

Учебно-тренировочные сборы

Тренировочная олимпиада

Теоретический тур

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

01 декабря 2024 г.

Содержание

Общие указания	3
Физические константы, формулы и уравнения	4
Спектральная информация	5
Периодическая таблица	9

Задачи

1. Соединения азота с галогенами. Бабах! (10 баллов)	10
2. Важный витамин (10 баллов)	13
3. Мать всех кислот (10 баллов)	21
4. Спектрофотометрия и равновесия (10 баллов)	24
5. Магнитные переключатели и измерение степени окисления (10 баллов)	29
6. Спектры (10 баллов)	33
7. Кинетика сложных реакций (10 баллов)	39
8. Индуцируемое светом изменение pH (10 баллов)	42
9. Полный синтез природного соединения (10 баллов)	45

Общие указания

- Данный комплект заданий теоретического тура содержит 9 задач.
- Каждая задача оценивается в **10 баллов**. Максимально возможная сумма баллов – **90**.
- Олимпиада проводится дистанционно.
- На выполнение заданий вам отводится **5 часов**. Дополнительно 15 минут до начала работы отводится на печать, а после команды стоп дается 30 минут на сканирование решения.
- 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.
- Везде, где это требуется, подкрепляйте Ваши ответы расчетами и/или рассуждениями.
- 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 всю 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 К
Масса электрона	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ кг}$
Заряд электрона	$e = 1.602 \times 10^{-19} \text{ Кл}$
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	$1 \text{ Да} = 1 \text{ г/моль}$
Закон Ламберта-Бера	$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$
Энергия моля квантов света	$E_m = \frac{hcN_A}{\lambda}$

В1. ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКИЕ ЧАСТОТЫ ПОГЛОЩЕНИЯ В ИК-СПЕКТРАХ ДЛЯ РАЗЛИЧНЫХ СТРУКТУРНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ МОЛЕКУЛ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ¹

Волновое число, см ⁻¹	Интен- сивность	Тип колебаний, структурный элемент	Соединения
3700–3600 (узкая)	п.	вал., –ОН (неассоциир.)	спирты, фенолы, кислоты
3600–3200 (шир.)	с.	вал., –ОН (ассоциир.)	гидроксикислоты
3500–3350	ср.	вал., –NH (неассоциир.)	первичные и вторичные амины, амиды
3400–3100	ср.	вал., –NH (ассоциир.)	
3300–3250	с.	вал., ≡C–H	алкины
3300–3150 (шир.)	ср., с.	вал., –NH ₃ ⁺	соли аминов
2700–2500 (шир.)	ср.	вал., –OH (ассоциир.)	карбоновые кислоты
3080–3000	сл., ср.	вал., =C–H	алкены, арены
3100–2800	ср., с.	вал., –C–H разных типов	алканы, циклоалканы
2960–2870	ср.	вал., –CH ₃	алканы
2830–2815	ср.	вал., –O–CH ₃	простые эфиры
2820–2730	ср.	вал., –N–CH ₃	N-метиламины
–2720	ср.	вал., –C(O)–H	альдегиды
2600–2550	сл.	вал., –S–H	тиолы
2260–2210	п.	вал., –C≡N	нитрилы
2270–2000	с.	вал., –Y=C=X (Y=C, N; X=O, S), –N ₃	изоцианаты, кетены, изо- тиоцианаты, азиды
2280–2240	ср.	вал., –N≡N ⁺	соли диазония
2260–2210	с.	вал., –C≡N	нитрилы
2160–2100	сл.	вал., –C≡C–	алкины
1900–1600	с.	вал., >C=O	карбонильные соединения
1860–1740	с.	вал., >C=O	RCOHal
1840–1780 1780–1720	с.	вал., >C=O	ангидриды кислот (2 полосы)
1780–1750 1760–1700	с.	вал., >C=O	арилкарбоновые кислоты, виниловые эфиры
1750–1730	с.	вал., >C=O	сложные эфиры
1730–1710		вал., >C=O	насыщенные альдегиды и кетоны
1715–1680	с.	вал., >C=O	ненасыщенные и ароматические альдегиды

¹ Сокращения: сл. – слабая, ср. – средняя, с. – сильная, ос. – очень сильная, п. – переменная полоса поглощения; вал. – валентное колебание, деф. – деформационное колебание.

Волновое число, см ⁻¹	Интенсивность	Тип колебаний, структурный элемент	Соединения
1690–1660	с.	вал., >C=O	ненасыщенные и ароматические кетоны
1680–1630	с.	вал., >C=O	амиды
1660–1600	ср.	вал., >C=C<	алкены, арены
1650–1620	ср.	деф., –NH ₂	первичные амиды
1650–1580	с.	деф., –N–H	амины
1610–1590	ср.	связи C–C в аренах	арены
1570–1510	ср.	деф., –N–H	вторичные амиды
1560	с.	вал., –NO ₂	алифатические нитросоединения
1518	с.	вал., –NO ₂	ароматические нитросоединения
1500–1480	ср.	связи C–C в аренах	арены
1480–1430	ср., с.	деф., –CH ₃ и –CH ₂ –	углеводороды
1420–1340	сл., ср.	деф., –OH	спирты, фенолы, карбоновые кислоты
1390–1370	с.	деф., –CH ₃	углеводороды
1360–1030	ср., с.	вал., →C–N<	амины, амиды
1350–1240	с.	вал., –NO ₂	нитросоединения
1290–1050	ср., с.	вал., C–O	спирты, простые эфиры
1250–1200	с.	вал., C–O	фенолы
1250–1180	с.	вал., C–O	эфиры карбоновых кислот
1200–1150	с.	вал., C–O	третичные спирты
1150–1080	ср.	вал., C–O	вторичные спирты
1050–1010	с.	вал., C–O	первичные спирты
970–960	с	деф., =C–H	1,2-дизамещенные <i>транс</i> -алкены
995–985 915–905	с. с.	деф., =C–H	терминальные алкены
860–800	с.	деф., =C–H	1,4-дизамещенные бензолы
810–750 710–690	ср. с.	деф., =C–H	1,3-дизамещенные бензолы
885–855	с.	деф., =C–H	1,1-дизамещенные алкены
780–500	сл., ср.	вал., →C–Hal	галогенпроизводные
780–720	ср.	деф., →C–H	алканы начиная с C ₅
770–735	с.	деф., =C–H	1,2-дизамещенные бензолы
770–730 710–690	с.	деф., =C–H	монозамещенные бензолы
730–680	ср.	деф., =C–H	1,2-дизамещенные <i>цис</i> -алкены
	с.	деф., =C–H	бензол

В2. ХАРАКТЕРНЫЕ ВЕЛИЧИНЫ ХИМИЧЕСКИХ СДВИГОВ ПРОТОНОВ РАЗЛИЧНЫХ ГРУПП (в м.д.)

Тип протона	11	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1	0
C-OH												
-NH(2)-												

Периодическая таблица

1											18							
1 H 1.008	2		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> атомный номер Символ 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. Соединения азота с галогенами. Бабах!

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

Все бинарные соединения азота с галогенами неустойчивы и разлагаются со взрывом. Исключение составляет лишь трифторид NF_3 . Получают трифторид непрямым синтезом.

1. Предложите способ синтеза NF_3 , если в качестве единственного источника азота использовать нитрит натрия.

2. Укажите состав двухатомной молекулы Y_2 , изоэлектронной гипотетической частице NF . Изобразите для неё схему молекулярных орбиталей, подпишите атомные и молекулярные орбитали, приведите расчет кратности связи, а также сравните потенциалы ионизации атома Y и молекулы Y_2 , ответ поясните.

С водой NF_3 не взаимодействует, зато другие тригалогениды легко гидролизуются.

3. Запишите реакцию гидролиза NCl_3 в холодной воде.

4. Сравните валентный угол Hal-N-Hal в ряду NF_3 , NCl_3 , NBr_3 , NI_3 . Ответ поясните, используя метод Гиллеспи.

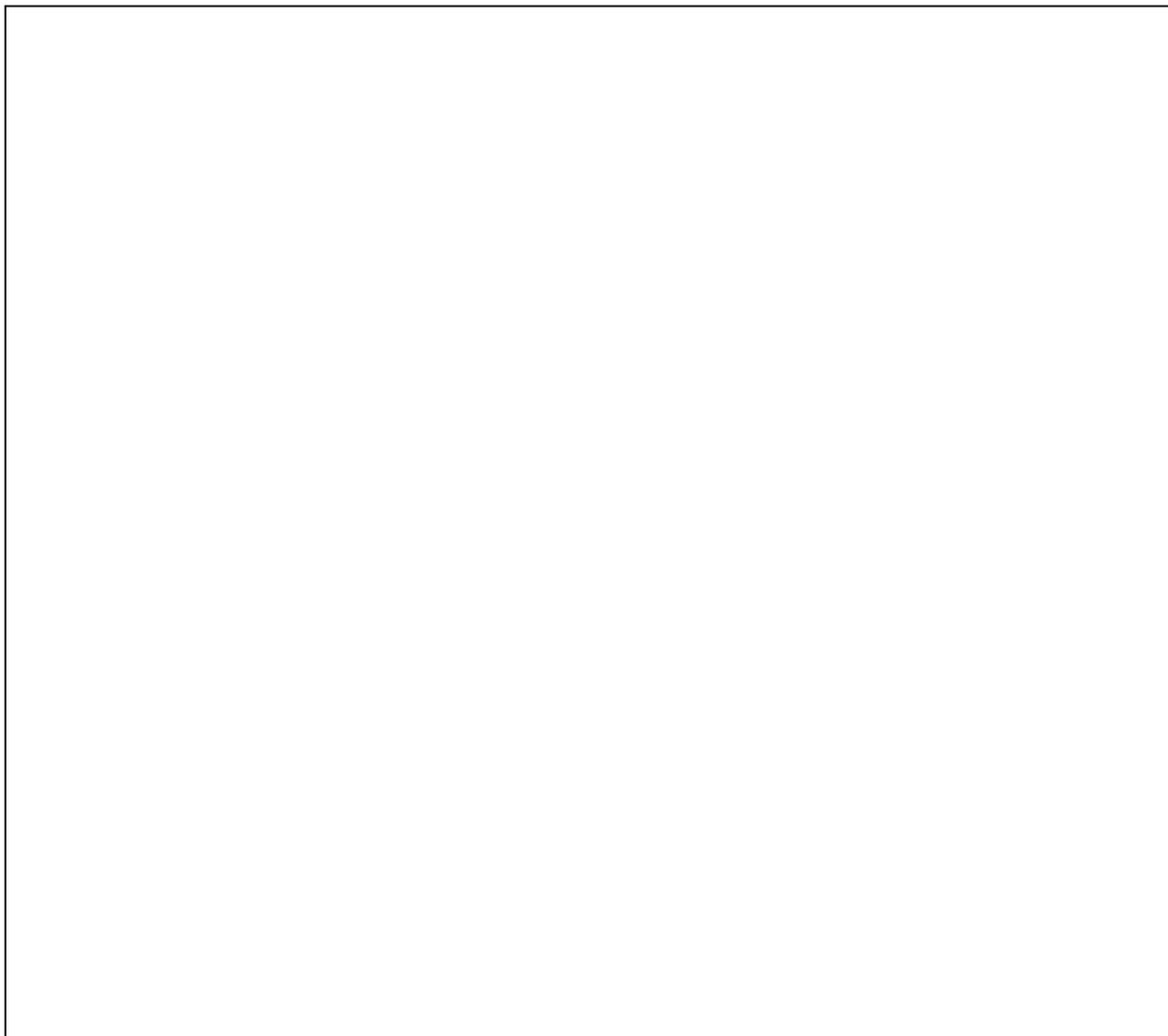
Чистый NI_3 получается по реакции BN с монофторидом иода в весьма экзотических условиях. Популярный же способ приготовления взрывчатого продукта под названием «иодистый азот» в химической лаборатории на самом деле NI_3 не дает. В реальности черный продукт **X** содержит молекулу аммиака в своем составе, кроме того, массовая доля иода в нем составляет $\omega(\text{I}) = 95.3\%$.

