

Учебно-тренировочные сборы

Тренировочная олимпиада

Теоретический тур

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова

25 ноября 2023 г.

Содержание

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

Задачи

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

Общие указания

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

Желаем Вам успеха и удовольствия от решения задач!

Физические константы, формулы и уравнения

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

Периодическая таблица

1											18							
1 H 1.008	2		<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; display: inline-block;"> атомный номер 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. Синтез и реакционная способность комплексов

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Всего
Очки	1	4	5	1	2	1	14

Нагреванием желтых кристаллов вещества **X** (массовая доля металла **M** 43.92%) получают один из самых известных катализаторов. Известно, что при нагревании **X** с раствором гидроксида калия выделяется бесцветный газ **Y**, выпадает коричневый осадок **Z**, а фильтрат **L** дает белый осадок при действии нитрата серебра. При действии на насыщенный раствор **X** избытка твердого хлорида калия выпадает желтый осадок **X₁** с массовой долей металла **M** 40,14 %.

При действии на **X₁** сернистого газа образуется красный раствор, из которого выделяют кристаллы **X₂**. Действием на **X₂** раствора 2,2'-дипиридила в диметилсульфоксиде и последующим длительном кипячением получают желтые кристаллы вещества **X₃**, водный раствор которого проводит электрический ток. Известно, что при нагревании **X₃** выделяет пары летучей жидкости, превращаясь в дидерный комплекс **X₄**.

При длительном (12 ч!!!) кипячении раствора **X₃** в ацетоне с ацетилацетонатом натрия образуется желтый кристаллический продукт **X₅**, раствор которого не проводит электрический ток. При действии на кристаллы **X₅** раствором иода в ацетоне образуется продукт **X₆**.

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

2. Запишите химические формулы веществ.

X –	Y –
Z –	X₁ –

3. Изобразите строение веществ **X₂** – **X₆** (обязательно показать донорные атомы лигандов!)

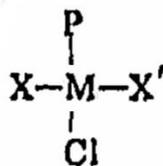
X₂ **X₃**

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

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

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

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



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

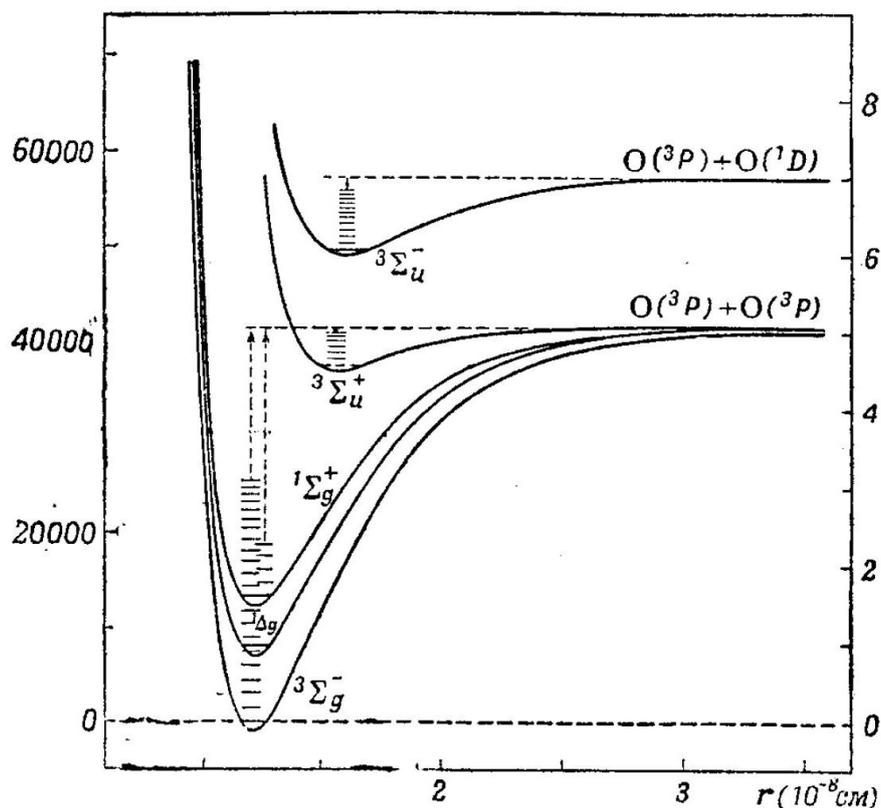
Задача 2. Молекулярный кислород – энергетика и распад

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

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

Известно, что в основном электронном состоянии:

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



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

Левая ось:

Правая ось:

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

$2s$ ————— $2p$

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

Расчёт:

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

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

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

Расчёт:

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

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

Расчёт:

$$\lambda = \text{_____ нм}$$

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

Расчёт:

$$\lambda = \text{_____ нм}$$

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



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

Расчёт:

$$I_{\text{красн}}(t) =$$

$$\tau_{\text{дим}} =$$

Задача 3. Общие представления о полимерах

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

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

а) Оцените диапазон возможных степеней полимеризации полученного образца.

