

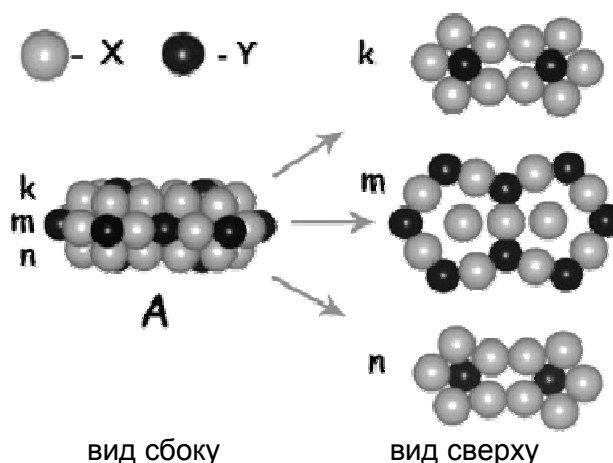
## Задача 1

Все новое – это хорошо одетое старое  
*Народная поговорка*

Комплексные металлические сплавы – соединения, характеризующиеся большой элементарной ячейкой, которая обычно вмещает более 100 атомов. Кристаллы этих соединений состоят из атомных кластеров, которые стабилизируют структуру. Атомы, не входящие в состав кластеров, называются *склеивающими*.

Соединение  $X_{13}Y_4$  имеет орторомбическую решетку ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) с параметрами ячейки  $a = 8.16 \text{ \AA}$ ,  $b = 12.34 \text{ \AA}$ ,  $c = 14.45 \text{ \AA}$ .

Плотность сплава –  $4018 \text{ кг/м}^3$ . Кристаллы этого соединения состоят из трехслойных атомных кластеров А (см. рисунок, слои k, m, n) и склеивающих атомов. Одна элементарная ячейка в среднем содержит 2 кластера, а число склеивающих атомов меньше 30.



1. Сколько линейных связей  $Y-X-Y$  содержит один кластер А?
2. Определите число атомов в элементарной ячейке соединения  $X_{13}Y_4$ .
3. Расшифруйте  $X_{13}Y_4$ , если масса склеивающих атомов составляет 12.27% от общей массы соединения.

Соединение  $X_{13}Y_4$  используется как эффективный катализатор гидрирования ненасыщенных углеводородов. Ключевым этапом катализа является диссоциация водорода на поверхности металла. Энергия активации диссоциации на поверхности соединения при 300 К на 45% меньше, чем на поверхности чистого металла X. Предэкспоненциальный множитель  $A$  одинаков в двух случаях и, кроме того,  $k(X_{13}Y_4) / k(X) = 5 \cdot 10^7$ .

4. Рассчитайте энергии активации диссоциации водорода для поверхностей соединений  $X_{13}Y_4$  и X.
5. Рассчитайте константу скорости диссоциации водорода для  $X_{13}Y_4$  при 350 К, если  $A = 10^5 \text{ моль/л}\cdot\text{с}$ .

Физические константы:  $R = 8.314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$ ,  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ .

## Задача 2

Ниро Вульф, герой детективов Рекса Стаута, был не только частным сыщиком, но и страстным любителем орхидей. В книгах о Вульфе упоминаются методы дезинфекции оранжерей, использовавшиеся в 1930 – 1950-х годах – их окуривали фумигантами: «цианистым газом» (cyanogas G), никофеном (Nico Fume) и цифогеном (ciphogene). Последнее средство Стаут выдумал, но два других действительно применялись как фумиганты. Цианистый газ (**A**) – ядовитая жидкость с  $t_{\text{кип}} 26.7^\circ\text{C}$ . Для повышения безопасности его генерировали на месте из «чёрного цианида» – соединения **B**, содержащего 30.4% азота. В чистом виде **B** – вещество белого цвета, но из-за примесей коммерческий препарат чёрно-серый (отсюда и его название). В присутствии воды, даже во влажном воздухе, он гидролизует с образованием **A** и **C**.

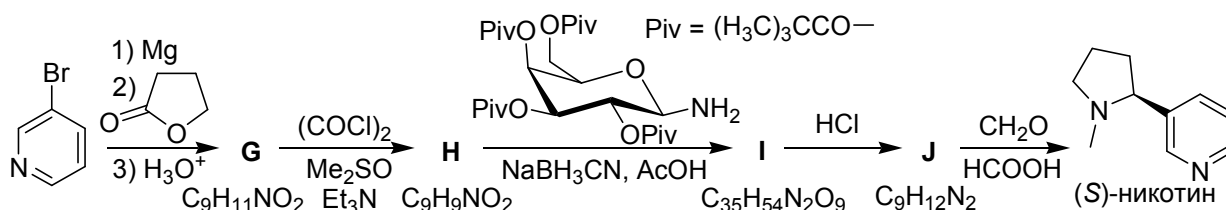
1. Напишите формулы **A** – **C**.

