

## Общие указания

- Проверьте, что на каждой странице написаны ваши фамилия и код.
- На выполнение заданий теоретического тура вам отводится 5 часов. Начинайте работу только после того, как будет дана команда СТАРТ (START).
- Используйте только калькулятор, выданный вам.
- Все результаты должны быть записаны в специально предназначенных для этого местах (клетках). Записи, сделанные где-либо еще, оцениваться не будут. Используйте оборотные стороны листов комплекта как черновики.
- Везде, где требуется, записывайте вычисления и расчеты в специально отведенных для этого местах. Если, отвечая на сложный вопрос, вы дадите только верный ответ, но не подкрепите его вычислениями, вы получите нулевой балл за этот вопрос.
- **Численные ответы обязательно должны быть приведены с размерностями. За отсутствие размерностей вы будете сильно оштрафованы.** Также обращайте внимание на правильное число значащих цифр в ответах.
- Считайте, что все газы идеальные.
- Вы должны немедленно прекратить работу, как только будет дана команда СТОП (STOP). Невыполнение этого требования может привести к дисквалификации и нулевому баллу за теоретический тур.
- По окончании тура вложите весь комплект в выданный вам конверт. Не запечатывайте конверт.
- Не покидайте аудиторию, пока вам не скажет этого сделать преподаватель.
- Комплект теоретического тура состоит из **44** листов.
- Если Вам что-то непонятно в русской версии, по Вашему требованию Вам будет предоставлена официальная английская версия для уточнения.

### Физические константы

Название	Обозначение	Значение
Постоянная Авагадро	$N_A$	$6.0221 \times 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Константа Больцмана	$k_B$	$1.3807 \times 10^{-23}$ Дж К <sup>-1</sup>
Универсальная газовая постоянная	$R$	$8.3145$ Дж К <sup>-1</sup> моль <sup>-1</sup>
Постоянная Фарадея	$F$	$96485$ Кл моль <sup>-1</sup>
Скорость света	$c$	$2.9979 \times 10^8$ м с <sup>-1</sup>
Постоянная Планка	$h$	$6.6261 \times 10^{-34}$ Дж с
Стандартное давление	$p^\circ$	$10^5$ Па
Атмосферное давление	$p_{atm}$	$1.01325 \times 10^5$ Па
Ноль по Цельсию		$273.15$ К
Ускорение свободного падения	$g$	$9.807$ м с <sup>-2</sup>
Магнетон Бора	$\mu_B$	$9.274015 \times 10^{-24}$ Дж Тесла <sup>-1</sup>

### Полезные формулы

Объем куба  $V = l^3$

Объем сферы  $V = (4/3)\pi r^3$

Потенциальная энергия в гравитационном поле  $E = mgh$

Уравнение идеального газа  $pV = nRT$

Уравнение Аррениуса  $k = A \exp(-E_a / RT)$

Магнитный момент  $\mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)}$  магнетонов Бора

ФАМИЛИЯ:

КОД УЧАСТНИКА:

**Периодическая таблица элементов с относительными  
атомными массами**

1 H 1.008																	18 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											13 B 10.81	14 C 12.01	15 N 14.01	16 O 16.00	17 F 19.00	18 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 39.102	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.90	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.71	29 Cu 63.55	30 Zn 65.37	31 Ga 69.72	32 Ge 72.59	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.904	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 95.94	43 Tc	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.4	47 Ag 107.87	48 Cd 112.40	49 In 114.82	50 Sn 118.69	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.30
55 Cs 132.91	56 Ba 137.34	57 La* 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.09	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.37	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac <sup>+</sup>															

*Lanthanides	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm	62 Sm 150.4	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97
<sup>+</sup> Actinides	90 Th 232.01	91 Pa	92 U 238.03	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

## Задача 1 10 баллов

### Определение постоянной Авогадро

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1j	1k	Сумма
4	4	4	2	1	2	3	6	4	3	3	36

Много разных методов было использовано для определения постоянной Авогадро. В этой задаче рассматриваются три из них.

#### Метод А – по данным рентгеновской дифракции (современный метод)

Элементарная ячейка представляет собой наименьший повторяющийся фрагмент в кристаллической решетке. Методом рентгеновской дифракции было установлено, что золото имеет гранецентрированную кубическую элементарную ячейку (т.е. центры атомов золота располагаются в каждой вершине куба и в центре каждой грани). Длина ребра элементарной ячейки золота равна 0.408 нм.

- а) Изобразите элементарную ячейку золота и рассчитайте число атомов Au, приходящихся на 1 ячейку.

Элементарная ячейка:

Число атомов Au на 1 ячейку:

**ФАМИЛИЯ:**

**КОД УЧАСТНИКА:**

- b) Плотность золота равна  $1.93 \times 10^4 \text{ кг м}^{-3}$ . Рассчитайте объем и массу одной элементарной ячейки.

Объем:

Масса:

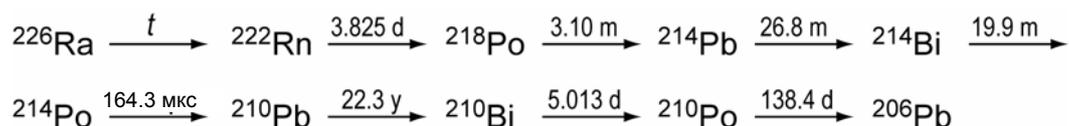
- c) Рассчитайте массу одного атома золота и величину постоянной Авогадро, приняв относительную атомную массу золота равной 196.97.

Масса 1 атома Au:

Постоянная Авогадро:

### Метод В – из данных по радиоактивному распаду (Резерфорд 1911)

Радиоактивный распад  $^{226}\text{Ra}$  протекает в соответствии со схемой:



Величины над стрелками показывают значение времени полураспада соответствующего нуклида, а буквы обозначают: y = годы, d = дни, m = минуты. Время полураспада на первой стадии, обозначенное  $t$ , намного больше всех остальных значений.

ФАМИЛИЯ:

КОД УЧАСТНИКА:

- d) В приведенной ниже таблице укажите крестиком в соответствующей клетке тип распада ( $\alpha$  или  $\beta$ ) для каждого радиоактивного превращения.

	$\alpha$ -распад	$\beta$ -распад
$^{226}\text{Ra} \longrightarrow ^{222}\text{Rn}$		
$^{222}\text{Rn} \longrightarrow ^{218}\text{Po}$		
$^{218}\text{Po} \longrightarrow ^{214}\text{Pb}$		
$^{214}\text{Pb} \longrightarrow ^{214}\text{Bi}$		
$^{214}\text{Bi} \longrightarrow ^{214}\text{Po}$		
$^{214}\text{Po} \longrightarrow ^{210}\text{Pb}$		
$^{210}\text{Pb} \longrightarrow ^{210}\text{Bi}$		
$^{210}\text{Bi} \longrightarrow ^{210}\text{Po}$		
$^{210}\text{Po} \longrightarrow ^{206}\text{Pb}$		

- e) Образец, содержащий 192 мг  $^{226}\text{Ra}$ , был очищен от посторонних нуклидов и оставлен на 40 дней. Запишите первый после Ra нуклид, для которого, скорость распада не равна скорости образования.

- f) Суммарная скорость  $\alpha$ -распада указанного образца была затем измерена с помощью счетчика и оказалась равной 27.7 ГигаБк (1 Бк = 1 распад за 1 с). Затем образец был помещен в герметически закрытый сосуд на 163 дня. Рассчитайте число  $\alpha$ -частиц, испущенных образцом за это время.