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

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

а)

б)

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

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

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

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

а)

б)

в)

3. Образец **PSS** (10.0 г) растворили в 1000 г воды, нейтрализовали эквивалентным количеством NaOH и определили температуру замерзания полученного раствора, которая составила -0.040°C .

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

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

а) Расчет

$$V(\text{NaOH}) = \text{_____ л}$$

б) Расчет

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

Задача 4. «Синяя» кислота

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

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

1. Какое значение pH будут иметь следующие растворы: а) 0.1 М HCN, б) 0.1 М NH_4CN ($pK_b(NH_3) = 4.76$)? Ответ подтвердите расчётами.

а) Расчёт:

Ответ: pH _____

б) Расчёт:

Ответ: pH _____

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

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

Расчёты:

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

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

Расчёты:

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

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

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

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

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

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

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

Расчёты:

Ответ: t_R (HCN) = _____ с

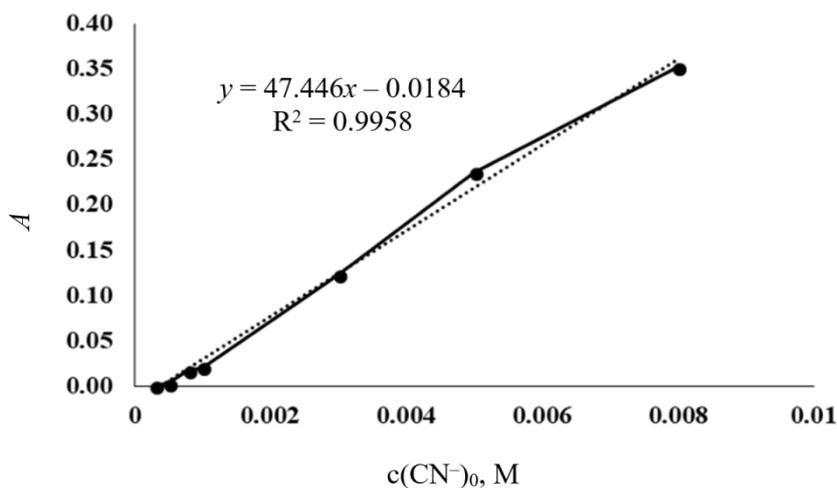
Количественно определить содержание синильной кислоты и цианидов в растворе можно с помощью метода спектрофотометрии. Для этого в исследуемый раствор при pH 6 добавляют соль Ni^{2+} и измеряют оптическую плотность (A) полученного жёлтого раствора цианидного комплекса никеля.

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

Расчёты:

Ответ: Формула комплекса _____

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



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

Расчёты:

Ответ: $\epsilon =$ _____

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

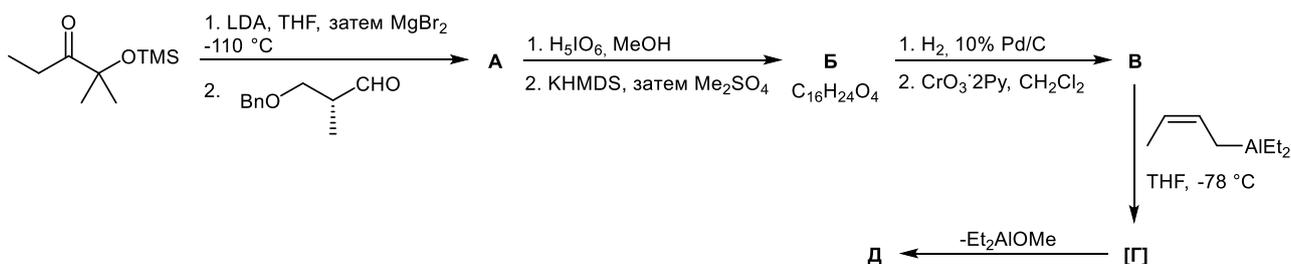
7. Приведите уравнение реакции, которое могло бы объяснить резкое повышение оптической плотности и отклонение от линейности при $\text{pH} > 6$.