5. Установите точный состав продукта **X**, приведите формулы катиона и аниона. С помощью метода Гиллеспи определите геометрию частицы, содержащей азот (за исключением аммиака, входящего в состав **X**).

Еще одним тройным веществом азота, водорода и иода является аддукт $\text{NH}_4\text{I}\cdot\text{NH}_3$. Соединение имеет несколько кристаллических модификаций, одна из которых обладает тетрагональной элементарной ячейкой, причем $a = b < c$. Ячейка является объёмно-центрированной ($h + k + l = 2n$), а также содержит открытый элемент симметрии, который накладывает следующее ограничение: $h = 2n$ для отражений $h0l$, $k = 2n$ для $0kl$.

Первые три пика на дифрактограмме $\text{NH}_4\text{I}\cdot\text{NH}_3$ наблюдается при следующих углах 2θ : 16.88, 18.28 и 23.96 °. Излучение $\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$.

6. Укажите индексы Миллера для первых трех пиков, а также рассчитайте параметры элементарной ячейки $\text{NH}_4\text{I}\cdot\text{NH}_3$.



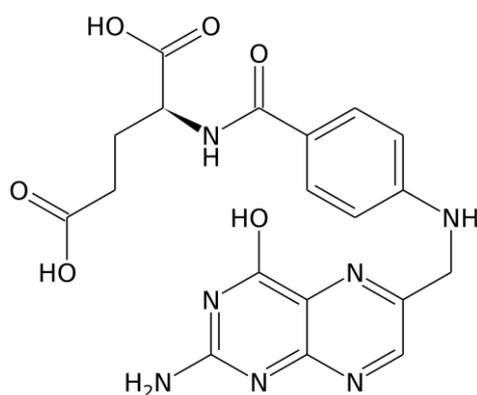
Задача 2. Важный витамин

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Всего
Очки	4	2	2	8	8	6	8	38

Термин «витамин» предложил химик Казимир Функ, определяя так группу низкомолекулярных органических веществ, которые должны поступать с пищей и выполнять роль биорегулятора, то есть способствовать протеканию многих биохимических процессов в организме. Выделяют жирорастворимые витамины: А, D, Е, К – и водорастворимые витамины, к которым относятся витамины группы В и витамин С.

Витамин В9, известный также как фолиевая кислота, был открыт как антианемический фактор, однако позднее было показано, что он играет ключевую роль в процессах репликации ДНК, поскольку задействован в реакциях синтеза предшественников нуклеиновых кислот.

Структура фолиевой кислоты приведена ниже.



фолиевая кислота

В организме фолиевая кислота восстанавливается сначала до дигидрофолиевой кислоты, а затем, под действием фермента дигидрофолатредуктазы (ДГФР) до тетрагидрофолиевой кислоты.

1. Запишите структурную формулу тетрагидрофолиевой кислоты

2. Реакция превращения дигидрофолата до тетрагидрофолата происходит в присутствии фермента дигидрофолатредуктазы. К какому классу относится фермент дигидрофолатредуктаза?

- a) Лиаза
- b) Гидролаза
- c) Оксидоредуктаза
- d) Трансфераза

Впишите ответ здесь _____

3. Установлено, что реакция восстановления дигидрофолиевой кислоты требует присутствия NADH. Какова его роль?

Впишите ответ здесь _____

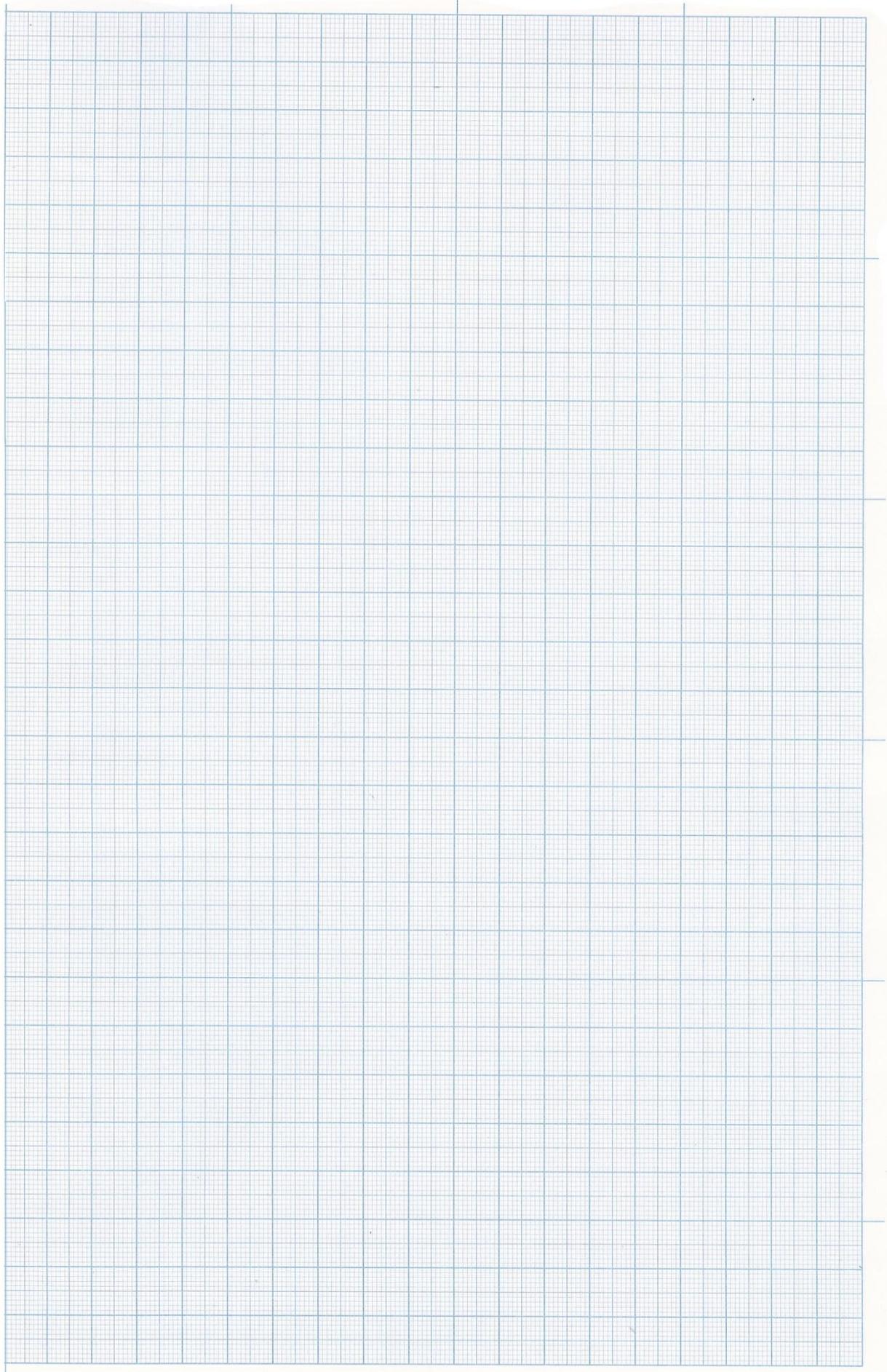
4. Для определения кинетических параметров ДГФР определяли зависимость начальной скорости процесса (мкмоль/л*мин) от начальной концентрации фолиевой кислоты (мкмоль/л). Получили следующий массив данных:

Номер опыта	Начальная концентрация фолиевой кислоты, мкмоль/л	Начальная скорость процесса (мкмоль/л/мин)
1	5.00	0.114
2	4.00	0.111
3	3.33	0.105
4	2.5	0.100
5	2.00	0.095
6	1.66	0.091
7	1.00	0.077
8	0.72	0.065
9	0.50	0.050

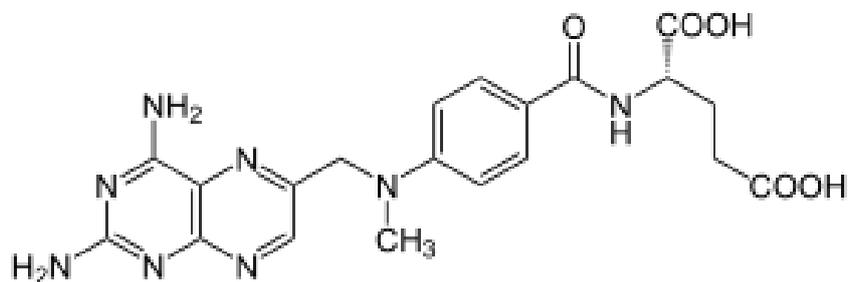
Определите по этим данным значения каталитических параметров фермента (K_m и V_{max}). Используйте методы линеаризации, например, координаты Лайнуивера-Берка. Приведите необходимые для расчета параметров уравнения. Для построения графиков используйте миллиметровку на следующей странице.

$K_m =$ _____

$V_{\max} =$ _____



5. Дигидрофолатредуктаза – важный фермент, активность которого особенно высока в быстро делящихся клетках. Иногда (в случае некоторых онкологических заболеваний и аутоимунных заболеваний) необходимо снижать активность данного фермента с помощью ингибиторов. Такие ингибиторы могут выступать в качестве лекарственных препаратов. Хорошо зарекомендовал себя препарат метотрексат, структура которого приведена ниже.



