P1**, а большее (30 мин) – **P3**. Следовательно, хроматограмма А соответствует системе с избытком **P1**. (1 балл)

б) Для системы А (избыток **P1**) на хроматограмме продукта после окончания реакции пик **P3** исчезает, а пик **P1** смещается в сторону большей молекулярной массы (меньшего времени элюирования)

Для системы В (избыток **P3**) на хроматограмме продукта сохранится его пик с тем же временем удерживания, но площадь под пиком уменьшится из-за исчезновения части соответствующих макромолекул. Пик продукта, как и в предыдущем случае, сместится в сторону уменьшения времени удерживания, причем смещение будет более выражено, чем для системы А, из-за большего количества цепей **P3**, привитых на **P1**, то есть большей молекулярной массы продукта.

На рисунке ниже хроматограммы продуктов показаны красными сплошными линиями, а исходных смесей – зеленым пунктиром.

До 3 баллов за каждую хроматограмму. Оцениваются положения и относительные площади пиков, если эти параметры определяются условием однозначно.



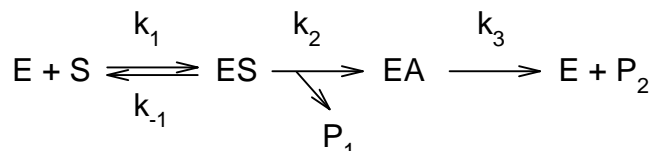
Замечание

Строгое соотнесение пиков на хроматограмме и полимеров **P1**, **P3** возможно, так как молярные массы их повторяющихся звеньев близки, а доля боковых заместителей в **P1** невелика. Не следует забывать (хотя об этом не всегда помнят и авторы задач...), что ГПХ разделяет макромолекулы не по массе, а по объему!

Задача 9. Трехстадийная схема ферментативных реакций (7 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Всего
Очки	2.5	2.5	1	0.5	1	0.5	1	0.5	0.5	10
Оценка										

Многие протеолитические ферменты катализируют реакции согласно трехстадийной схеме (EA – ацил-фермент):



Примите, что $[S]=[S]_0$ и $[E]_0 \ll [S]_0$, а стандартный вид уравнения для начальной скорости реакции имеет вид:

$$v_0 = \frac{k_{\text{кат, каж}} [E]_0 [S]_0}{K_{\text{М, каж}} + [S]_0}$$

В системе установилось квазистационарное состояние по ES и EA.

1. Выведите выражение для начальной скорости реакции $V_{01}=d[P_1]/dt$.

Вывод:

$$v = k_2[ES] \quad (0.5 \text{ очка})$$

Система:

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

$$k_1[E][S] - (k_{-1}+k_2)[ES] = 0$$

$$k_2[ES] - k_3[EA] = 0 \quad (1 \text{ очко})$$

$$k_{\text{кат, каж}} = k_2k_3/(k_2+k_3) \quad (0.5 \text{ очка}) \quad k_{\text{М, каж}} = (k_{-1}+k_2)k_3/((k_2+k_3)k_1) \quad (0.5 \text{ очка})$$

2. Выведите выражение для начальной скорости реакции $V_{02}=d[P_2]/dt$.

Вывод:

$$v = k_3[EA] \quad (0.5 \text{ очка})$$

Система:

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

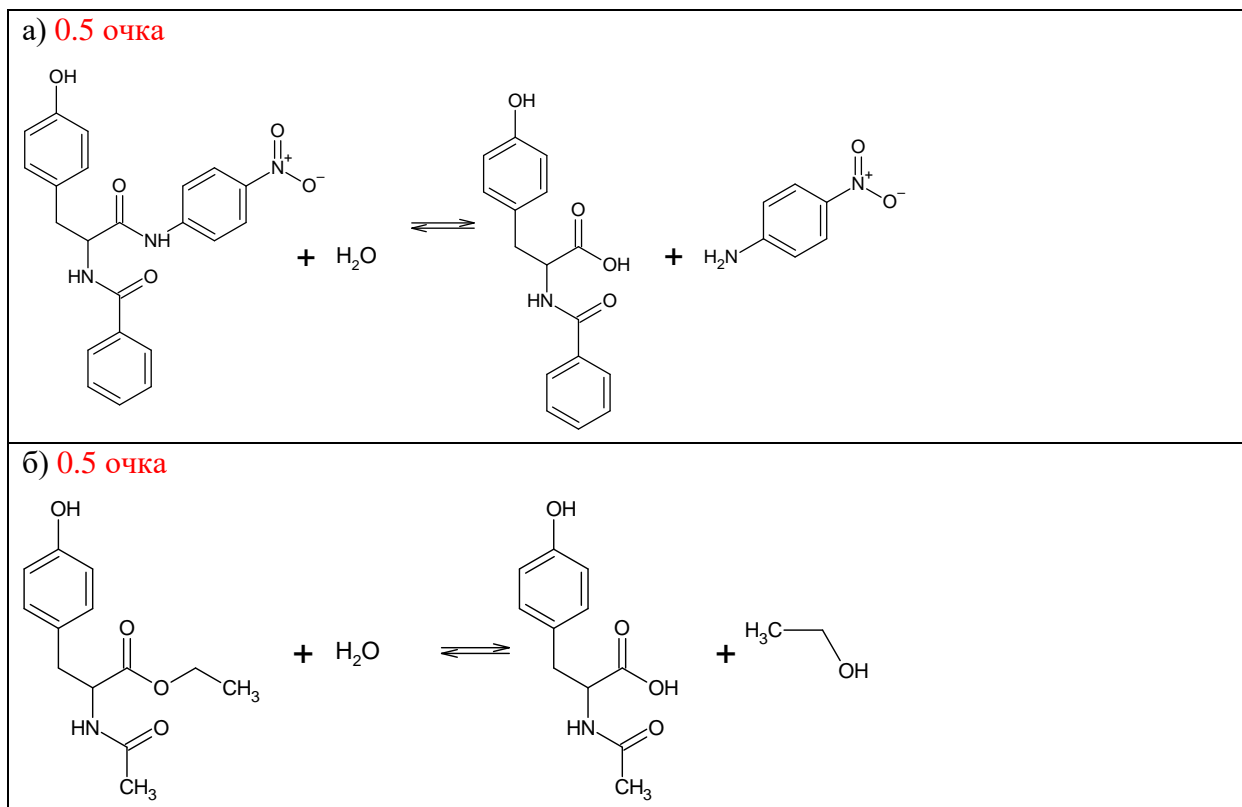
$$k_1[E][S] - (k_{-1}+k_2)[ES] = 0$$

$$k_2[ES] - k_3[EA] = 0 \quad (1 \text{ очко})$$

$$k_{\text{кат, каж}} = k_2k_3/(k_2+k_3) \quad (0.5 \text{ очка}) \quad k_{\text{М, каж}} = (k_{-1}+k_2)k_3/((k_2+k_3)k_1) \quad (0.5 \text{ очка})$$

α -Химотрипсин катализирует гидролиз не только пептидной, но и амидной и сложноэфирной связей, при этом скорость-лимитирующие стадии процессов могут быть различны. Так, при гидролизе *p*-нитроанилида *N*-бензоил-*L*-тирозина (BTNA) скорость-лимитирующая стадия – ацилирование фермента, а при гидролизе этилового эфира *N*-ацетил-*L*-тирозина (АТЭЕ) скорость-лимитирующая стадия – деацилирование ацил-фермента.

3. Запишите уравнения гидролиза а) BTNA, б) АТЭЕ. Используйте структурные формулы субстратов и продуктов. Подпишите в каждом случае P_1 и P_2 .



4. Какая из констант скорости меньше в каждом случае?

а) BTNA k_2 (0.25 очка)	б) АТЭЕ k_3 (0.25 очка)
---------------------------	---------------------------

5. Преобразуйте $k_{\text{кат, каж}}$ для гидролиза BTNA и АТЭЕ при определении скорости реакции по P_1 и P_2 , если в каждом из случаев k_2 и k_3 различаются более, чем на 2 порядка.

BTNA, P_1 $k_{\text{кат, каж}} = k_2$ (0.25 очка)	АТЭЕ, P_1 $k_{\text{кат, каж}} = k_3$ (0.25 очка)
BTNA, P_2 $k_{\text{кат, каж}} = k_2$ (0.25 очка)	АТЭЕ, P_2 $k_{\text{кат, каж}} = k_3$ (0.25 очка)

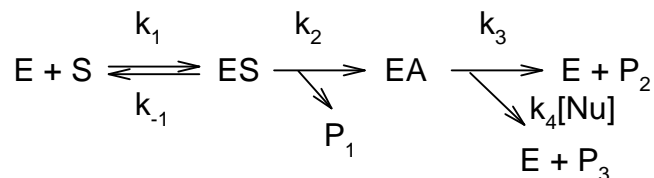
6. Какие соотношения между константами скоростей должны выполняться, чтобы экспериментальные данные удовлетворительно описывались квазиравновесным приближением при слежении за реакцией по P_1 ?

Ответ: $k_2 \ll k_{-1}$ (0.25 очка) $k_2 \ll k_3$ (0.25 очка)

В систему добавили дополнительный нуклеофил Nu, константа скорости реакции на стадии с его участием k_4 .

7. Запишите кинетическую схему для данного случая.

1 очко



8. Как при этом изменится наблюдаемая начальная скорость реакции гидролиза?

а) VTNA не изменится (0.25 очка)

б) ATEE увеличится (0.25 очка)

9. За концентрацией(ями) какого(их) продукта(ов) надо следить для достоверного определения начальной скорости реакции, если в системе присутствует Nu?

Ответ: P_1 (0.25 очка) или суммы P_2 и P_3 (0.25 очка)