Уравнение реакции:

Задача 5. Селективный полный синтез природных гетероциклов

Вопрос	1	2	3	4	Всего:
Очки	8	4	6	12	3

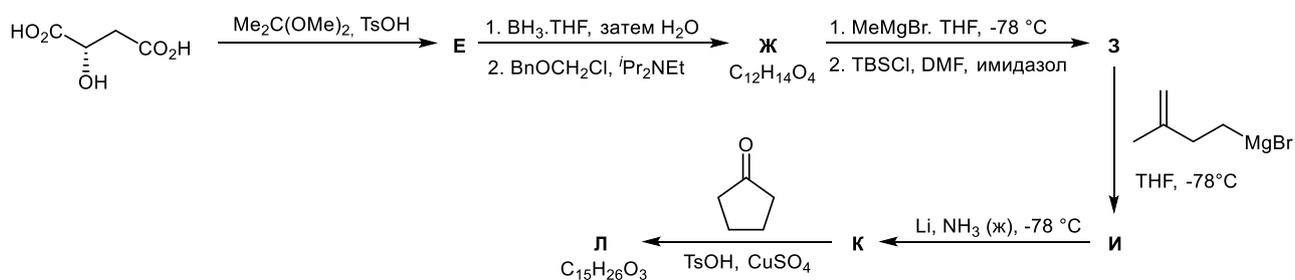
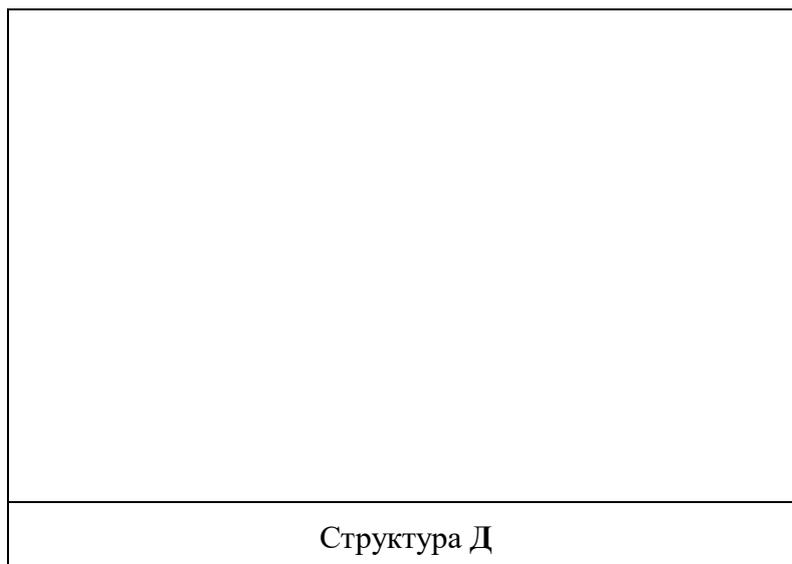
Гетероциклические фрагменты встречаются в огромном количестве природных соединений. Особую сложность составляет стереоселективный синтез насыщенных гетероциклических систем, поскольку они содержат много стереоцентров. Рассмотрим фрагменты полного синтеза антибиотика Моненсина, в которых многократно используется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



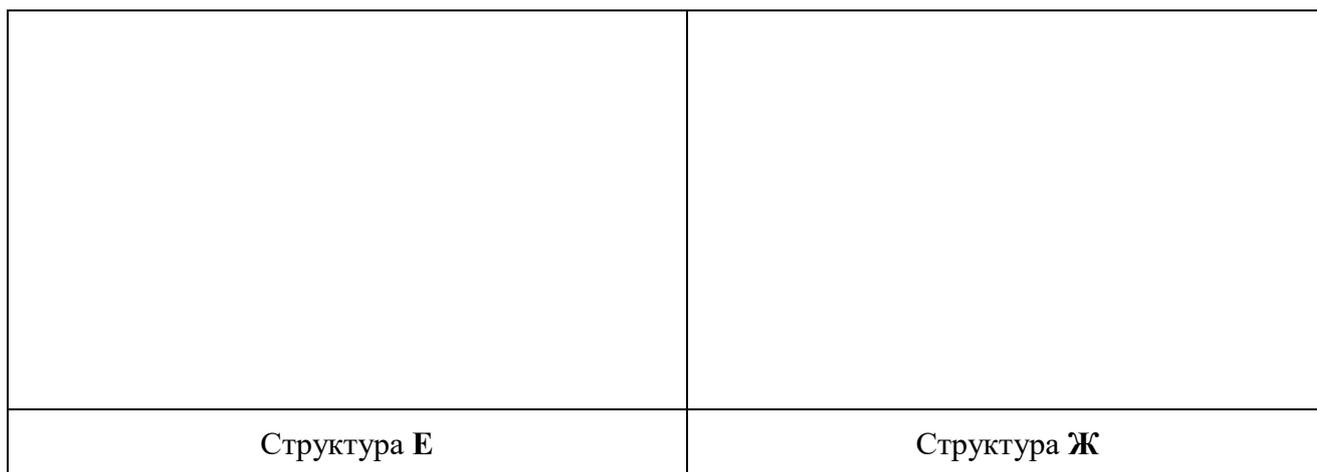
1. Изобразите структурные формулы соединений А–Г с указанием стереохимии. Для определения стереохимии соединений А и Г используйте модель Фелкина-Ана с хелатированием.