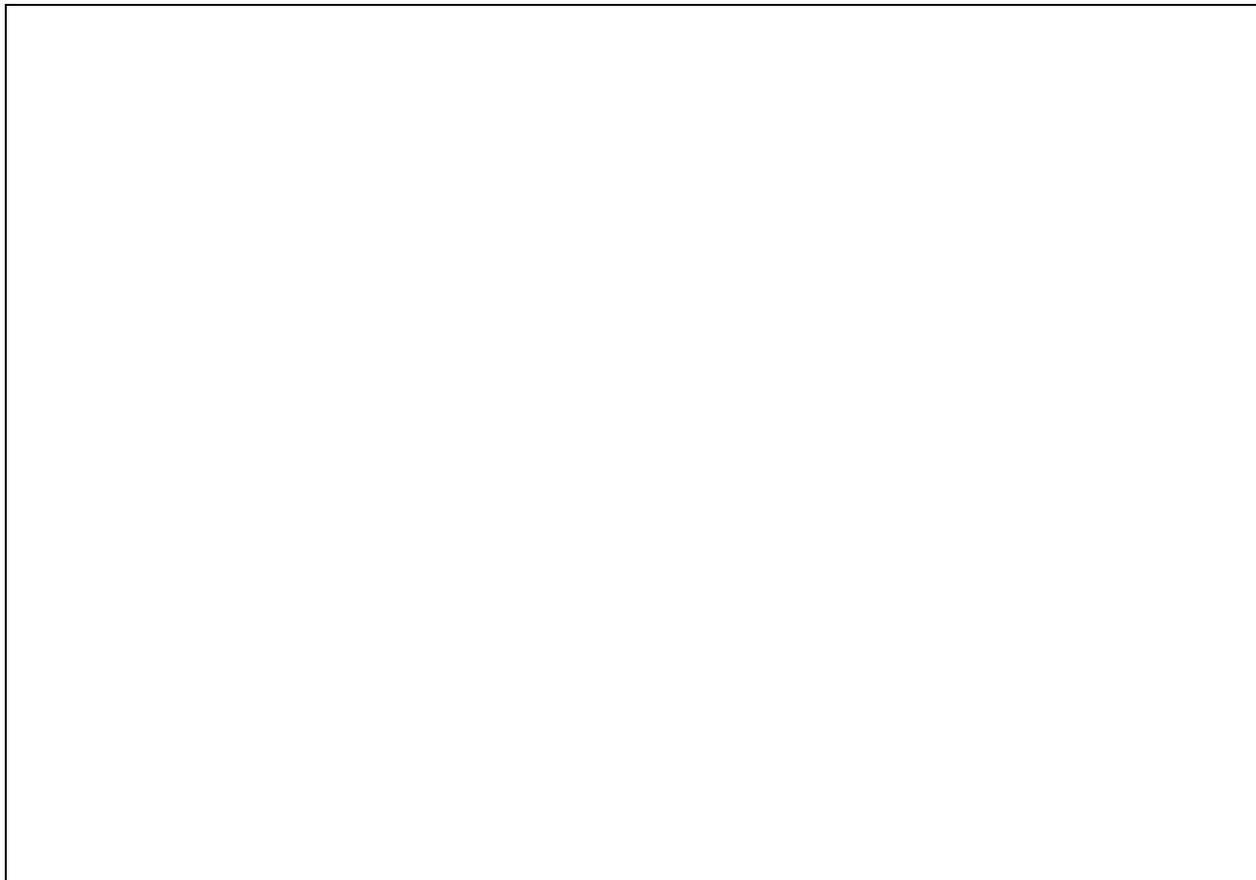
метотрексат

Метотрексат относится к медленным конкурентным ингибиторам ДГФР. При таком типе ингибирования ингибитор I конкурирует с субстратом за связывание в активном центре фермента. Комплекс фермент – ингибитор обычно характеризуется константой нестойкости K_I .

Выведите уравнение начальной скорости реакции для двухстадийной кинетической схемы в присутствии конкурентного ингибитора.

$$V_0 = \underline{\hspace{15em}}$$

6. Для определения константы ингибирования часто проводят серию опытов, когда при фиксированной концентрации (обычно выбирают 2-3 значения) субстрата определяют начальную скорость реакции при разных концентрациях ингибитора. Полученные данные линеаризуют в координатах «концентрация ингибитора – обратная начальная скорость реакции». Эти координаты часто называют в литературе координатами Диксона. Преобразуйте уравнение, полученное вами в задании 5, для дальнейшей линеаризации в координатах Диксона.

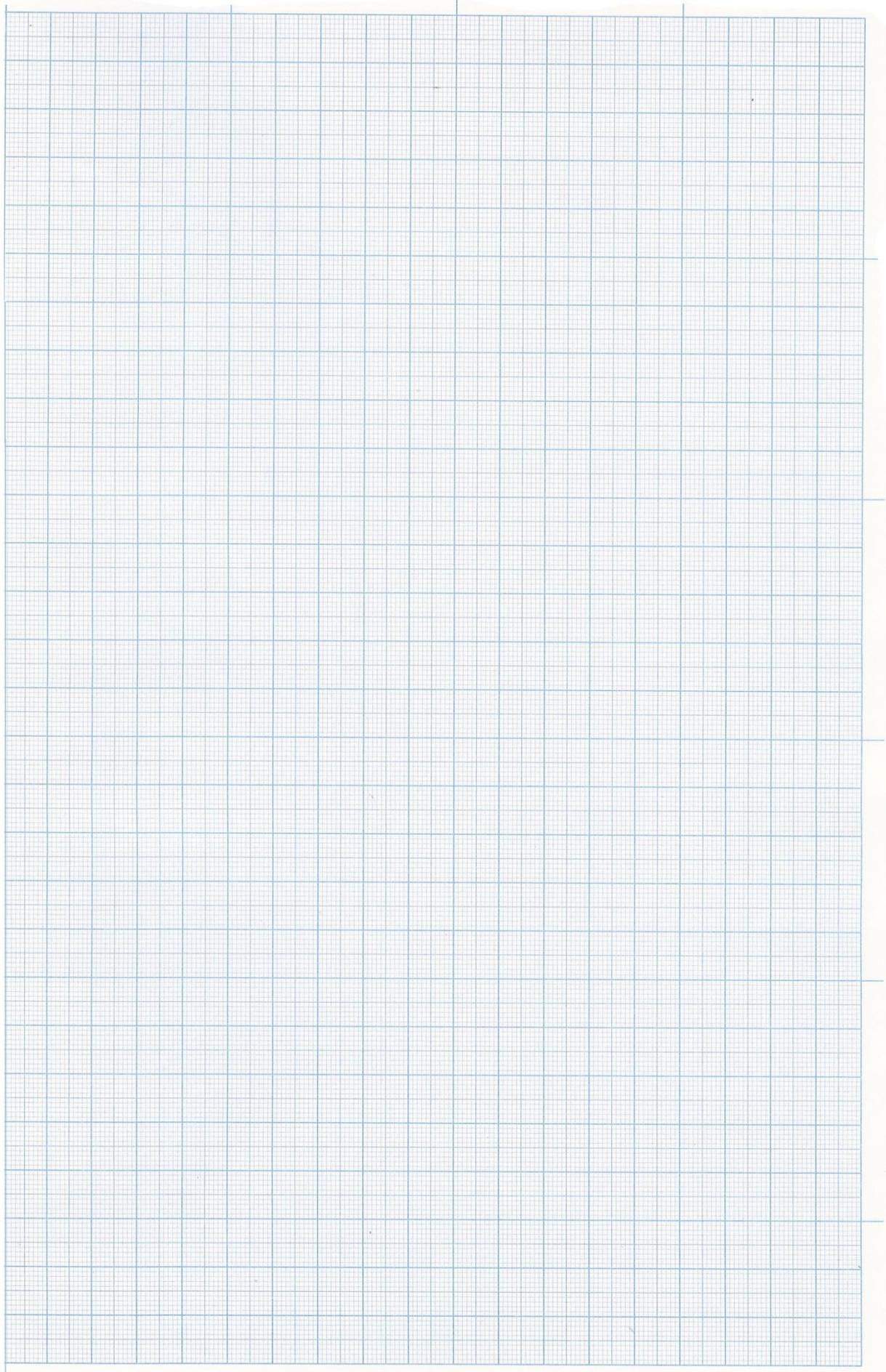


Для определения константы ингибирования метотрексатом ДГФР проводили следующую серию опытов: при выбранной концентрации фолата (1 мкмоль/л и 2.5 мкмоль/л) варьировали концентрацию метотрексата (9 мкмоль/л, 20 мкмоль/л и 30 мкмоль/л). В таблице 2 приведены данные эксперимента.

Концентрация метотрексата, мкмоль/л	$1/V_0$, (микромоль/л*мин) ⁻¹ [фолиевая кислота] = 1 мкмоль/л	$1/V_0$, (микромоль/л*мин) ⁻¹ [фолиевая кислота] = 2.5 мкмоль/л
9	22.0	35.2
20	28.0	45.0
30	31.5	55.0

7. Линеаризуйте полученные данные в координатах Диксона и вычислите константу ингибирования. *Подсказка – рассмотрите точки пересечения.*
Вычисления запишите в окно ниже. График постройте на миллиметровке.

$K_i =$ _____



Задача 3. Мать всех кислот

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Очки	1.5	4	1.5	4	4	5	20

Серная кислота – реагент, без которого невозможно представить любую химическую лабораторию. Она упоминается в работах Бутлерова и Менделеева под названием «купоросное масло», а в современных школьных учебниках её называют «матерью всех кислот».

1. Запишите уравнения реакций, объясняющие оба упомянутые названия серной кислоты.

Термодинамические свойства соединений серы, в частности серной кислоты, хорошо изучены. Часть данных приведена ниже:

$E_{\text{св}}(\text{O}=\text{O}) = 498.34 \text{ кДж/моль}$	$E(\text{OS}=\text{O}) = 551.48 \text{ кДж/моль}$
$E_{\text{атом}}(\text{S}_{\text{ромб.}}) = 307.81 \text{ кДж/моль}$	$\Delta_f H(\text{H}_2\text{O}) = -285.83 \text{ кДж/моль}$
$\text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 = \text{SO}_3;$	$\Delta H_1 = -98.89 \text{ кДж/моль}$
$2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7;$	$\Delta H_2 = -196.36 \text{ кДж/моль}$
$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4;$	$\Delta H_3 = -68.52 \text{ кДж/моль}$
$S(\text{S}_{\text{ромб.}}) = 31.8 \text{ Дж/моль/К}$	$S(\text{H}_2) = 130.6 \text{ Дж/моль/К}$
$S(\text{O}_2) = 205.0 \text{ Дж/моль/К}$	$S(\text{H}_2\text{SO}_4) = 156.9 \text{ Дж/моль/К}$

2. Рассчитайте термодинамические функции образования серной кислоты при 298 К: $\Delta_f H$, $\Delta_f S$ и $\Delta_f G$.

$\Delta_f H =$

$\Delta_f S =$

$\Delta_f G =$

Серная кислота нашла применение в производстве свинцовых аккумуляторов. Схема такого аккумулятора приведена ниже:



3. Запишите уравнения полуреакций, протекающих на катоде и на аноде при разрядке свинцового аккумулятора, и суммарное уравнение реакции.

Катод:

Анод:

Суммарное уравнение:

Стандартные потенциалы (при рН 0) для соединений свинца: $E^\circ(\text{PbO}_2/\text{Pb}^{2+}) = 1.455 \text{ В}$, $E^\circ(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}) = -0.126 \text{ В}$. Произведение растворимости PbSO_4 равно $K_{\text{sp}} = 1.62 \cdot 10^{-8}$.

4. Рассчитайте ЭДС свинцового аккумулятора. Активности ионов SO_4^{2-} и H^+ примите равными 1.

$E =$

Зачастую считают, что серная кислота полностью диссоциирует по обеим ступеням. Однако измерения показывают, что это верно лишь для первой ступени – диссоциация по второй ступени обратима с константой K_2 .

Для определения этой константы собрали электрохимическую ячейку, в которой в качестве катода использовали стеклянный электрод, селективный для ионов H^+ , в качестве анода – перхлорат-селективный электрод. В случае идеального раствора ЭДС зависит от концентраций ионов H^+ и ClO_4^- следующим образом:

$$\varepsilon_{\text{ид.}} = \varepsilon^0 + a \ln[\text{H}^+] + b \ln[\text{ClO}_4^-].$$

Однако измерения показали, что имеется отклонение от $\varepsilon_{\text{ид.}}$:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\text{ид.}} + \Delta\varepsilon.$$

Для определения $\Delta\varepsilon$ сначала провели серию экспериментов без SO_4^{2-} . В этих экспериментах общую концентрацию ионов ClO_4^- поддерживали равной 0.1 М и варьировали только рН. Температура во всех измерениях составляла 298 К.