В настоящее время в качестве фумигантов обычно применяются фосфин (в первую очередь для обработки зерна и на различных складах), хлорпикрин, пиретроиды, токсичные для насекомых, но безвредные для человека, а также другие агенты. Одним из методов получения фосфина является реакция водного раствора или суспензии **C** с белым фосфором при нагревании (реакция 1). Хлорпикрин (**D**, содержит 64.7% хлора по массе) впервые был получен Стенхаузом в 1848 году при взаимодействии пикриновой кислоты с хлорной известью, причём хлорпикрин был единственным органическим продуктом в этой реакции (реакция 2). В настоящее время **D** получают из широко используемых растворителей **E** или **F**. Первый обрабатывают азотной кислотой (реакция 3), второй хлорируют в щелочной среде (реакция 4).

2. Определите вещества **D** – **F** и напишите уравнения реакций 1 – 4.

Nico Fume использовался как пестицид вплоть до наших дней, но с 1 января 2014 г он запрещён для продажи в большинстве стран. Действующим началом никофена является алкалоид (*S*)-никотин, выделяемый из листьев табака (*Nicotiana tabacum*).

Разработано много методов его синтеза. Один из них приведён на схеме.



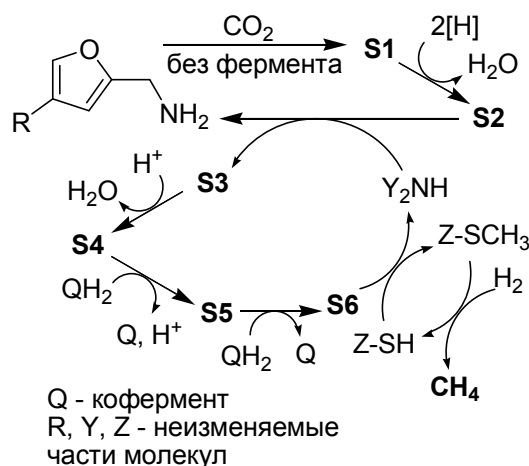
3. Расшифруйте схему. Напишите структурные формулы соединений **G** – **J**, учитывая абсолютную конфигурацию хиральных центров.

### Задача 3

Углеводороды являются важнейшим сырьевым ресурсом. Исследователи до сих пор спорят о возможных путях образования их запасов. Недавно были открыты микроорганизмы (археи рода *Methanococcus*), способные синтезировать метан из углекислого газа и водорода.

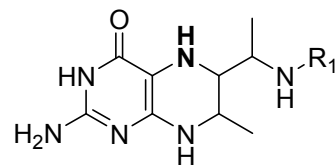
1. Запишите суммарное уравнение синтеза метана археями.

Синтез протекает в несколько стадий согласно схеме справа.



2. Приведите структуры S1, S2. Укажите степень окисления атома углерода, поступившего из углекислого газа, в S3 – S6.

3. Существенный фрагмент структуры Y<sub>2</sub>N–H имеет вид:  
Приведите структурную формулу частицы S4.



Метан считают опасным парниковым газом. Ежегодно в атмосферу поступает  $6.00 \cdot 10^{14}$  г метана, 70% которого имеет биогенное происхождение.

4. Полагая, что метан в атмосфере образует компактную оболочку на высоте, где давление равно 0.50 бар, а температура  $-20^\circ\text{C}$ , оцените годовое приращение ее толщины. Радиус Земли – 6370 км.

Основной вклад (по разным оценкам от 40 до 70%) в формирование парникового эффекта на Земле вносит соединение X, которое можно получить в реакции двух простых веществ. Оно полностью поглощается 0.1 М раствором NaOH, а пропускание X над раскаленным углем приводит к образованию газа, относительная плотность которого по гелию не превышает 5.

5. Установите X и приведите уравнения всех описанных реакций.

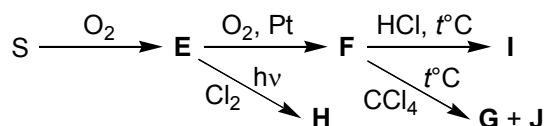
## Задача 4

Юные химики решили изучить окисление иодида калия одним и тем же раствором перманганата, используя разные условия проведения реакций. Каждый взял навеску 0.10 г KI и начал опыты. У первого на титрование навески ушло 2.4 мл KMnO<sub>4</sub>, у второго – 24 мл, а у третьего – 96 мл (!). Известно также, что третий химик титровал в присутствии избытка нитрата бария.

1. Запишите уравнения реакций титрования.
2. Определите концентрацию использованного раствора перманганата.
3. При титровании иодида до иода сложно наблюдать конечную точку титрования (к.т.т.), поскольку и перманганат, и иод окрашены. Поэтому титруют в ледяной ванне в среде 4 – 5 М HCl, добавив несколько миллилитров CCl<sub>4</sub> и встряхивая смесь. Сначала слой растворителя окрашивается иодом, а в к.т.т. становится почти неокрашенным. Рассчитайте мольное соотношение титранта и иодида для этого случая и запишите уравнение реакции титрования, если на титрование 0.10 г KI израсходовано 9.6 мл 0.025 М раствора перманганата.
4. Пусть 0.050 М раствор KMnO<sub>4</sub> содержит 0.002 М Fe(III) и 0.003 М Cu(II). Какие побочные реакции будут протекать при титровании иодида до иода таким раствором в кислой среде (к.т.т. фиксируют электрохимическим методом)? Помешают ли они правильному определению концентрации перманганата, а если да, то в какую сторону изменится результат?