Структура А	Структура Б
Структура В	Структура [Г]

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



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



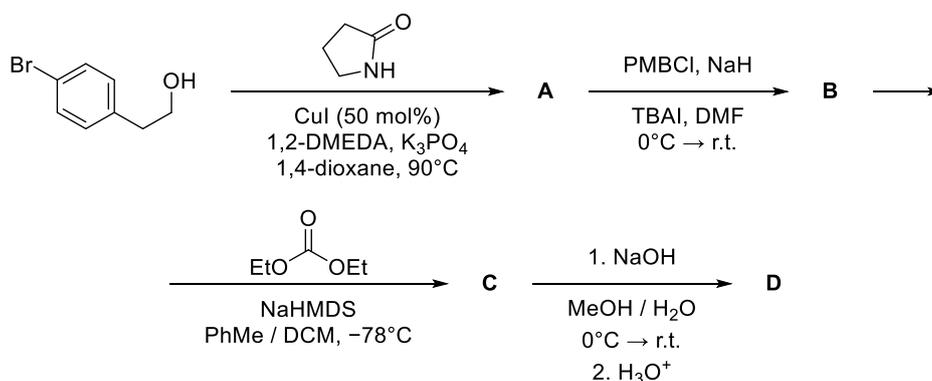
Структура З	Структура И
Структура К	Структура Л



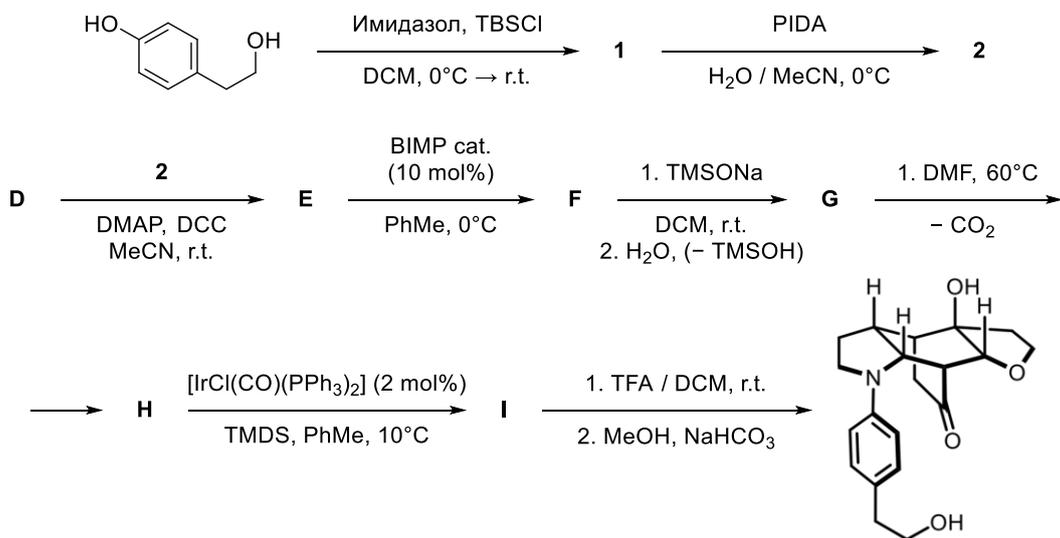
Существует довольно много подходов к синтезу гетероциклических систем. Некоторые из них продемонстрированы в опубликованной буквально на днях статье профессора Даррена Дж. Диксона и коллег из его научной группы. В статье сообщается об осуществлённом девятистадийном энантиоселективном полном синтезе (+)-Инкаргранина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

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

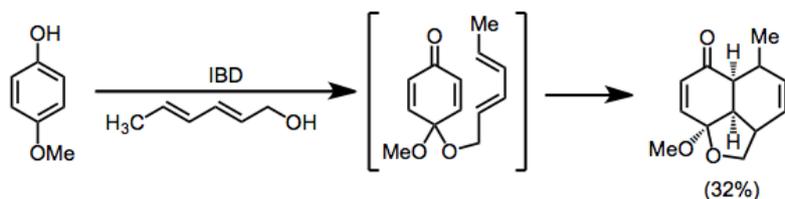
Ниже представлена схема синтеза (+)-Инкаргранина А. Сперва был осуществлён синтез соединения **D**.