Экспериментальные данные приведены в таблице ниже.

pH	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00
ϵ , мВ	119.63	104.29	89.20	74.24	59.36

5. Считая, что $\Delta\epsilon$ линейно зависит от $[H^+]$, на основании экспериментальных данных подберите параметры зависимости ϵ от $[H^+]$. Ответ приведите в мВ в виде функции с точностью до сотых, например:

$$\epsilon(\text{мВ}) = 1.23 + 45.67[H^+] - \frac{8.90}{[H^+]}$$

$\epsilon(\text{мВ}) =$

В следующих экспериментах раствор содержал 0.1 М $HClO_4$ и разные количества Na_2SO_4 . Результаты измерений приведены в таблице.

$C(Na_2SO_4)$, М	0.05	0.005	0.0005
ϵ , мВ	106.70	118.48	119.52

6. Считая, что параметры зависимости ϵ от $[H^+]$ при добавлении сульфата натрия не изменились, определите K_2 .

$K_2 =$

Задача 4. Спектрофотометрия и равновесия

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Всего:
Очки	1	5	2	1.5	4	2	1.5	3	20

Комплексы, образованные бидентантными лигандами (фенантролином, бипиридином и т.д.), широко изучены и имеют большое аналитическое значение. Фенантролин и родственные соединения были исследованы как возможные ингибиторы коррозии в высокотемпературных котлах электростанций, и поведение их комплексов с железом (II) в водном растворе при повышенных температурах представляет интерес. В многочисленных известных методиках определения общей константы устойчивости комплексов $[\text{FeL}_3]^{2+}$ ($\text{L} = \text{bipy}, \text{phen}, 5\text{-nitrophen}$) используются методы, которые не могут быть адаптированы для работы при высоких температурах, поэтому был разработан новый спектрофотометрический метод. Измерения при температурах выше 373 К проводились на модифицированном спектрофотометре Hilger 3700 с использованием новой высокотемпературной ячейки.

Установлено, что аквакомплекс Fe^{2+} , анионы ClO_4^- и молекулы свободного бипиридина не имеют заметного поглощения при используемых длинах волн. Длина волны измерения (510 нм) соответствует длине волны максимального поглощения $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ в видимой области. Длина оптического пути 3 см.

Поглощение серии растворов, полученных растворением по 293 мг/л твердого $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$, было измерено при температурах 298 К и 413 К. Равновесная концентрация свободного бипиридина в системе была определена независимым способом и варьировалась путем изменения концентрации HClO_4 :

$T = 298 \text{ K}$		$T = 413 \text{ K}$	
$[\text{bipy}], \text{M}$	A_{510}	$[\text{bipy}], \text{M}$	A_{510}
$3.17 \cdot 10^{-6}$	0.769	$2.30 \cdot 10^{-4}$	0.622
$2.64 \cdot 10^{-6}$	0.709	$1.64 \cdot 10^{-4}$	0.435
$2.15 \cdot 10^{-6}$	0.613	$1.42 \cdot 10^{-4}$	0.346
$1.88 \cdot 10^{-6}$	0.536	$1.24 \cdot 10^{-4}$	0.267
$1.78 \cdot 10^{-6}$	0.503	$1.15 \cdot 10^{-4}$	0.230

1. Определите цвет раствора $[\text{Fe}(\text{bipy})_3](\text{ClO}_4)_2$.

Цвет –

2. Определите полную константу устойчивости комплекса $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ при 298К и 413К.

$$\beta_{298} = \underline{\hspace{2cm}}$$

$$\beta_{413} = \underline{\hspace{2cm}}$$

3. Определите константу устойчивости $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ при 350 К. Считайте, что в рассматриваемом диапазоне температур $\Delta_r H$ постоянно.

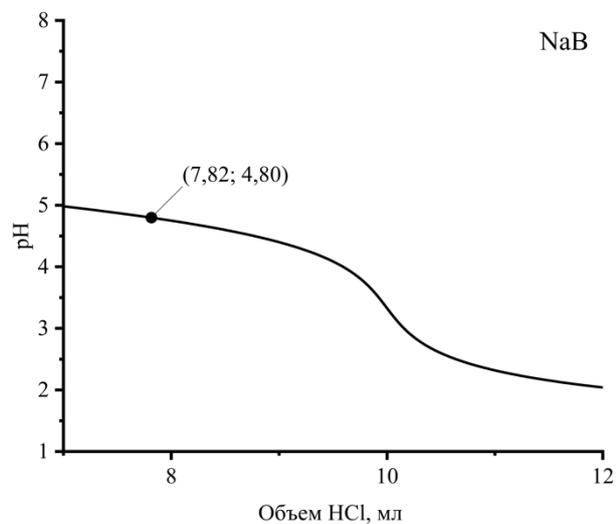
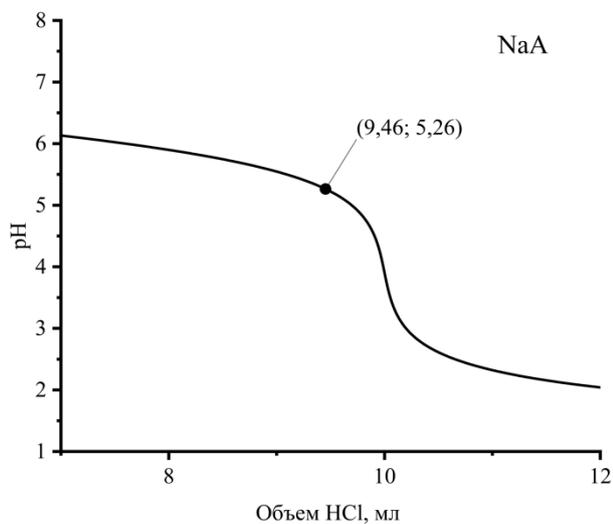
$$\beta_{350} = \underline{\hspace{2cm}}$$

4. Определите молярный коэффициент экстинкции комплекса $[\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+}$ при 298 К и 413 К.

$$\varepsilon_{298} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

$$\varepsilon_{413} = \underline{\hspace{2cm}} \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

На рисунке представлены фрагменты кривых титрования 10.00 мл 0.1000 М растворов солей NaA и NaB 0.1000 М раствором HCl.



5. Определите pK_a кислот HA и HB.

$pK_a(\text{HA}) = \underline{\hspace{2cm}}$

$pK_a(\text{HB}) = \underline{\hspace{2cm}}$

6. Определите pH раствора, содержащего 0.02024 М НА и 0.002025 М НВ.

pH = _____

7. Определите степень оттитрованности (%) 0.2025 М раствора кислоты НА 0.1491 М раствором NaOH при pH 7.

α = _____ %

8. Определите погрешность титрования (%) 10.00 мл 0.1000 М раствора NaA 0.1000 М раствором HCl с индикатором метиловым оранжевым $pT \sim 3.5$.

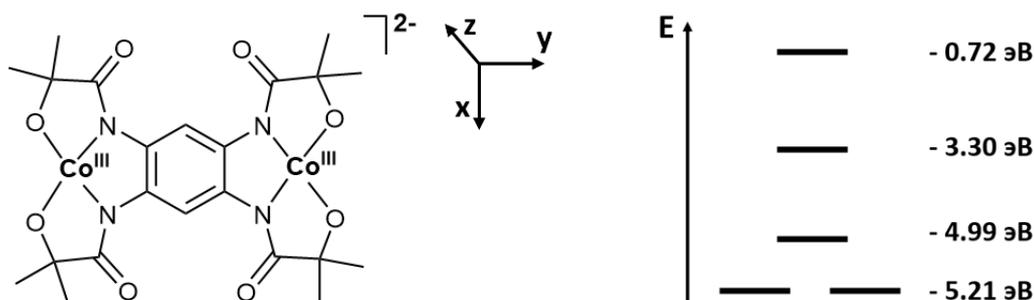
$\Delta = \underline{\hspace{2cm}} \%$

Задача 5. Магнитные переключатели и измерение степени окисления

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Всего
Очки	2.5	4	2	3.5	1	6.5	1	4.5	25

В современных технологиях применение магнитных материалов часто ограничивается размерами устойчивых магнитных доменов, способных, например, долго хранить информацию (магнитная запись в жестких дисках) или «включать/выключать» магнитные свойства под действием внешних факторов, таких как температура, давление, свет или электричество. Размеры доменов обычно составляют сотни-тысячи нанометров. В случае маленького размера домен может быстро терять намагниченность, что приводит к потере информации. Одним из современных направлений развития магнетохимии является использование магнитных свойств отдельных молекул, что позволяет, в частности, сделать устройства более миниатюрными.

Примером переключения магнитных свойств при переносе электрона является биметаллический комплекс кобальта(III) $(PPh_4)_2[Co_2(ptaox)]$ (структура ниже). В основном состоянии магнитные моменты двух металлических центров не взаимодействуют и разупорядочены. На рисунке справа приведены рассчитанные энергии орбиталей металла в квадратном окружении.



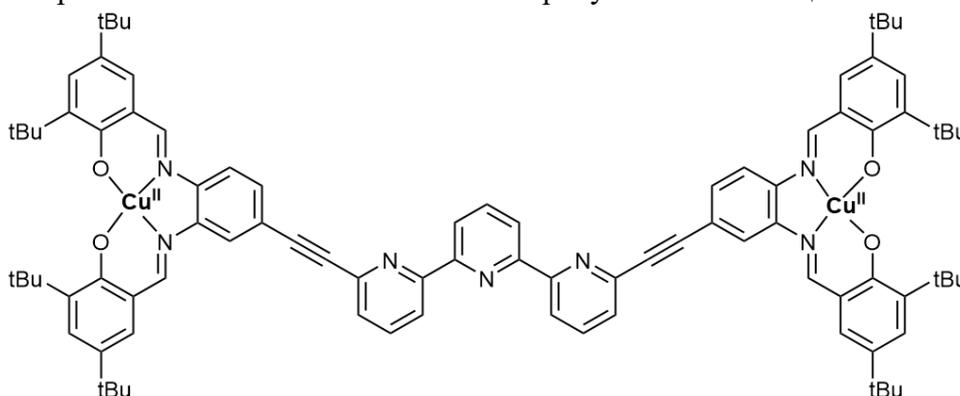
1. Подпишите орбитали в соответствии с приведенной системой координат. Распределите электроны по уровням энергии, если энергия спаривания электронов для $Co(III)$ составляет 2.3 эВ. Можете использовать схему, изображенную выше.

2. Рассчитайте ЭСКП для приведенного комплекса в эВ и кДж/моль.

При окислении комплекса происходит удаление электрона с орбитали, локализованной на лиганде. Оставшийся неспаренный электрон располагается на орбитали, делокализованной по центральному фрагменту лиганда, включая атомы азота. Взаимодействие этого электрона с неспаренными электронами кобальта приводит к упорядочению спинов: спины лиганда и металла направлены в противоположные стороны.