**ФАМИЛИЯ:**

**КОД УЧАСТНИКА:**

---

- g)** Было установлено, что через 163 дня в герметически закрытом сосуде содержится  $10.4 \text{ мм}^3$  He (101325 Па и 273 К). Рассчитайте постоянную Авогадро по этим экспериментальным данным.

- h)** Приняв, что относительная атомная масса нуклида  $^{226}\text{Ra}$ , измеренная с помощью масс-спектрометрии, равна 226.25, и используя современное значение постоянной Авогадро ( $6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ ), рассчитайте число атомов  $^{226}\text{Ra}$  в исходном образце,  $n_{\text{Ra}}$ , постоянную радиоактивного распада  $^{226}\text{Ra}$ ,  $\lambda$ , и период полураспада  $^{226}\text{Ra}$  ( $t$ , в годах). Учитывайте только распады, протекающие до нуклида, указанного Вами в пункте (e).

ФАМИЛИЯ:

КОД УЧАСТНИКА:

$n_{Ra} =$

$\lambda =$

$t =$

### Метод С – распределение частиц (Перрин, 1909)

Одно из самых первых точных определений постоянной Авогадро было сделано на основании результатов изучения распределения по высоте коллоидных частиц, суспендированных в воде, под действием силы тяжести. В одном из таких экспериментов частицы радиусом  $2.12 \times 10^{-7}$  м и плотностью  $1.206 \times 10^3$  кг м<sup>-3</sup> были суспендированы в трубке с водой при 15 °С. Через некоторое время, достаточное для установления равновесия, было подсчитано среднее число частиц в единице объема для четырех разных высот (отсчет высоты производится от низа трубки). Полученные данные представлены в таблице:

Высота, $10^{-6}$ м	5	35	65	95
Среднее число частиц в единице объема	4.00	1.88	0.90	0.48

ФАМИЛИЯ:

КОД УЧАСТНИКА:

- i) Считая частицы сферическими, рассчитайте массу одной частицы,  $m$ ; массу воды, которую она вытесняет,  $m_{\text{H}_2\text{O}}$ ; эффективную массу частицы в воде,  $m^*$  (т.е. с учетом выталкивающей силы Архимеда). Примите плотность воды равной  $999 \text{ кг м}^{-3}$ .

$m =$

$m_{\text{H}_2\text{O}} =$

$m^* =$

В состоянии равновесия число частиц в единице объема в зависимости от высоты может быть выражено с учетом Больцмановского распределения следующим образом:

$$\frac{n_h}{n_{h_0}} = \exp\left[-\frac{E_h - E_{h_0}}{RT}\right]$$

где  $n_h$  – число частиц в единице объема на высоте  $h$ ,

$n_{h_0}$  – число частиц в единице объема на начальной высоте  $h_0$ . Начальная высота равна 5 мкм от дна трубки с водой,

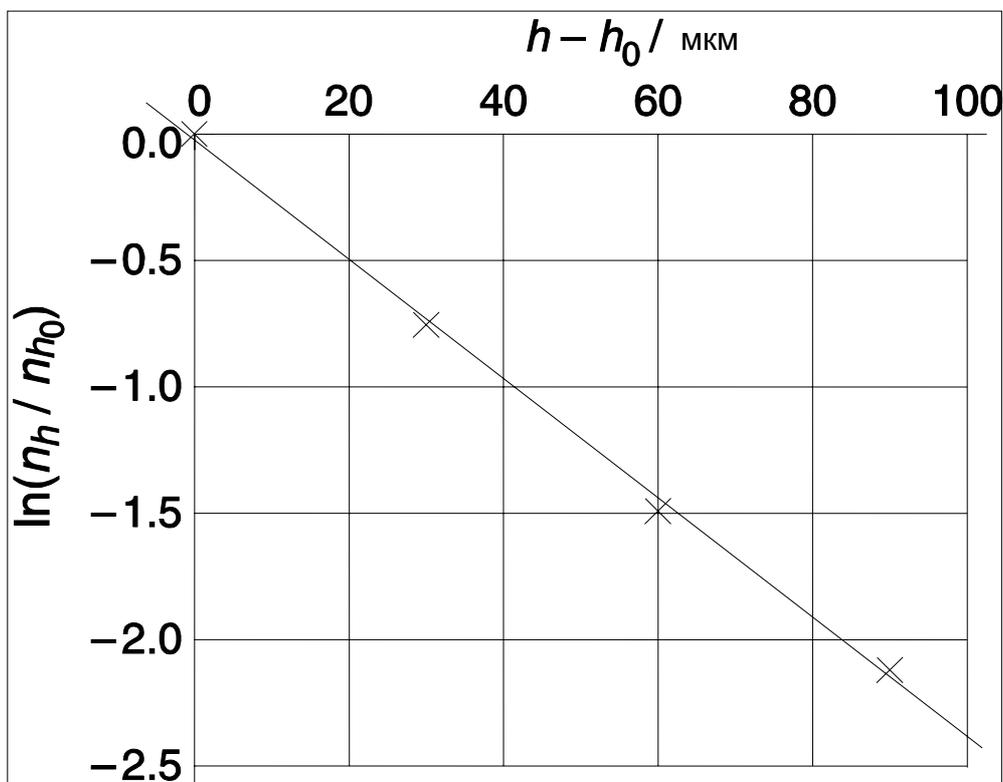
$E_h$  – потенциальная энергия **1 моля** частиц на высоте  $h$  по отношению к частицам на дне трубки с водой,

$R$  – универсальная газовая постоянная,  $8.3145 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ .

ФАМИЛИЯ:

КОД УЧАСТНИКА:

График зависимости  $\ln(n_h / n_{h_0})$  от  $(h - h_0)$  для экспериментальных данных, представленных в таблице, показан ниже.



j) Выведите выражение для наклона прямой линии на графике.



**ФАМИЛИЯ:**

**КОД УЧАСТНИКА:**

---

- к)** Рассчитайте постоянную Авогадро на основании этих экспериментальных данных.

## Задача 2

10 баллов

### Образование $H_2$ в межзвездном пространстве

2a	2b	2c	2d	2e	2f	2g	2h	2i	Сумма
2	2	4	2	6	6	3	2	6	33

При столкновении двух атомов водорода в межзвездном пространстве может образоваться молекула, но ее энергия будет столь велика, что молекула тут же распадется на атомы. Поэтому устойчивая молекула  $H_2$  может образоваться из атомов только на поверхности частиц космической пыли, которые забирают избыточную энергию. После этого молекула  $H_2$  быстро десорбируется с поверхности. В данной задаче сравниваются две кинетические модели образования  $H_2$  на поверхности.

В обеих моделях константа скорости адсорбции атомов  $H$  на поверхности составляет  $k_a = 1.4 \times 10^{-5} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$ . Типичная объемная концентрация атомов  $H$  (число атомов  $H$  в единице объема) в межзвездном пространстве равна:  $[H] = 10 \text{ см}^{-3}$ .

**[Важно:** в дальнейшем скорости всех реакций выражаются через число адсорбированных атомов на поверхности и объемную концентрацию атомов в газовой фазе совершенно аналогично тому, как скорости реакций в растворе выражаются через молярные концентрации. В результате размерности констант скорости могут оказаться для вас непривычными. Размерность скорости реакции – число атомов или молекул в единицу времени.]