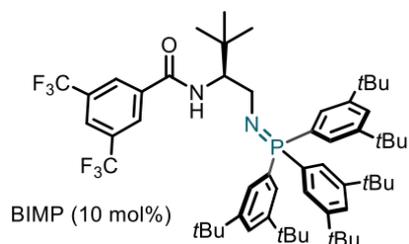
Параллельно было синтезировано соединение **2**, что используется в синтезе далее.



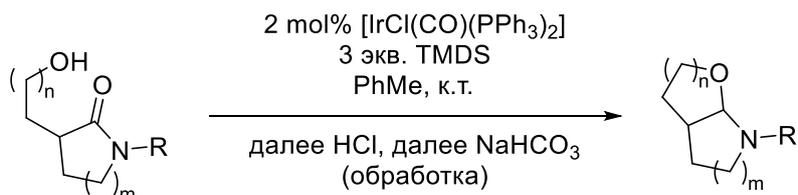
Известно, что PIDA (phenyliodine(III) diacetate, IBD) обеспечивает окисление соединения **1** гипервалентным иодом до хиноидной структуры **2**. При добавлении внешних нуклеофилов в данной системе могут происходить также дальнейшие реакции нуклеофила с полученным хиноном. Например,



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



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



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

Структура 1	Структура 2
Структура A	Структура B
Структура C	Структура D
Структура E	Структура F

Структура Г	Структура Н
Структура I	

Условные обозначения:

1,2-DMEDA =	TBAI = $(n\text{-Bu})_4\text{N}^+\text{I}^-$	TMDS =
PMBCl =	NaHMDS =	TFA = $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$
TBSCl =	PIDA =	DMAP =
DCM = CH_2Cl_2	DMF =	DCC =
TMSONa = $(\text{CH}_3)_3\text{SiONa}$	Me = CH_3	Et = C_2H_5
Ph = C_6H_5	r.t. = Комнатная температура	DMF = N,N-диметилформамид
Bn = CH_2Ph	Ts = $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$	THF = Тетрагидрофуран
Py = пиридин	LDA = Диизопропиламид лития	ⁱ Pr = изопропил

Задача 6. Комплексы элемента X

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

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

1. Установите состав неизвестных веществ.

X	B	A1	A2	A3

2. Какой тип изомерии характеризует комплексы A1 и A2?

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

3. Изобразите геометрические изомеры, соответствующие составу комплекса A3.

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

4. Запишите уравнения упомянутых химических превращений.

Получение C
Получение D
Получение A1 из D

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

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

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

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

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

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

Задача 7. Изотерма Ленгмюра: перспективы

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

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

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

1. Какие ещё постулаты лежат в основании изотермы Ленгмюра?

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

2. Получите выражение для количества молей вещества, адсорбированного поверхностью с двумя видами адсорбционных центров. Доля адсорбционных центров первого типа составляет φ_1 , а соответствующая константа адсорбции K_1 ; аналогично, для центров второго типа: φ_2 и K_2 .