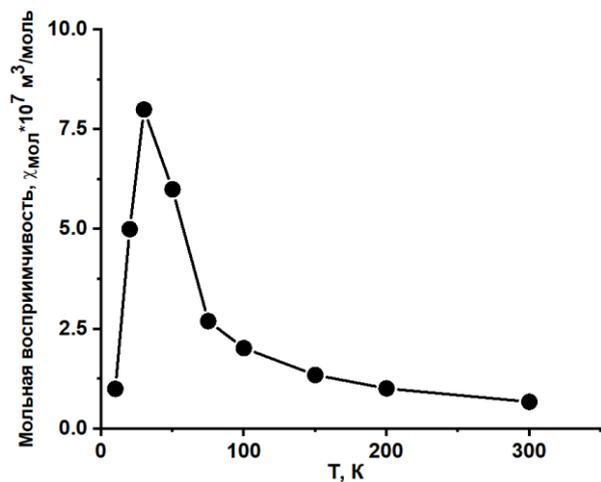
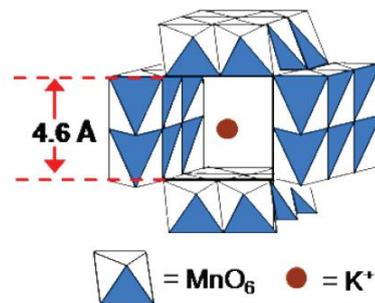
3. Какой тип магнитного взаимодействия наблюдается между металлическими центрами в окисленном комплексе? Определите эффективный магнитный момент всего окисленного комплекса в магнетонах бора.

Для биметаллического комплекса меди с крупным полиидентратным лигандом (рисунок ниже) наблюдается переключение магнитных свойств в присутствии ионов цинка.



4. Схематически изобразите пространственную структуру комплекса в отсутствие и в присутствии ионов цинка. Какой тип магнетизма наблюдается в каждом из состояний?

Наиболее простым способом переключения магнитных свойств является термический. Молекулярные сита на основе оксидов марганца являются перспективными материалами для различных технологических применений, таких как разделение ионов или катализ. Одним из примеров является KOMS-2 K_xMnO_2 , $x \approx 0.1 - 0.5$, структура канала приведена справа. Существуют различные методики определения состава образующейся фазы, среди которых можно выделить измерение магнитной восприимчивости, позволяющей установить соотношение между ионами в разной степени окисления. На графике ниже приведена мольная магнитная восприимчивость образца (на 1 моль K_xMnO_2), измеренная в широком интервале температур.



Мольная магнитная восприимчивость $\chi_M * 10^7, \frac{m^3}{mоль}$	T, K
1.20	10
5.03	20
8.14	30
5.99	50
2.70	75
2.02	100
1.35	150
1.01	200
0.67	300

5. Какой тип магнитных взаимодействий реализуется при высоких и низких температурах?

6. Определите x в образце, считая, что марганец находится в двух степенях окисления (3+ и 4+).

7. При частичном замещении Mn^{3+} на ионы X^{3+} молярная магнитная восприимчивость образца не поменялась. Предложите один пример металла, ион которого подходит под описание.

Спектры ЭПР оксидов марганца при высоких температурах сильно уширены, поскольку магнитные моменты соседних центров создают дополнительное магнитное поле. Для изучения структуры «чистых» спектров ЭПР d-металлов обычно используют магнито-разбавленные материалы, в которых парамагнитные ионы встроены в решетку немагнитного материала. В лаборатории был получен образец оксида магния (структура NaCl), в котором около 0.1% ионов магния были замещены на V^{2+} .

8. Изобразите расщепление уровней электрона в магнитном поле для описанного образца. Для одного из уровней изобразите расщепление на подуровни вследствие взаимодействия с ядром V^{2+} . Подпишите значения проекций M_S и M_I для изображенных уровней. Качественно изобразите спектр ЭПР данного образца. Ванадий на 99.8% состоит из изотопа ^{51}V , ядерный спин которого составляет $7/2$.

Справочная информация:

$\chi_{\text{мол}} = \frac{\mu_0 N_A (\mu_{\text{эфф}} \beta)^2}{3kT}$ – зависимость мольной восприимчивости от температуры для парамагнетика; магнитная восприимчивость разных подсистем парамагнитных частиц складывается.

$E = -g\beta M_S$ – энергия взаимодействия электронного спина с внешним магнитным полем

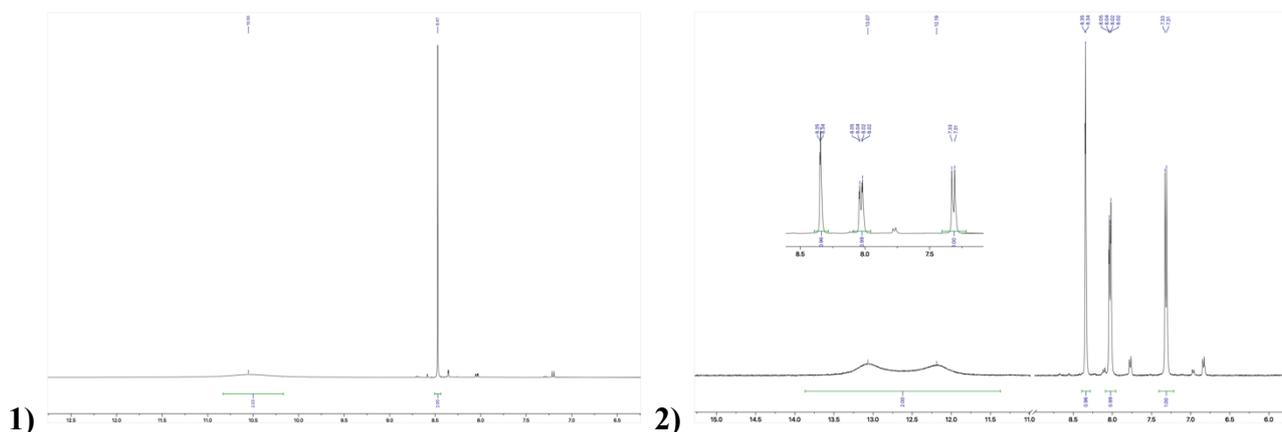
$E_{\text{Ферми}} = hAM_I M_S$ – энергия сверхтонкого взаимодействия

$\beta = 9.27 * 10^{-24} \frac{\text{Дж}}{\text{Тл}}$, а $\mu_0 = 4\pi * 10^{-7} \text{ Н/А}^2$ (в ед. СИ)

Задача 6. Спектры

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Очки	3	4	7,5	6	10	10	40,5

В лаборатории получены 4-гидрокси-3-нитробензойная кислота и 4-гидрокси-3,5-динитробензойная кислота. Зарегистрированные спектры ЯМР ^1H этих веществ в $\text{DMSO-}d_6$ (Спектр 1 и Спектр 2), а также описания полученных спектров (Описание I и Описание II) приведены ниже.



Описание I: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO) δ 13.07 (с, 1H), 12.19 (с, 1H), 8.35 (д, $J = 2.2$ Гц, 1H), 8.03 (дд, $J = 8.7, 2.2$ Гц, 1H), 7.32 (д, $J = 8.7$ Гц, 1H).

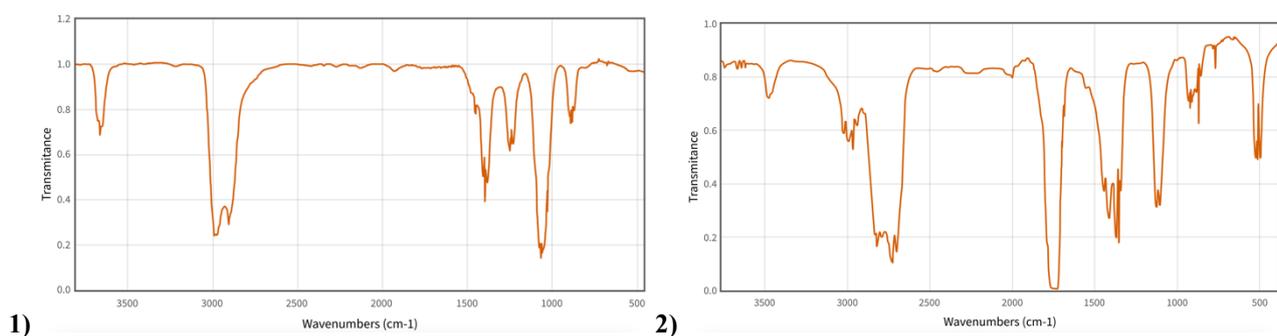
Описание II: Спектр ЯМР ^1H (400 МГц, DMSO) δ 10.55 (с, 2H), 8.47 (с, 2H).

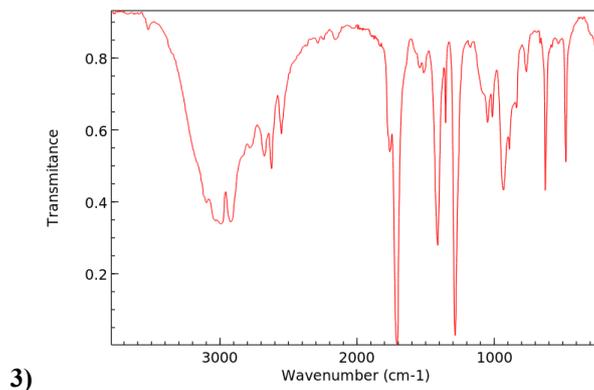
1. Установите: а) какое описание относится к какому спектру, б) какой спектр относится к какому веществу?

2. В бланке ответов под названиями веществ изобразите соответствующие структурные формулы с указанием атомов водорода. Сделайте отнесение сигналов полученных спектров ЯМР ^1H к протонам в структурных формулах (рядом с протоном напишите соответствующее значение химического сдвига).

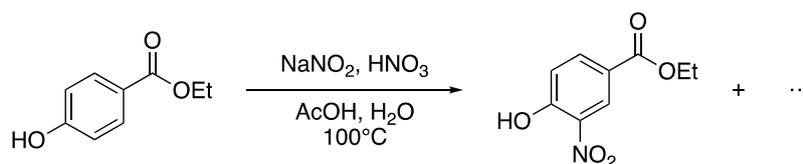
Ниже приведены ИК-спектры (Спектр 1, Спектр 2 и Спектр 3) соединений, имеющих следующие молекулярные формулы: $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$.

3. Установите, какой спектр относится к какому веществу. Изобразите структурные формулы данных веществ в бланке ответов.