- a) Рассчитайте скорость адсорбции атомов  $H$  на поверхности частицы пыли. В дальнейших расчетах эта скорость считается постоянной.

ФАМИЛИЯ:

КОД УЧАСТНИКА:

Десорбция атомов Н с поверхности имеет первый порядок по числу адсорбированных атомов Н на одну частицу пыли (далее –  $N$ ), константа скорости десорбции равна:  $k_d = 1.9 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$ .

- b) Считая, что установилось равновесие между адсорбцией и десорбцией, рассчитайте стационарное число  $N$  атомов Н на поверхности частицы пыли.

Атомы Н могут перемещаться по поверхности. Встречаясь друг с другом, они реагируют, и образующиеся молекулы  $\text{H}_2$  десорбируются с поверхности. В двух рассматриваемых кинетических моделях эта реакция учитывается по-разному, однако константы скорости адсорбции  $k_a$ , десорбции  $k_d$  и реакции  $k_r$  – одни и те же:

$$k_a = 1.4 \times 10^{-5} \text{ см}^3 \text{ с}^{-1}$$

$$k_d = 1.9 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$$

$$k_r = 5.1 \times 10^4 \text{ с}^{-1}$$

**ФАМИЛИЯ:**

**КОД УЧАСТНИКА:**

---

**Модель А**

Реакция образования  $\text{H}_2$  считается бимолекулярной. На поверхности частицы пыли скорость уменьшения числа атомов  $\text{H}$  ( $N$ ) в результате реакции равна  $k_r N^2$ .

- c) Запишите выражение для скорости изменения  $N$ , учитывая адсорбцию, десорбцию и реакцию. Считая число атомов стационарным, найдите значение  $N$ .

$N =$

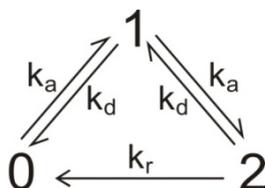
- d) Рассчитайте скорость образования молекул  $\text{H}_2$  на одну частицу пыли в этой модели

ФАМИЛИЯ:

КОД УЧАСТНИКА:

### Модель В

В модели В рассматривается вероятность того, что на поверхности частицы находится 0, 1 или 2 атома Н. Процессы, связывающие эти состояния, показаны на схеме. Предполагается, что на поверхности частицы не может находиться больше двух атомов водорода.



Роль концентраций в кинетических уравнениях играют  $x_0$ ,  $x_1$  и  $x_2$  – доли частиц, адсорбированных 0, 1, 2 атома Н.

Для частицы, находящейся в состоянии  $m$  (с долей  $x_m$ ), скорости трех возможных процессов равны:

Адсорбция ( $m \rightarrow m + 1$ ): скорость =  $k_a[\text{H}]x_m$

Десорбция ( $m \rightarrow m - 1$ ): скорость равна =  $k_d m x_m$

Реакция ( $m \rightarrow m - 2$ ): скорость =  $\frac{1}{2} k_r m(m-1)x_m$

е) Запишите кинетические уравнения для скоростей  $dx_m/dt$ ,  $m = 0, 1, 2$ .

**ФАМИЛИЯ:**

**КОД УЧАСТНИКА:**

---

f) Считая систему квазистационарной и используя уравнения, полученные в предыдущем пункте, выведите выражения для отношений долей  $x_2/x_1$  и  $x_1/x_0$  и рассчитайте эти отношения.

g) Рассчитайте стационарные значения долей  $x_0$ ,  $x_1$  и  $x_2$

[Если вы не смогли рассчитать отношения в п. (f), используйте обозначения  $x_2/x_1 = a$  и  $x_1/x_0 = b$  и выразите доли в алгебраической форме].

**ФАМИЛИЯ:**

**КОД УЧАСТНИКА:**

h) Рассчитайте скорость реакции образования  $H_2$  на одну частицу пыли в этой модели

i) Экспериментально определить скорость этой реакции не удастся, однако современные компьютерные расчеты дают значение  $9.4 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ . Для каждого приведенного ниже утверждения определите, относится ли оно к описанным моделям, и поставьте галочки в соответствующие клетки.

Утверждение	Верно для модели	Верно для модели	Неверно ни для какой модели
	А	В	
Лимитирующая стадия – адсорбция атомов Н.			
Лимитирующая стадия – десорбция молекул $H_2$ .			
Лимитирующая стадия – бимолекулярная реакция между атомами Н на поверхности.			
Лимитирующая стадия – адсорбция второго атома Н.			
Предположение о том, что реакция может происходить при любом числе адсорбированных атомов дает неправильный результат (не меньше чем в два раза по сравнению с компьютерным расчетом).			
Предположение о том, что не может адсорбироваться больше 2 атомов водорода дает неправильный результат (не меньше чем в два раза по сравнению с компьютерным расчетом).			

## Задача 3

9 баллов

### Сворачивание белка

3a	3b	3c	3d	3e	3f	3g	3h	Сумма
2.5	3.5	1	6	2	4	2	2	23

Реакция разворачивания для многих молекул белков может быть представлена равновесием:



Примите, что реакция сворачивания протекает в одну стадию. Положение этого равновесия изменяется при изменении температуры. Температуру, при которой половина молекул развернута и половина свернута, называют температурой плавления  $T_m$ .

Для образца белка ингибитора химотрипсина 2 при концентрации  $1.0 \text{ мкмоль/дм}^3$  была измерена температурная зависимость интенсивности флуоресценции при длине волны  $356 \text{ нм}$  в диапазоне от  $58$  до  $66 \text{ }^\circ\text{C}$ :

Температура, $^\circ\text{C}$	58	60	62	64	66
Интенсивность флуоресценции (условные единицы)	27	30	34	37	40

Интенсивность флуоресценции образца белка (при концентрации  $1.0 \text{ мкмоль/дм}^3$ ), в котором все молекулы свернуты, составляет 21 единицу при  $356 \text{ нм}$ . Интенсивность флуоресценции образца белка (при концентрации  $1.0 \text{ мкмоль/дм}^3$ ), в котором все молекулы развернуты, составляет 43 условных единицы при этой же длине волны.

**ФАМИЛИЯ:**

**КОД УЧАСТНИКА:**

a) Интенсивность флуоресценции каждой из форм белка прямо пропорциональна концентрации этой формы. Рассчитайте долю,  $x$ , развернутых молекул при каждой температуре.

Температура, °C	58	60	62	64	66
$x$					

b) Напишите математическое уравнение для константы равновесия приведенной выше реакции,  $K$ , выразив ее через  $x$ , а затем рассчитайте значения  $K$  при каждой температуре.

Температура, °C	58	60	62	64	66
$K$					

**ФАМИЛИЯ:**

**КОД УЧАСТНИКА:**

---

- c) Определите величину  $T_m$  для данного белка (с точностью  $1^\circ\text{C}$ ).