$v =$

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



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

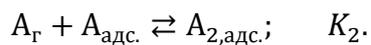
$v =$

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

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

$v =$

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



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

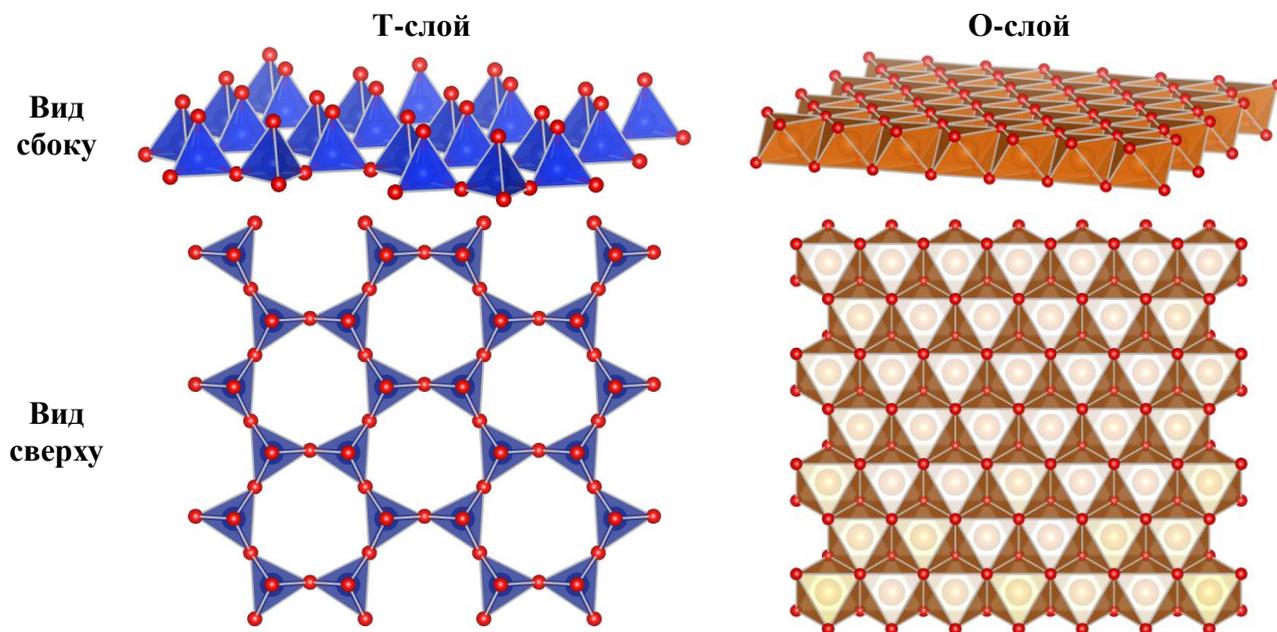
$v =$

Задача 8. Слоистые материалы

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

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

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



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

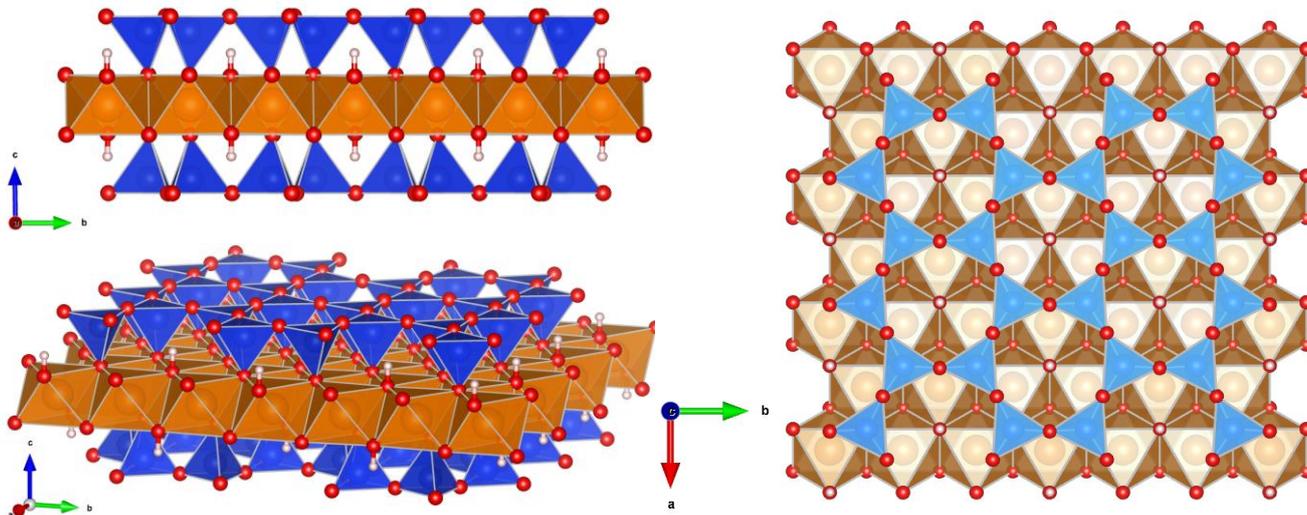
Расчет:

Формула **A**, тип взаимодействия:

Формула **В**, тип взаимодействия:

Сравнение силы связывания:

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



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

Расчет

Брутто-формула **С**:

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

Расчет:

Брутто-формула **D**:

Уравнение образования **C**:

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

Расчет:

Плотность **C** (г/см^3):