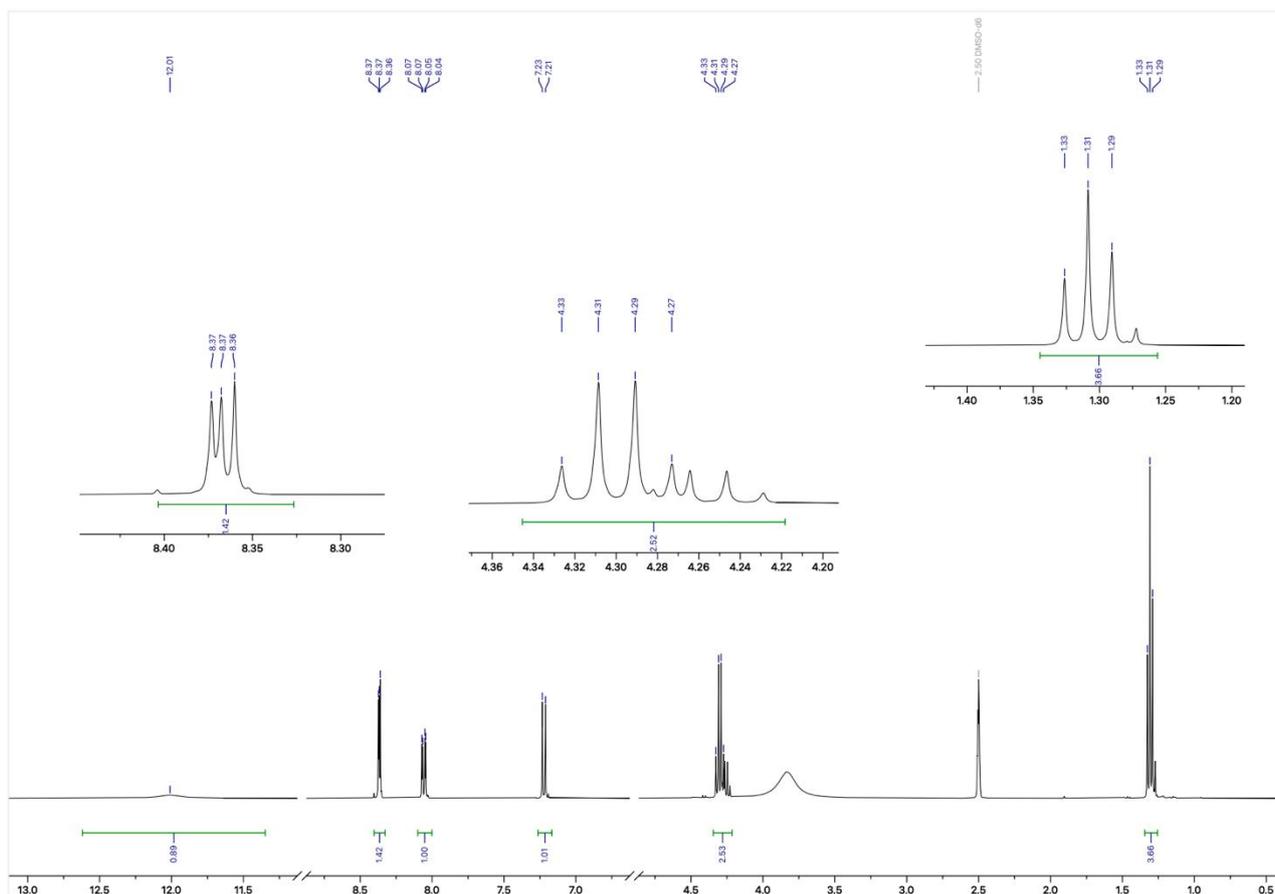


В лаборатории осуществлён синтез этилового эфира 4-гидрокси-3-нитробензойной кислоты в соответствии со схемой:

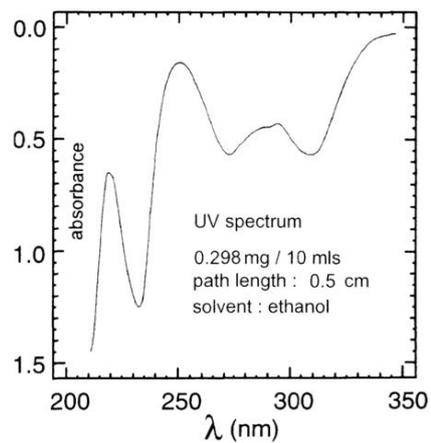
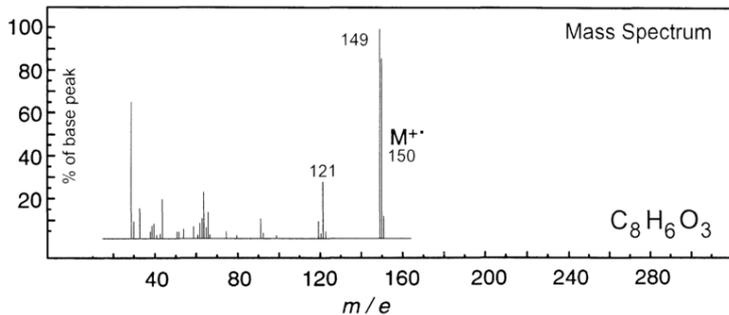
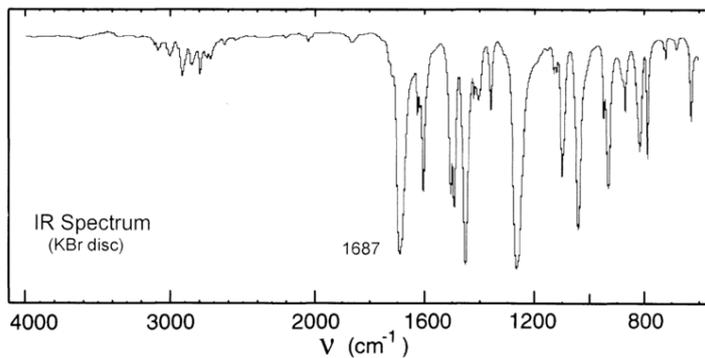
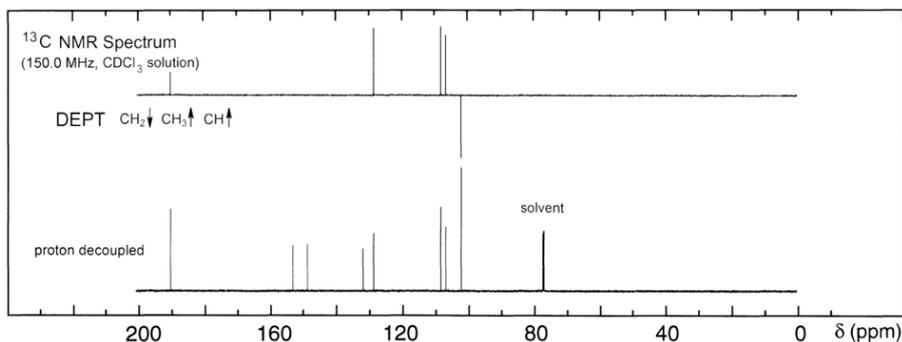
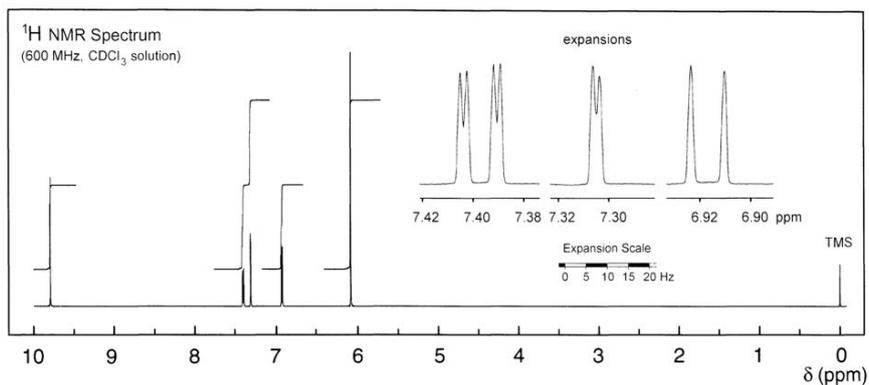


Ниже приведён зарегистрированный спектр ЯМР ^1H в $\text{DMSO-}d_6$ полученного жёлтого порошка. Оказалось, что помимо основного продукта (этилового эфира 4-гидрокси-3-нитробензойной кислоты) образовался также и другой продукт, побочный.

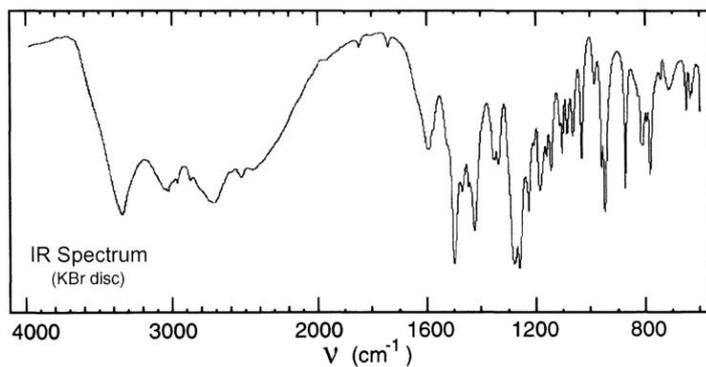
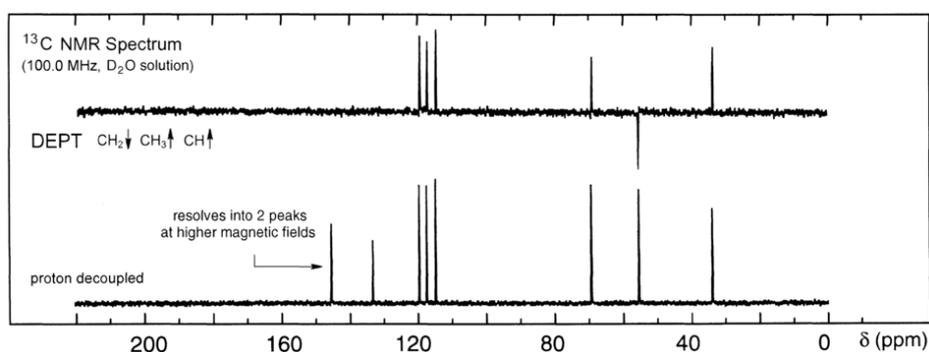
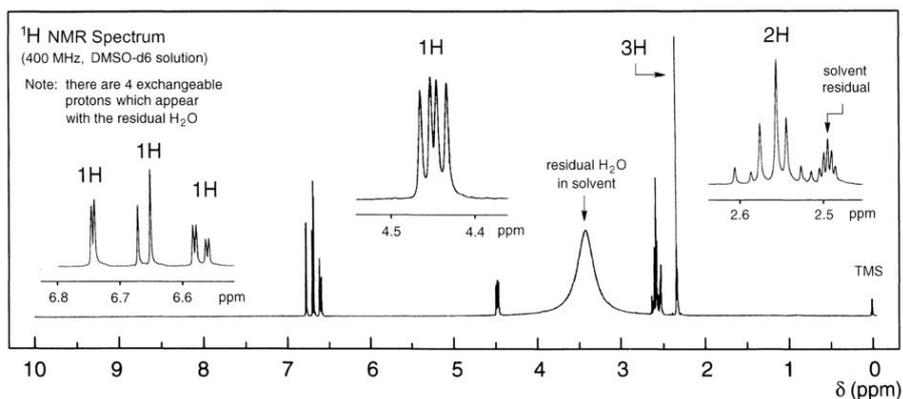
4. Изобразите структурную формулу побочного продукта реакции. Укажите мольное соотношение основного и побочного продуктов в полученном жёлтом порошке (в реакционной смеси), приведите необходимые расчёты.