$T_m =$

Примите, что величины  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  для реакции разворачивания белка не зависят от температуры. Тогда

$$\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + C ,$$

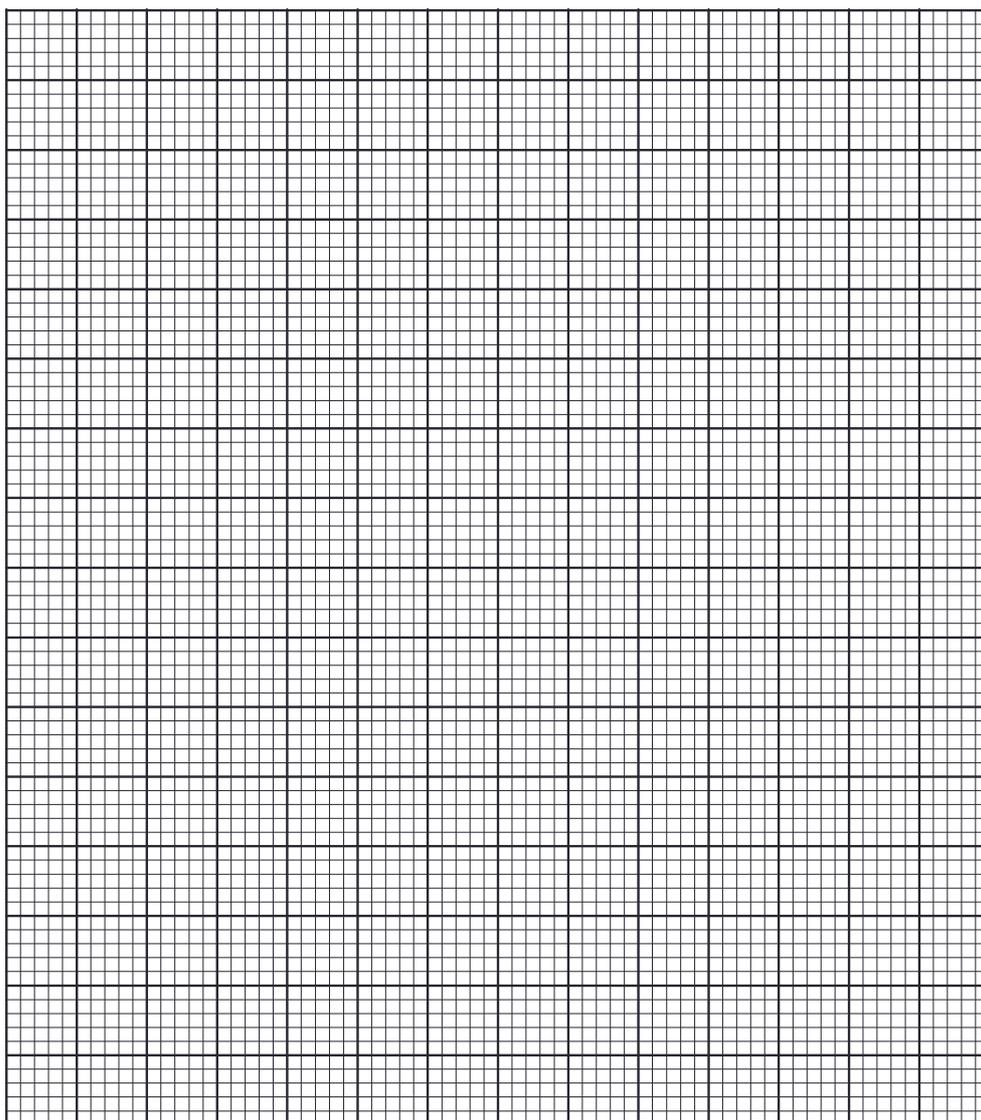
где  $C$  - константа.

- d) Постройте график в подходящих координатах и определите значения  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  для реакции разворачивания белка.



ФАМИЛИЯ:

КОД УЧАСТНИКА:



$\Delta H^\circ =$

$\Delta S^\circ =$

Если вам не удалось рассчитать значения  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$ , для ответа на очередные вопросы воспользуйтесь следующими неправильными значениями:

$\Delta H^\circ = 130 \text{ кДж моль}^{-1}$

$\Delta S^\circ = 250 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$

**ФАМИЛИЯ:**

**КОД УЧАСТНИКА:**

- e) Рассчитайте величину константы равновесия реакции разворачивания белка при 25 °С.

$K =$

Если вам не удалось рассчитать значение  $K$ , для ответа на очередные вопросы воспользуйтесь следующим (неправильным) значением:

$$K = 3.6 \times 10^{-6}$$

Реакция сворачивания белка имеет первый порядок. Константу скорости этой реакции можно определить по изменению интенсивности флуоресценции в процессе повторного сворачивания развернутых молекул (обычно при изменении pH раствора). При 25 °С приготовили раствор развернутого белка с концентрацией 1.0 мкмоль/дм<sup>3</sup>. Белок начал сворачиваться. Зависимость концентрации развернутой формы белка от времени представлена в таблице:

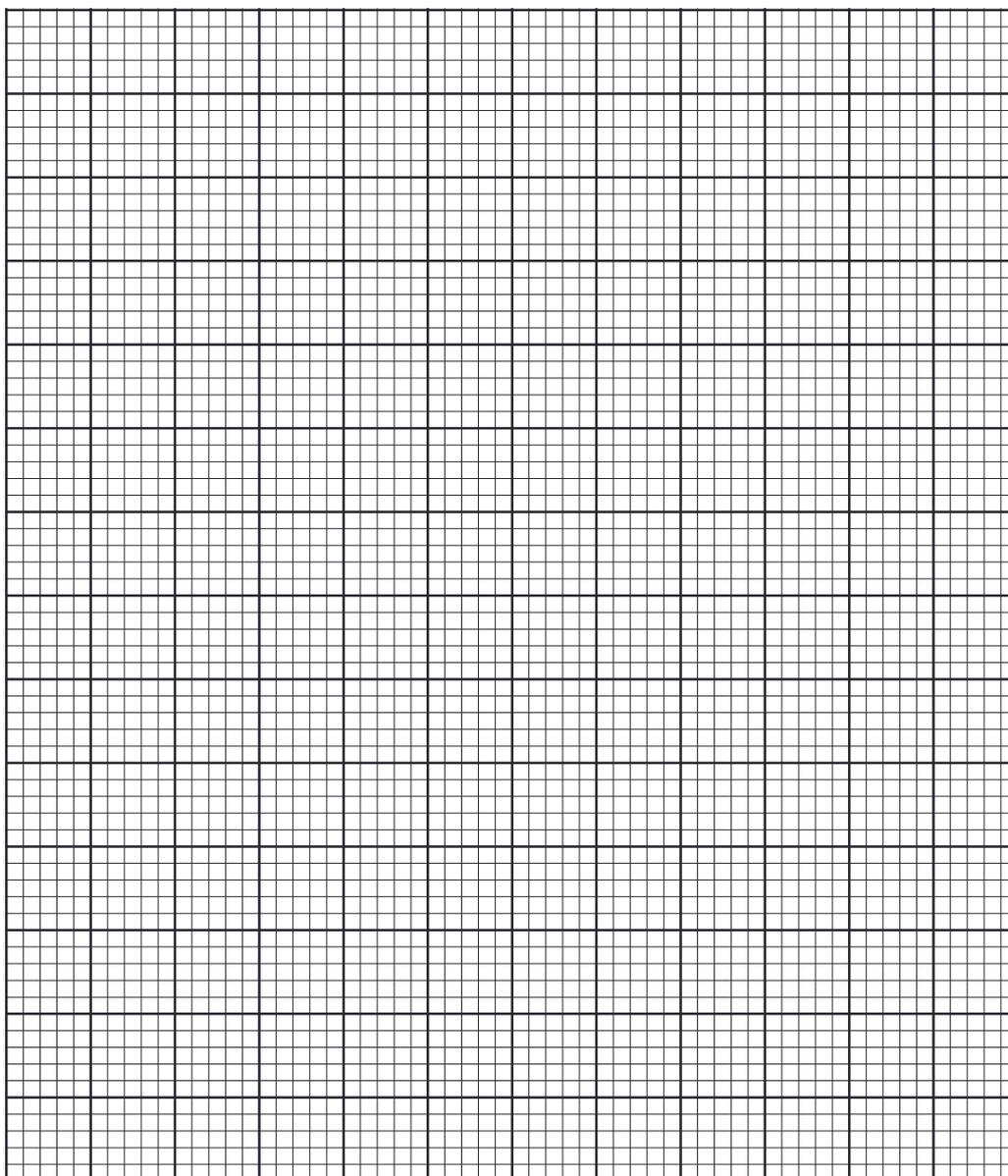
Время, миллисекунды	0	10	20	30	40
Концентрация, мкмоль/дм <sup>3</sup>	1	0.64	0.36	0.23	0.14