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

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

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

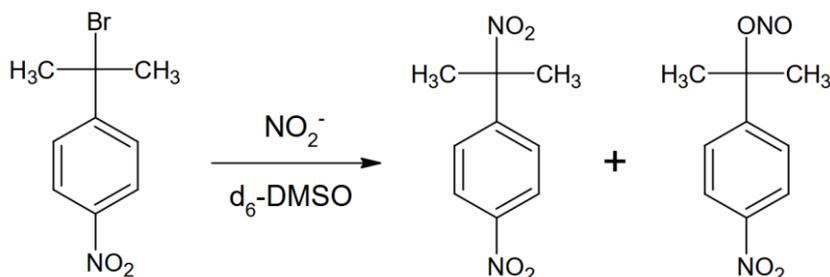
Функциональные группы и свойства основной поверхности:

Функциональные группы и свойства боковой поверхности:

Задача 9. Нуклеофильное замещение

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

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



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

[NO ₂ ⁻] ₀ = 0.1 M							
<i>t</i> , ч	0	1	2	3	5	7	10
[RBr], mM	3.00	2.52	2.12	1.78	1.26	0.89	0.53

[NO ₂ ⁻] ₀ = 0.3 M							
<i>t</i> , ч	0	1	2	3	5	7	10
[RBr], mM	3.00	2.29	1.75	1.33	0.78	0.45	0.20

[NO ₂ ⁻] ₀ = 0.5 M							
<i>t</i> , ч	0	0.5	1	1.5	2	3	5
[RBr], mM	3.00	2.42	1.95	1.57	1.27	0.82	0.35

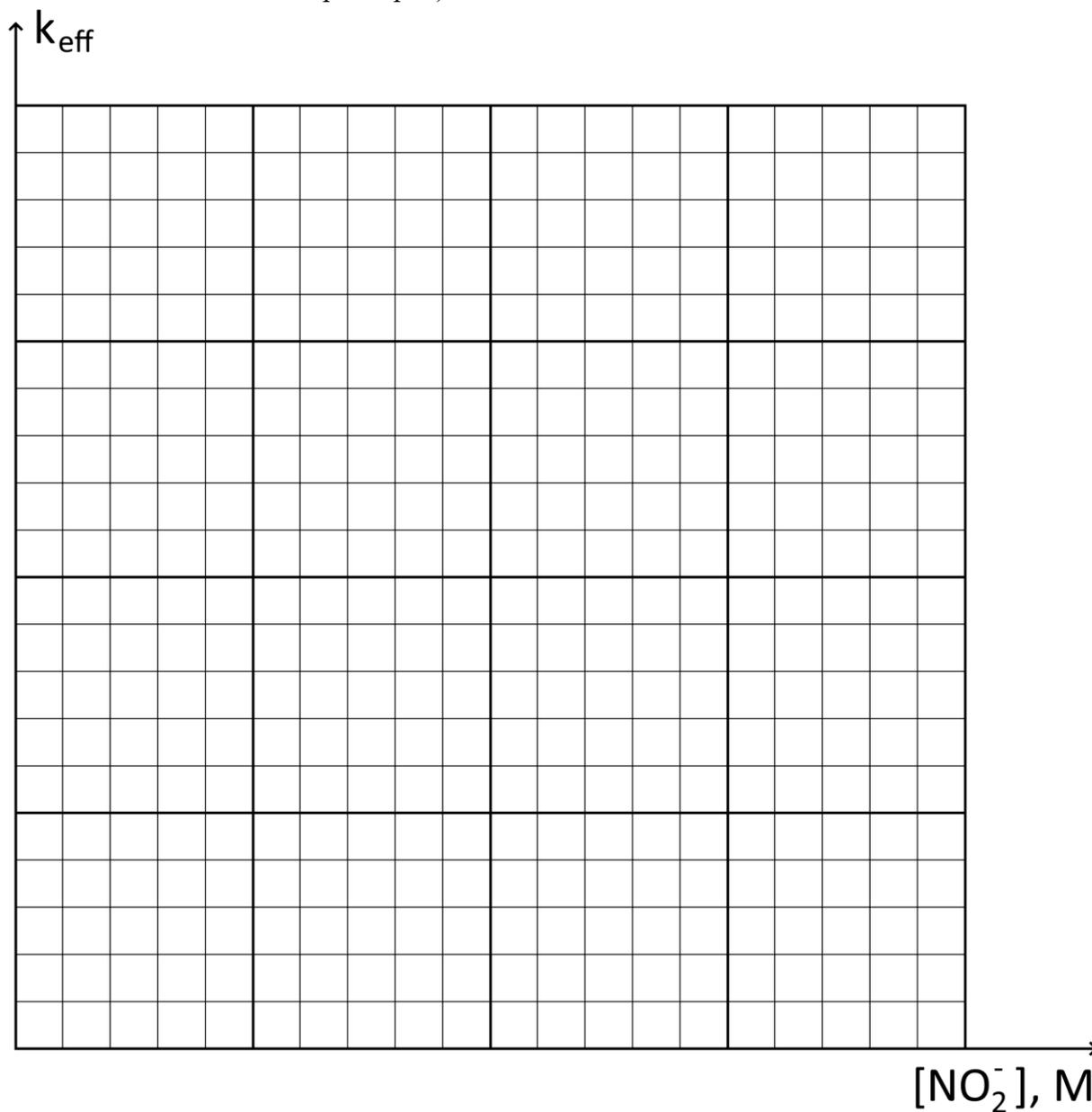
[NO ₂ ⁻] ₀ = 0.8 M							
<i>t</i> , ч	0	0.5	1	1.5	2	3	5
[RBr], mM	3.00	2.01	1.36	0.92	0.62	0.28	не обнаруж