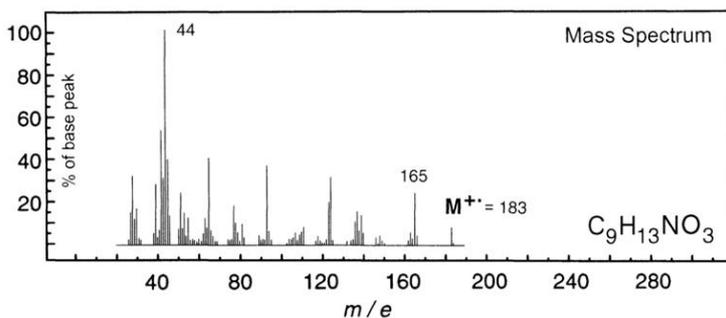
5. Для неизвестного вещества X зарегистрированы ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК-, масс- и УФ-спектры, они приведены ниже. Определите структуру вещества и запишите структурную формулу в бланке ответов.



6. Для неизвестного вещества **Y** зарегистрированы ЯМР ^1H , ^{13}C , ИК- и УФ-спектры, они приведены ниже. Определите структуру вещества и запишите структурную формулу в бланке ответов.



Note: irradiation of the signal at δ 6.58 in the ^1H NMR produces an enhancement of the signals at δ 6.66 and 4.45 ppm via the NOE



UV Spectrum

λ_{max} 220 nm ($\log_{10} \epsilon$ 3.8)

λ_{max} 280 nm ($\log_{10} \epsilon$ 3.4)

solvent: H_2O pH 7

Бланк ответов 1

1.

--

2.

4-гидрокси-3-нитробензойная кислота	4-гидрокси-3,5-динитробензойная кислота
--	--

3.

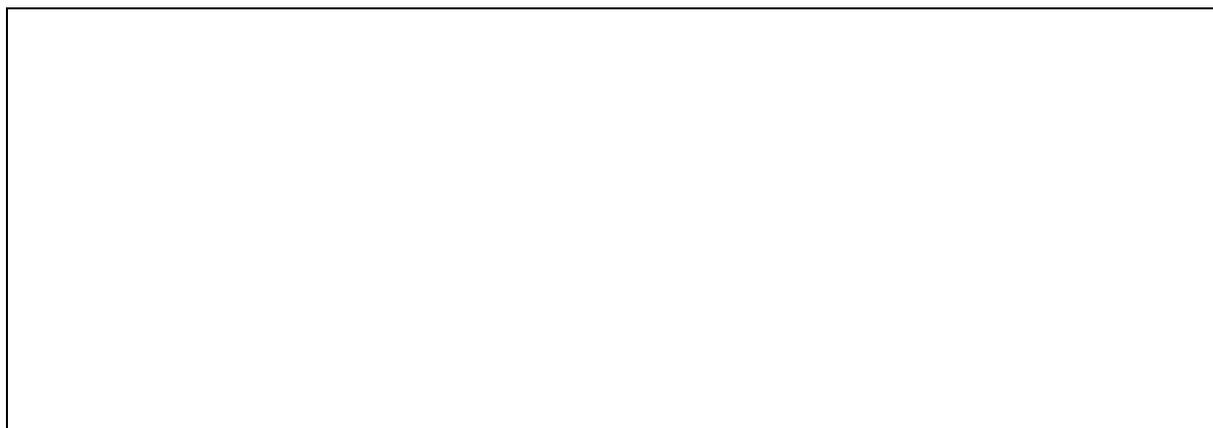
--

4.

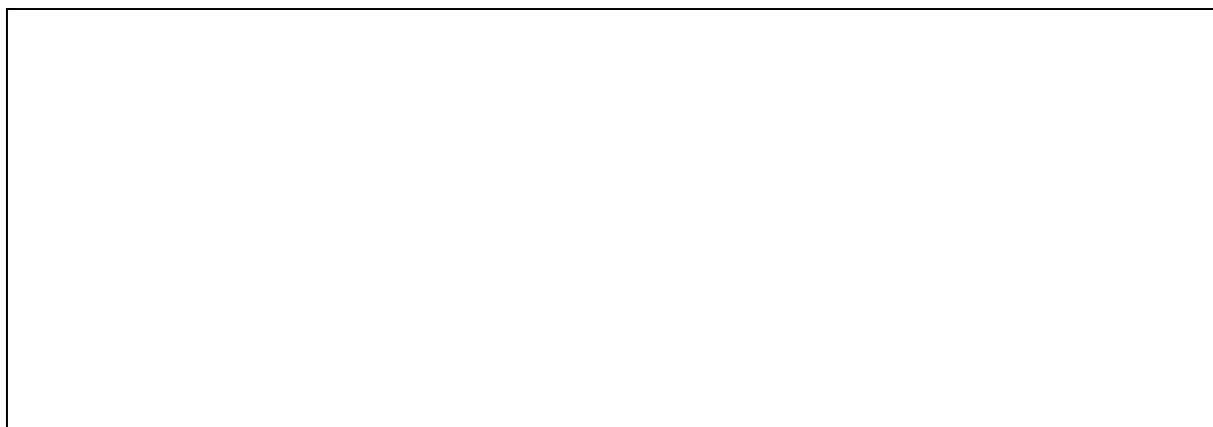
--

Бланк ответов 2

5.

A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for the student's answer to question 5.

6.

A large, empty rectangular box with a thin black border, intended for the student's answer to question 6.

Задача 7. Кинетика сложных реакций

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Сумма
Очки	5	5	5	5	5	2	20

Изомеры А и В способны превращаться друг в друга: $A_{(г.)} \rightleftharpoons B_{(г.)}$. В первом опыте в сосуд ввели смесь А и В в соотношении 10:1 при температуре 400 К и общем давлении 2.00 атм. Была получена зависимость скорости уменьшения концентрации А от времени.

$-r_A = -d[A]/dt, 10^{-4} \text{ М} \cdot \text{с}^{-1}$	2.668	2.411	2.201	1.977	1.805	1.611
$t, \text{ с}$	5	15	25	35	45	55

1. Получите выражение для скорости расходования А через константы скорости k_1 и k_{-1} , начальные концентрации А и В и время. Приведите выкладки.

Подсказка: для обратимой реакции первого порядка зависимость концентрации от времени имеет следующий вид:

$$a - a_{\infty} = (a_0 - a_{\infty})e^{-(k_1+k_{-1})t}.$$

2. Предложите координаты для линеаризации зависимости скорости расходования А от времени. Используя эти координаты, по данным таблицы вычислите константы скорости k_1 и k_{-1} .

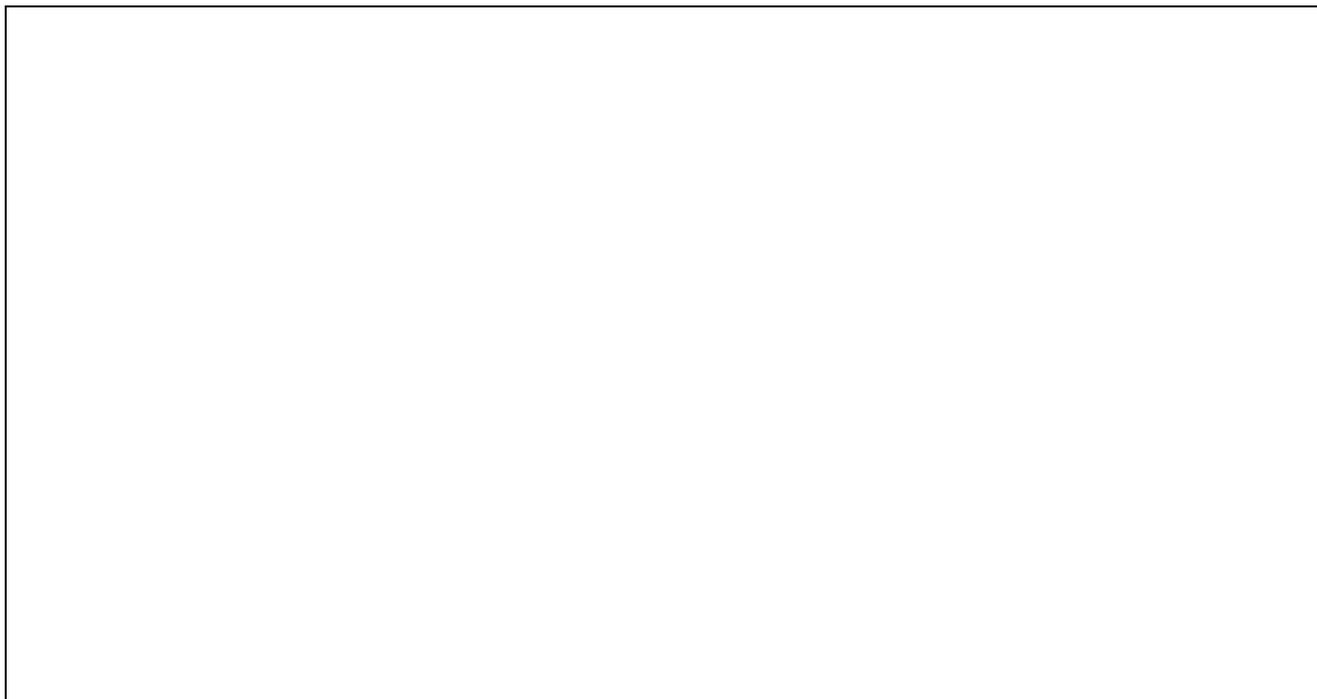
При введении катализатора вещество В способно превращаться в вещество С по реакции первого порядка с константой скорости k_2 . В сосуд при некоторых условиях ввели $[A]_0 = 40$ мМ, $[B]_0 = 20$ мМ. При этих условиях $k_1 = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_{-1} = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_2 = 25 \text{ с}^{-1}$.

3. В этой системе для вещества В быстро устанавливается квазистационарный режим. Считая, что за время установления квазистационарного режима концентрация А не изменилась, оцените квазистационарную концентрацию В и время её достижения.

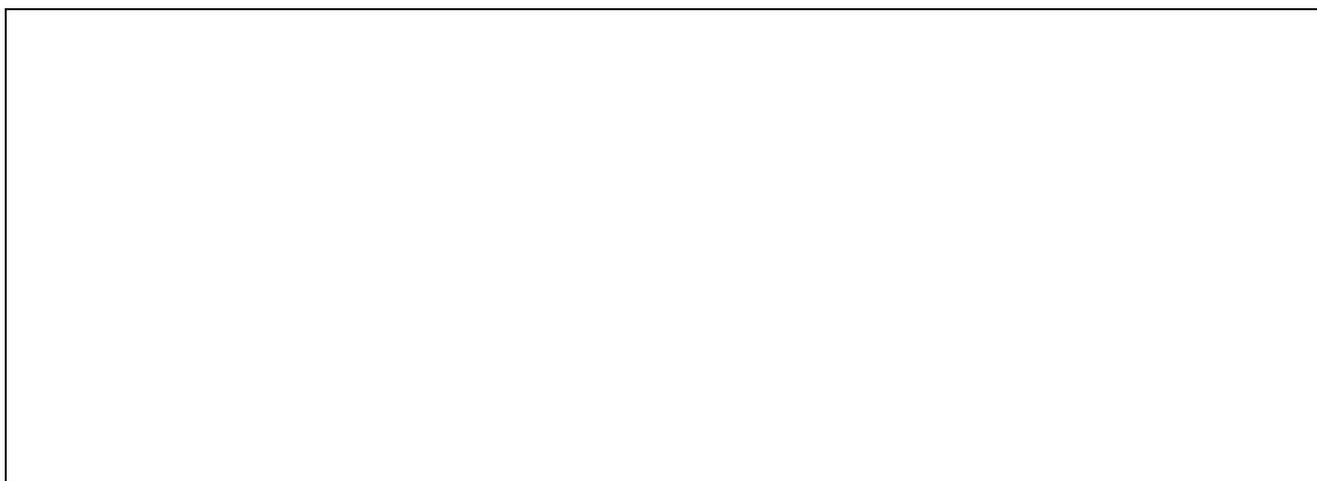
4. Считая, что, начиная с рассчитанного вами времени, к веществу В применимо квазистационарное приближение в течение всей реакции, получите выражение для зависимости концентрации А от времени. Какими будут концентрации веществ в системе через 100 с после начала процесса?