- f) Постройте график в подходящих координатах и определите значение константы скорости реакции сворачивания белка,  $k_f$ , при 25 °С.



ФАМИЛИЯ:

КОД УЧАСТНИКА:



$k_f =$

Если вам не удалось рассчитать значение  $k_f$ , для ответа на очередные вопросы воспользуйтесь следующим (неправильным) значением:

$k_f = 60 \text{ с}^{-1}$ .

**ФАМИЛИЯ:**

**КОД УЧАСТНИКА:**

---

- g) Рассчитайте значение константы скорости реакции *разворачивания* белка,  $k_u$ , при 25 °С.

$k_u =$

- h) При 20 °С константа скорости реакции сворачивания белка равна  $33 \text{ с}^{-1}$ . Рассчитайте энергию активации реакции сворачивания белка.

Энергия активации =

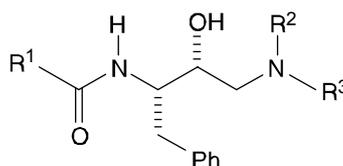
## Задача 4

9 баллов

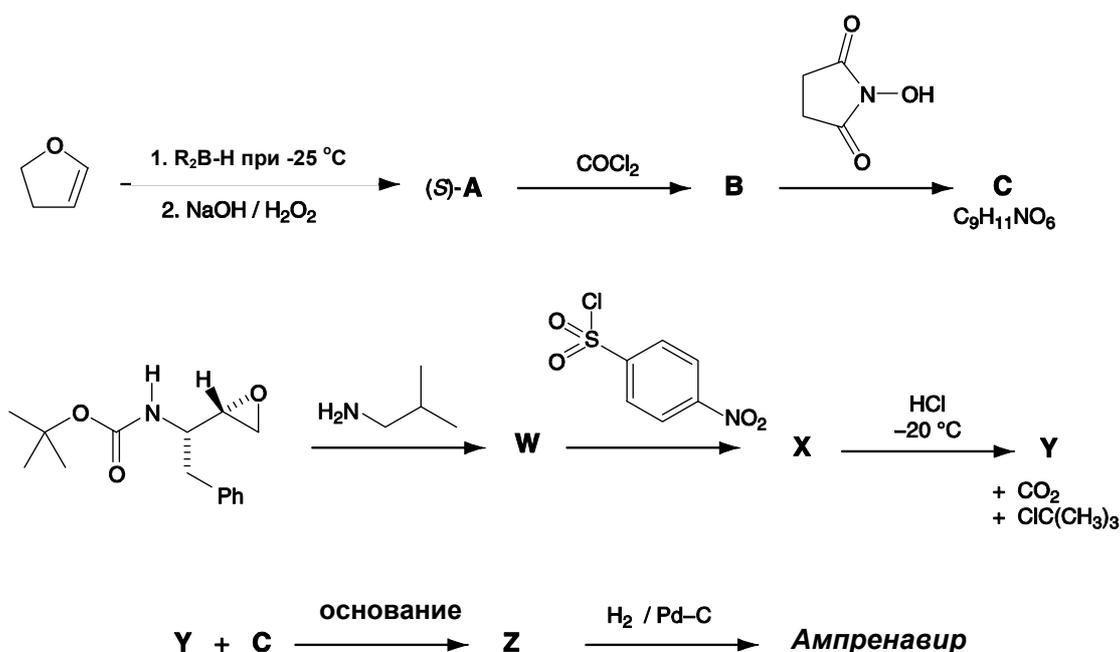
### Синтез Ампренавира

4a A	4a B	4a C	4a W	4a X	4a Y	4a Z	4b	Сумма
4	3	2	3	3	2	3	3	23

Ингибиторы протеаз составляют один из классов лекарств против ВИЧ. Данные препараты блокируют активный центр фермента, отвечающего за сборку вирусов. Лекарства этого класса, например *Ампренавир*, содержат изображенный ниже структурный фрагмент, который комплементарен переходному состоянию активного центра фермента. В приведенном фрагменте  $R^1$ ,  $R^2$  и  $R^3$  – атомы, отличные от водорода, или группы атомов.



*Ампренавир* можно синтезировать по приведенной ниже схеме.



Реагент  $R_2B-H$ , используемый на первой стадии, хирален. Вещество **A** образуется в форме (*S*)-энантиомера.

**ФАМИЛИЯ:**

**КОД УЧАСТНИКА:**

---

Из всех сигналов в  $^1\text{H}$ -ЯМР спектре *Ампренавира* при добавлении  $\text{D}_2\text{O}$  исчезают следующие три сигнала:  $\delta$  4.2 (2H),  $\delta$  4.9 (1H) и  $\delta$  5.1 (1H).

Расшифруйте и изобразите структуры:

**a)** интермедиатов **A, B, C, W, X, Y** и **Z**

**b)** *Ампренавира*.

Во всех структурах четко изображайте стереохимию каждого центра.

<b>A</b>	<b>B</b>
----------	----------

<b>C</b>
----------

<b>W</b>
----------



**ФАМИЛИЯ:**

**КОД УЧАСТНИКА:**

---

**X**

**Y**

**Z**



**ФАМИЛИЯ:**

**КОД УЧАСТНИКА:**

---

***Ампренавир***

## Задача 5

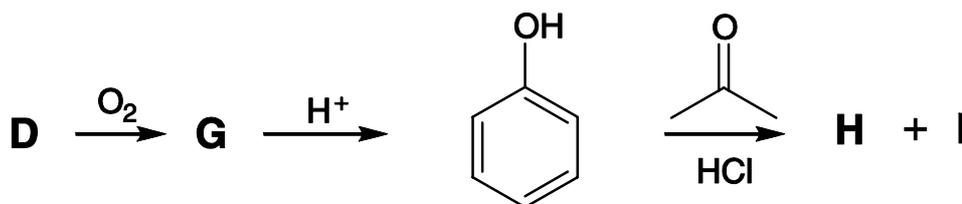
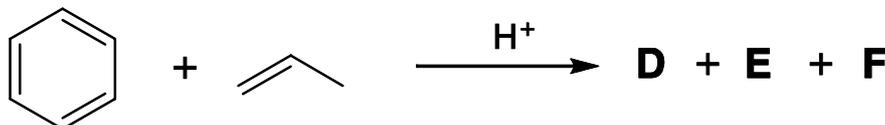
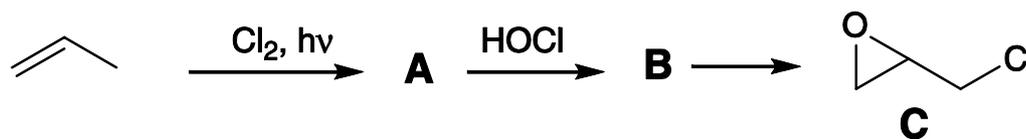
10 баллов

### Эпоксидные полимеры

5a A	5a B	5b	5c D	5c E	5c F	5d G	5e H	5f	5g I	5h J	5h K	5h L	5i M	5j N	5k O	Сумма
2	2	1	2	2	2	3	3	1	2	2	2	2	2	4	3	35

Синтез эпоксидных полимеров – важная отрасль химической промышленности. Эти полимеры используют как адгезивы. Их синтезируют, используя реакцию бис-эпоксида с диамином. Бис-эпоксид получают из вещества **H** и эпихлоргидрина **C**.