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

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

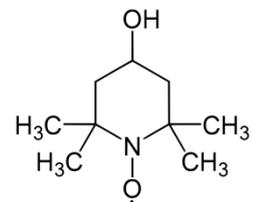
2. Определите эффективный порядок реакции по R_{Br} и рассчитайте эффективную константу скорости при каждой указанной концентрации NO_2^- .

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



$k_{\text{eff}} =$

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



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

Задача 10. Биохимия

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Сумма
Очки	0,5	0,5	1	2,5	1	1,5	2	0,5	0,5	10

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

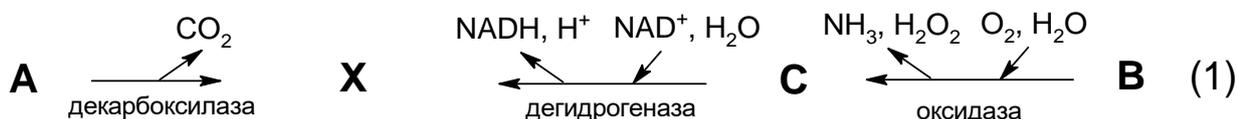
1. Изобразите структуры **X** и **Y**. Приведите расчеты.

Расчеты:	
X	Y

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

X N = _____	Y N = _____
--------------------	--------------------

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



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

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

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

Расчет:

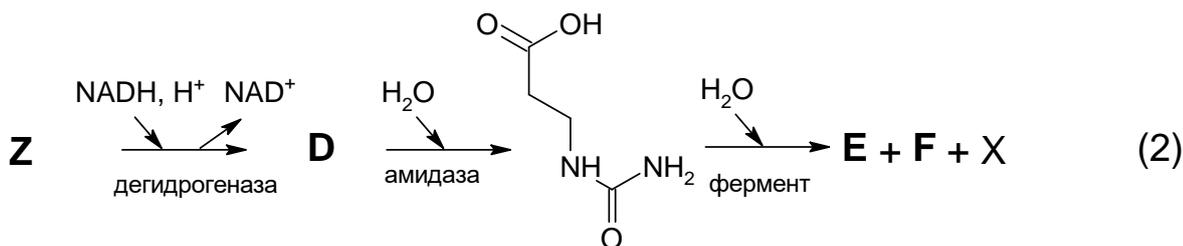
Изомеры:

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

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

B	C

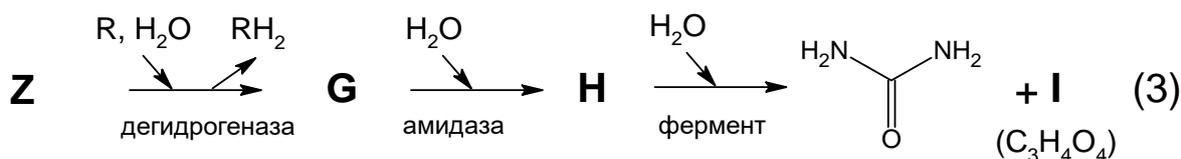
Другое исходное вещество, ведущее к **X**, – одно из главных азотистых оснований, моноциклическое пиримидиновое основание **Z**, содержащее две карбонильные группы и не содержащее других экзоциклических групп (схема 2). В результате восстановительного катаболизма **Z**, помимо **X**, получают 2 газа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



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

Z	D	E	F

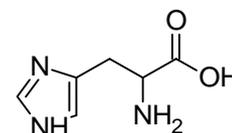
Наряду с восстановительным, у ряда организмов реализуется и окислительный катаболизм **Z** (схема 3), ведущий к мочеvine и соединению **I**.



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

G	H	I

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



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

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