При введении другого катализатора вещество А способно превращаться в вещество D (у вещества В при этом дополнительных реакций не появляется). Реакция $A \rightarrow D$ имеет первый порядок и является очень медленной по сравнению с реакцией $A \rightleftharpoons B$. При температуре, при которой константы скорости $k_1 = 3.3 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_{-1} = 2.2 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, в сосуд ввели вещества А и В в равных концентрациях 35.0 мМ. Через 202.7 ч концентрация D составила 35.0 мМ.

5. Применяв соответствующее приближение, получите выражение для зависимости концентрации D от времени через начальные концентрации А и В и константы скорости (для реакции $A \rightarrow D$ обозначьте константу скорости k_3).



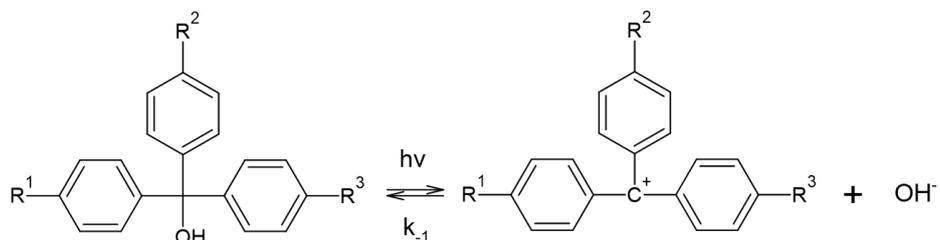
6. Рассчитайте константу скорости k_3 в описанных условиях.



Задача 8. Индуцируемое светом изменение рН

Вопрос	1	2	3	4	Сумма
Очки	5	25	25	5	60

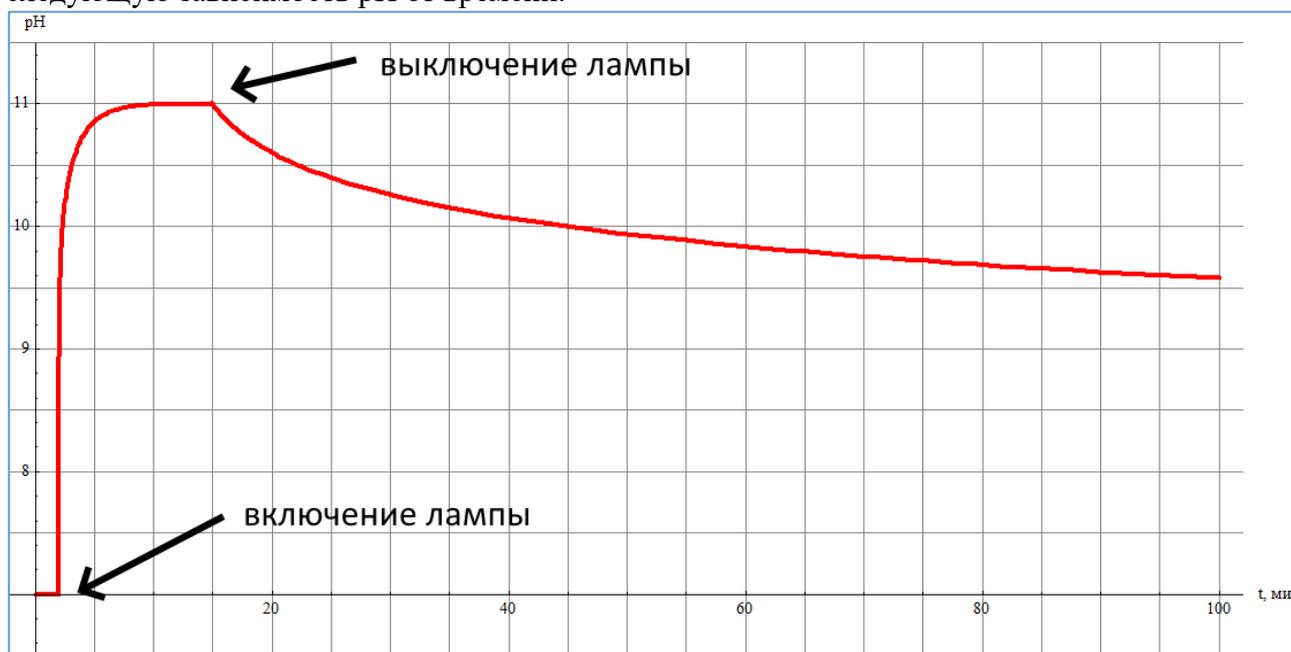
Под действием ультрафиолетового излучения производные трифенилметанола способны обратимо диссоциировать по схеме:



Диссоциация протекает с довольно высоким квантовым выходом, что при интенсивном облучении может приводить к существенному повышению рН. В отсутствие излучения прямая реакция не идет, поэтому после выключения лампы рН быстро, в течение нескольких минут, возвращается к исходному значению.

1. Для опыта использовали ртутную лампу, которая дает свет с длиной волны 254 нм. Какова энергия фотонов с такой длиной волны? Выразите ответ в кДж/моль.

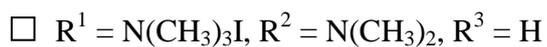
В одном из экспериментов с облучением раствора производного трифенилметанола получили следующую зависимость рН от времени.



2. Рассчитайте порядок обратной реакции и значение константы k_{-1} .

3. Эксперимент, описанный в вопросе 2, проводили с 1 л раствора производного трифенилметана концентрацией 0.1 М с лампой мощностью 79 Вт (при $\lambda = 254$ нм). Считая, что излучение поглощалось раствором полностью, вычислите квантовый выход реакции диссоциации.

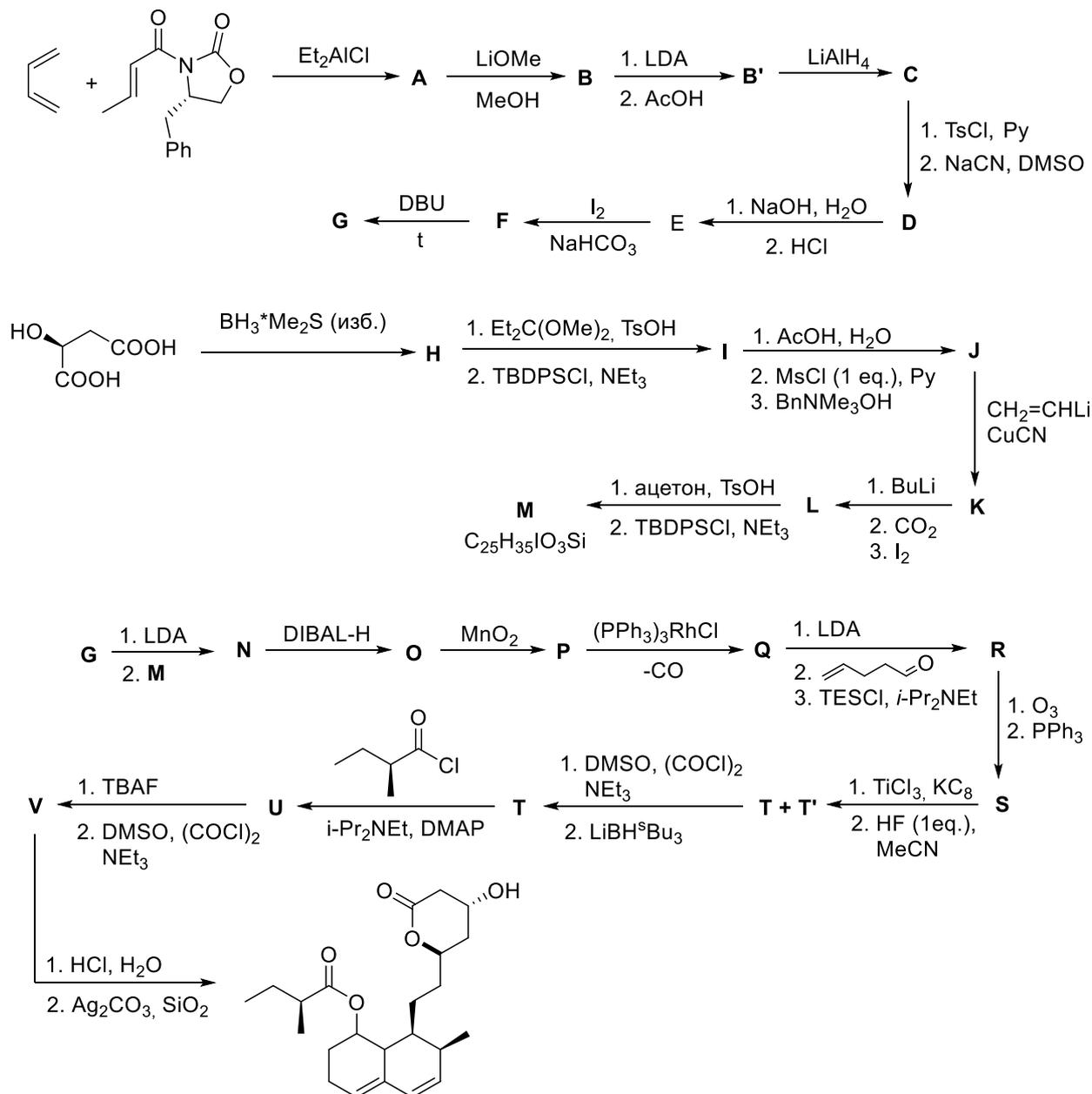
4. Определите, для какого из двух производных трифенилметанола константа обратной реакции будет больше. Поставьте галочку в подходящую ячейку.



Задача 9. Полный синтез природного соединения

Вопрос	1	Сумма
Очки	24	24

В 1990 году группой канадских ученых был осуществлен стереоселективный полный синтез некоторого грибного метаболита по следующей схеме:



LDA – диизопропиламид лития, Ts – тозил, DBU – диазабициклоундецен, TBDPS – tBuPh₂Si, Ms – мезил, DIBAL-H – диизобутилалюминийгидрид, TES – Et₃Si, DMAP – 4-диметиламинопиридин, TBAF – тетрабутиламмоний фторид

1. Приведите структурные формулы соединений А – V, с указанием стереохимии. Соединения, обозначенные одной буквой, являются пространственными изомерами. Реакция Дильса-Альдера на первой стадии не подчиняется эндо-правилу Альдера.

Лист ответов

1. Структурные формулы соединений А – V, с указанием стереохимии.

А	В	В'
С	D	E
F	G	H
I	J	K

L	M	N
O	P	Q
R	S	U
T + T'		V