Схемы синтеза **C** и **H** приведены ниже.



Первой стадией синтеза эпихлоргидрина является реакция пропена с хлором на свету.

а) Нарисуйте структуры **A** и **B**:

ФАМИЛИЯ:

КОД УЧАСТНИКА:

<b>A</b>	<b>B</b>
----------	----------

- b) Запишите формулу реагента, пригодного для превращения **B** в эпихлоргидрин **C**:

Синтез **H** начинается с реакции бензола с пропеном в присутствии кислотного катализатора. Основным продуктом реакции является **D**, а побочными продуктами – **E** и **F**.

Информация о веществах **D**, **E** и **F**:

**D**: массовая доля C 89.94%, массовая доля H 10.06%; в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР 6 сигналов;

**E**: массовая доля C 88.82%, массовая доля H 11.18%; в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР 4 сигнала;

**F**: массовая доля C 88.82%, массовая доля H 11.18%; в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР 5 сигналов.

- c) Основываясь на этих данных, определите вещества **D**, **E** и **F** и нарисуйте их структуры.

ФАМИЛИЯ:

КОД УЧАСТНИКА:

<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
----------	----------	----------

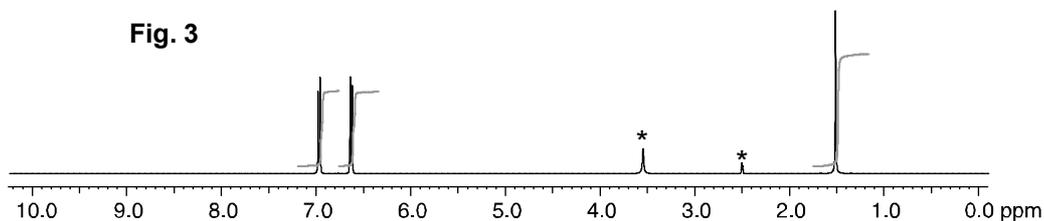
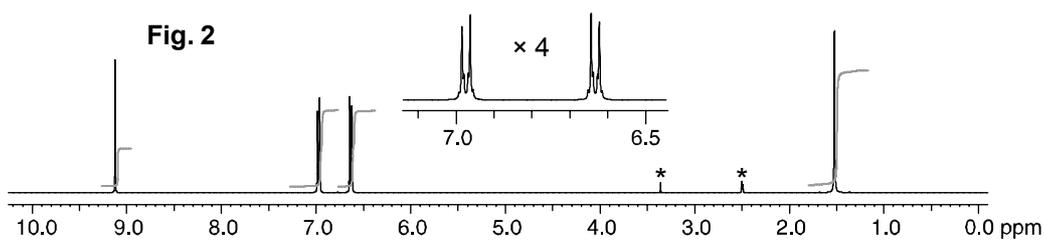
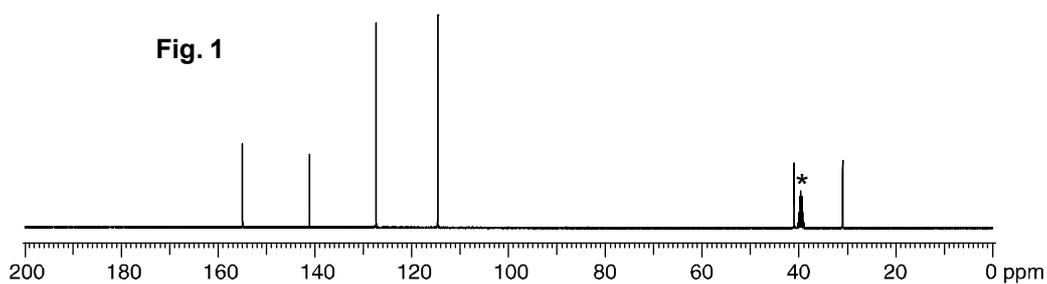
Пробулькивание кислорода через горячий раствор вещества **D** приводит к образованию **G**, из которого под действием кислоты образуются фенол и ацетон.

Иодид-крахмальная бумага при действии на нее **G** окрашивается в темно-синий цвет. В спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР вещества **G** 6 сигналов, а в спектре ПМР – такие сигналы:  $\delta$  7.78 (1H, синглет), 7.45-7.22 (5H, мультиплет), 1.56 (6H, синглет); добавление  $\text{D}_2\text{O}$  приводит к исчезновению сигнала при  $\delta = 7.78$ .

d) Нарисуйте структуру **G**.

<b>G</b>
----------

При действии на смесь фенола с ацетоном соляной кислоты образуется соединение **H**. Его спектр  $^{13}\text{C}$  ЯМР показан на рис. 1, а спектр ПМР – на рис. 2 (на рис. 2. также приведен четверо увеличенный фрагмент спектра ПМР для интервала  $\delta = 6.5 - 7.1$  ppm). Спектр ПМР, измеренный после добавления капли  $\text{D}_2\text{O}$ , показан на рис. 3. Пики растворителя отмечены звездочками (\*).



e) Нарисуйте структуру **H**.



f) Нарисуйте одну резонансную структуру фенола, объясняющую региоселективное образование **H**.



**ФАМИЛИЯ:**

**КОД УЧАСТНИКА:**

При реакции фенола с ацетоном, кроме **H**, образуется вещество **I**. В спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР вещества **I** 12 сигналов, а в спектре ПМР присутствуют такие сигналы:  $\delta$  7.50-6.51 (8H, мультиплет), 5.19 (1H, синглет), 4.45 (1H, синглет), 1.67 (6H, синглет); добавление  $\text{D}_2\text{O}$  приводит к исчезновению сигналов при  $\delta = 5.19$  и 4.45.

g) Нарисуйте структуру **I**.



В присутствии основания эпихлоргидрин реагирует с избытком фенола с образованием соединения **L**, в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР которого 6 сигналов. Если остановить реакцию до ее завершения, из реакционной смеси можно выделить также соединения **J** и **K**. Соединение **L** образуется из соединения **K**, а соединение **K** образуется из соединения **J**.



h) Нарисуйте структуры **J**, **K** и **L**.

ФАМИЛИЯ:

КОД УЧАСТНИКА:

---

J	K
---	---

L
---

При обработке **H** большим избытком эпихлоргидрина **C** и основанием образуется мономерный бис-эпоксид **M**. Молекула **M** не содержит ни атомов хлора, ни групп OH.

i) Нарисуйте структуру **M**.

M
---

ФАМИЛИЯ:

КОД УЧАСТНИКА:

---

При обработке **N** небольшим избытком эпихлоргидрина **C** и основанием образуется **N**. Строение **N** передает формула:

концевая группа1-[элементарное звено]<sub>n</sub>-концевая группа2,

где значение *n* составляет примерно 10 – 15. **N** не содержит атомов хлора. В каждом элементарном звене **N** содержится одна группа OH.

j) Нарисуйте структуру **N** в форме

(концевая группа1-[элементарное звено]<sub>n</sub>-концевая группа2):

**N**

к) При реакции бис-эпоксида **M** с этилендиамином (этан-1,2-диамином) образуется эпоксидный полимер **O**. Нарисуйте элементарное звено полимера **O**.



**ФАМИЛИЯ:**

**КОД УЧАСТНИКА:**

---

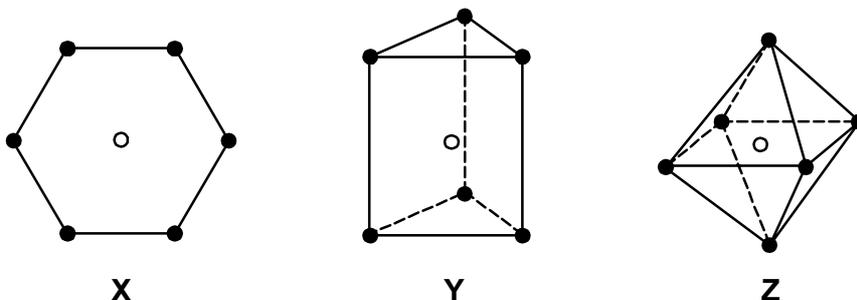
## Задача 6

12 баллов

### Комплексы переходных металлов

6a	6b	6c	6d	6e	6f	6g	6h	6i	6j	6k	6l	Сумма
18	5	4	6	5	2	3	2	4	4	2	6	61

Альфред Вернер использовал «метод подсчета изомеров» для определения структуры комплексов металлов с координационным числом шесть. Три возможные формы, которые он рассматривал, приведены ниже.



Неокрашенный кружок обозначает положение центрального атома металла, а окрашенные кружочки обозначают положение лигандов. Форма **X** - плоская, **Y** - тригональная призма, **Z** - октаэдр.

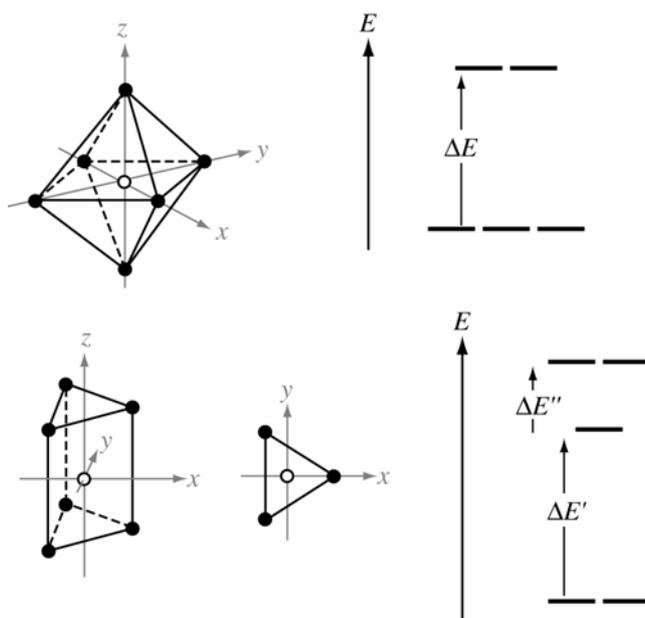
Для каждой из этих трех форм существует только одна структура, в которой все лиганды одинаковы, т. е. когда комплекс имеет общую формулу  $MA_6$ , где  $A$  – лиганд. Однако когда оптически неактивный (ахиральный) лиганд  $A$  замещается одним или несколькими ахиральными лигандами, появляется возможность существования геометрических изомеров для каждой формы. Кроме того, один или несколько геометрических изомеров могут быть оптически активными и существовать в виде пар энантиомеров.

- а) Заполните нижеприведенную таблицу, указав, сколько геометрических изомеров может быть образовано каждой из форм **X**, **Y** и **Z** при замещении монодентатных лигандов  $A$  на монодентатные лиганды  $B$  или на симметричные бидентатные лиганды, обозначенные  $C-C$ . Бидентатный лиганд  $C-C$  может занимать только два соседних положения (соединены одной линией в **X**, **Y** и **Z**).

В места, отведенные в таблице, впишите число геометрических изомеров для каждого случая. Если один из геометрических изомеров существует в виде пары энантиомеров, добавьте в эту клетку звездочку \*. Если два изомера существуют в виде двух пар энантиомеров, добавьте в эту клетку две звездочки \*\* и т. д. Например, если вы считаете, что какая-то конкретная структура существует в виде пяти геометрических изомеров, три из которых существуют в виде пар энантиомеров, впишите в клетку 5\*\*\*.

	Число предсказанных геометрических изомеров		
	Плоский X	Тригональная призма Y	Октаэдр Z
MA <sub>6</sub>	1	1	1
MA <sub>5</sub> B			
MA <sub>4</sub> B <sub>2</sub>			
MA <sub>3</sub> B <sub>3</sub>			
MA <sub>4</sub> (C—C)			
MA <sub>2</sub> (C—C) <sub>2</sub>			
M(C—C) <sub>3</sub>			

Плоские комплексы X неизвестны, но известны комплексы типов Y и Z. В зависимости от геометрии комплекса, d-орбитали металла расщеплены по-разному. Схемы расщепления d-орбиталей для октаэдра и тригональной призмы приведены ниже.

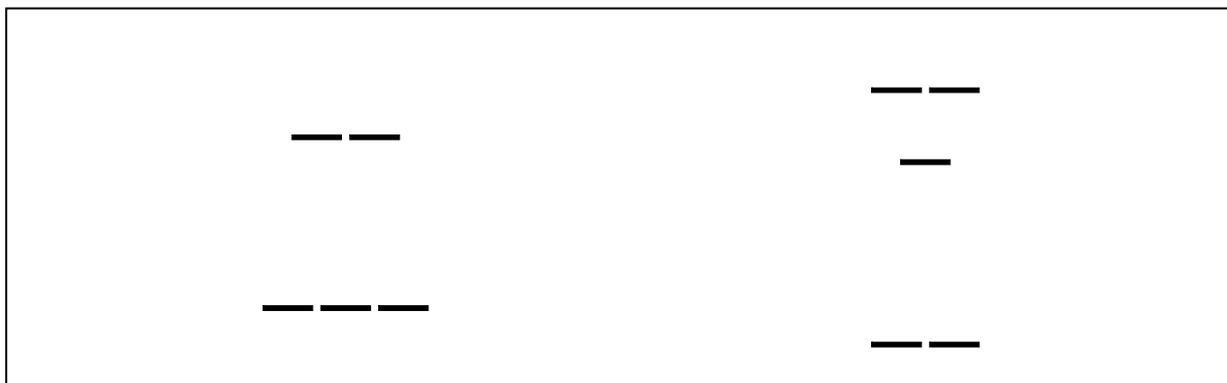


**ФАМИЛИЯ:**

**КОД УЧАСТНИКА:**

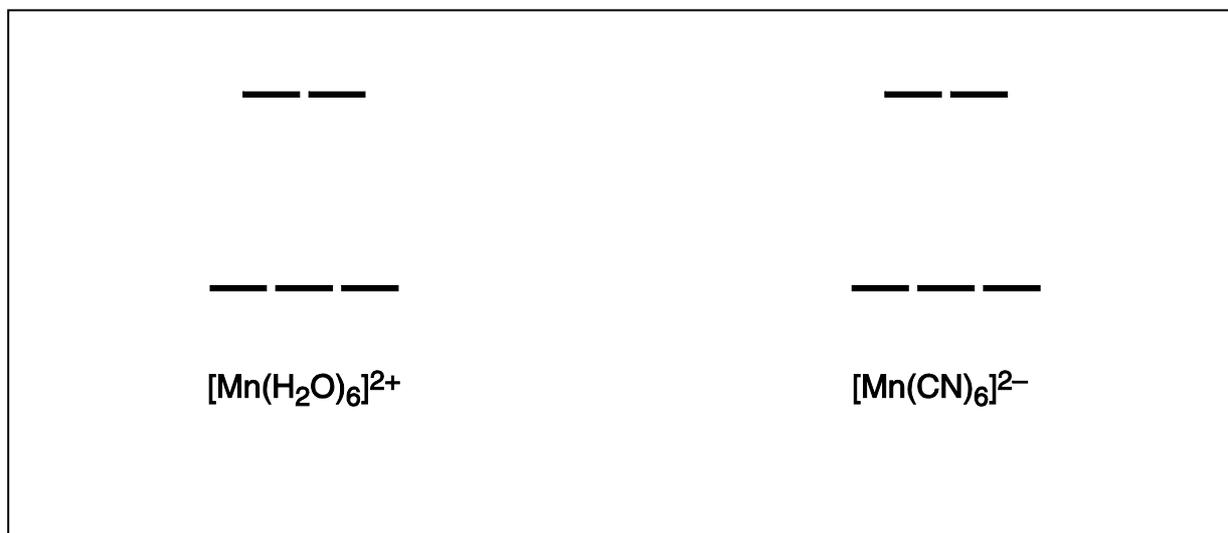
Энергии расщепления  $\Delta E$ ,  $\Delta E'$  и  $\Delta E''$  зависят от конкретного комплекса.

- b)** На каждой из ниже приведенных схем расщепления укажите тип каждой d орбитали.

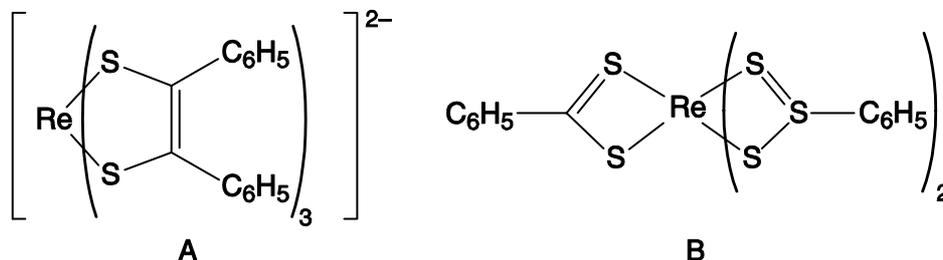


Комплексы  $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  и  $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{2-}$  имеют октаэдрическое строение. У одного из них магнитный момент равен 5.9 магнетонов Бора (МБ), а у другого 3.8 МБ, но неизвестно, какой момент к какому комплексу относится.

- c)** На диаграмме распределите электроны по орбиталям для каждого комплекса.



Экспериментально установлено, что комплексы **A** и **B** имеют значения магнитного момента 1.9 и 2.7 МБ. Вам придется решить, какое значение какому комплексу соответствует.



- d) Для этих двух комплексов нарисуйте диаграммы расщепления орбиталей по энергиям. Приведите распределение электронов по орбиталям.

A	B

Октаэдрические комплексы встречаются намного чаще, чем тригонально-призматические. Вернер выделил пять комплексов **C – G**, содержащих только  $\text{Co(III)}$ ,  $\text{Cl}$  и  $\text{NH}_3$ , каждый из которых имеет октаэдрическое строение. (Существует и шестой комплекс, но Вернер не смог его выделить). В таблице приведены значения мольной электропроводности для пяти комплексов, полученных Вернером. Значения мольной электропроводности экстраполированы для бесконечно разбавленных растворов и даны в относительных единицах. Комплекс **G** не реагирует с водным раствором  $\text{AgNO}_3$ ; соединения **C**, **D** и **E** реагируют с водным раствором  $\text{AgNO}_3$  в разных стехиометрических соотношениях; **E** и **F** реагируют с водным раствором  $\text{AgNO}_3$  в одинаковых стехиометрических соотношениях.

	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>
мольная электропроводность	510	372	249	249	~0

ФАМИЛИЯ:

КОД УЧАСТНИКА:

e) Изобразите пространственное строение соединений **C – G**.

<b>C</b>	<b>D</b>
----------	----------

<b>E</b>	<b>F</b>
----------	----------

<b>G</b>
----------

Вернер также первым выделил энантиомеры октаэдрического комплекса **H**, который не содержит атомов углерода. Комплекс **H** содержит только кобальт, аммиак, хлорид-ионы и кислородсодержащие частицы, которыми могут быть или  $\text{H}_2\text{O}$ , или  $\text{OH}^-$  или  $\text{O}^{2-}$ . В этом веществе все ионы кобальта находятся в октаэдрическом окружении. Все хлорид-ионы комплекса легко осаждаются водным раствором нитрата серебра. Для полного осаждения хлорид-ионов из навески вещества **H** массой 0.2872 г (не содержит кристаллизационной воды) необходимо  $22.8 \text{ см}^3$  0.100 M нитрата серебра.

**ФАМИЛИЯ:**

**КОД УЧАСТНИКА:**

f) Рассчитайте массовую долю (в %) хлора в **Н**.

Соединение **Н** устойчиво в кислой среде, но гидролизуеться в щелочной. Навеску **Н** массой 0.7934 г (не содержит кристаллизационной воды) прокипятили в избытке водного раствора гидроксида натрия. В результате реакции образовался оксид кобальта (III) и выделился аммиак. Полученный аммиак был отогнан и полностью поглощен 50.0 см<sup>3</sup> 0.500 М водного раствора HCl. На нейтрализацию избытка HCl потребовалось 24.8 см<sup>3</sup> 0.500 М водного раствора KOH.

К оставшейся охлажденной суспензии оксида кобальта (III) добавили приблизительно 1 г иодида калия, после чего смесь подкислили водным раствором HCl. На титрование выделившегося в результате реакции йода потребовалось 21.0 см<sup>3</sup> 0.200 М водного раствора тиосульфата натрия.

g) Рассчитайте массовую долю (в %) аммиака в **Н**.

**ФАМИЛИЯ:**

**КОД УЧАСТНИКА:**

---

**h)** Запишите уравнение реакции оксида кобальта (III) с иодидом калия в кислой среде.

**i)** Рассчитайте массовую долю (в %) кобальта в **H**.

**j)** С помощью расчетов определите природу кислородсодержащих частиц в **H**. Приведите Ваши расчеты.

**ФАМИЛИЯ:**

**КОД УЧАСТНИКА:**

---

к) Запишите эмпирическую формулу **H**.

л) Изобразите пространственное строение хирального соединения **H**.