## Задача 5

Бесцветные жидкости (н.у.) **H**, **I** и **J** синтезируют из серы S (см. схему). **E** и **G** – токсичные газы, плотность **G** при н.у. равна 4.42 г/л, **F** – при н.у. твердое легкоплавкое вещество. **H**, **I** и **J** гидролизуются избытком водного раствора щелочи с образованием одних и тех же растворимых продуктов. Если на полученную после гидролиза смесь подействовать избытком водного раствора Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, то выпадает осадок **K** массой  $m_1$ , а обработка раствора, оставшегося после отделения осадка **K**, избытком раствором нитрата серебра дает осадок **L** массой  $m_2$ . Оба осадка белые и нерастворимы в кислотах. Для жидкости **H** соотношение  $m_1 / m_2$  равно 0.814, а для **I** и **J** – вдвое больше. В ИК-спектре **I** в области 3500 – 3700 см<sup>-1</sup> присутствуют валентные колебания, как и у молекул воды, а в спектрах **H** и **J** они отсутствуют.



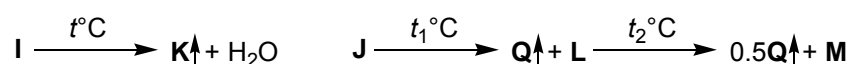
1. Установите вещества **E – L**, учитывая, что **H, I, J** – содержат атомы серы, а **G** – нет.
2. Напишите уравнения указанных в схеме реакций синтеза **H – J** и их гидролиза водным раствором **NaOH**.
3. Изобразите структурные формулы **G, H, I, J**.

### Задача 6

В таблице представлены данные о составе (масс.%) некоторых средних солей натрия и кислородсодержащих кислот азота и фосфора. Соли из одной строки таблицы содержат азот и фосфор в одинаковой степени окисления.

Соли азота			Соли фосфора		
Соль	% Na	% N	Соль	% Na	% P
<b>A</b>	46.9	9.5	<b>E</b>	42.1	18.9
<b>B</b>	27.1	16.5	<b>F</b>	22.5	30.4
<b>C</b>	33.3	20.3	<b>G</b>	36.5	24.6
<b>D</b>	43.4	26.4	<b>H</b>	26.1	35.2

Кислоты **I** и **J**, солями которых являются **D** и **H** соответственно, представляют собой белые твердые термически неустойчивые вещества. Термолиз **I** протекает в одну, а **J** – в два этапа.



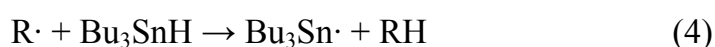
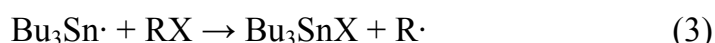
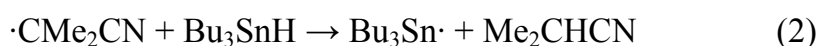
1. Установите химические формулы солей **A – H** и изобразите структурные формулы их анионов.

*Примечание:* для аниона соли **F** изобразите структурный фрагмент полимерной цепи.

2. Определите химические формулы веществ **I, J, K, L, M, Q** и запишите уравнения реакций термолиза **I** и **J**.
3. Изобразите структурную формулу молекулы газа **K** и предложите еще одно вещество, при разложении которого образуются те же продукты, что и при разложении **I**, запишите уравнение реакции.

## Задача 7

Радикальные реакции редко используются в препаративной органической химии, в первую очередь из-за их низкой селективности. Синтетический потенциал радикальных реакций расширяют применением специальных реагентов и условий проведения реакции. Например, превращения галогенпроизводных  $RX$  при действии пары азобис(изобутиронитрил) –  $Bu_3SnH$  (система **I**) включают стадии инициирования (1), генерирования радикала  $Bu_3Sn\cdot$  (2) и роста цепи (3, 4):



1. Напишите продукт реакции 1-бромгексана с системой **I**.

При взаимодействии **I** с 6-бромгексеном-1 стадии (4) предшествует циклизация  $R\cdot$  в изомерные радикалы **R1**· и **R2**·, которые затем по реакции (4) превращаются в продукты **P1** и **P2**, соответственно.

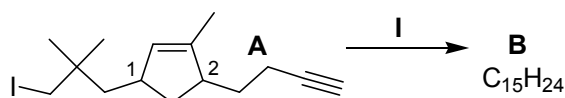
2. Изобразите структурные формулы **R1**·, **R2**·, **P1** и **P2**.

3. Рассчитайте состав полученной смеси в мольных %, если, по данным спектра ЯМР  $^1H$ , соотношение метиленовых и метильных протонов в образовавшейся смеси равно 2.8 : 1. Укажите, протекает данная реакция в условиях кинетического или термодинамического контроля.

Радикал  $R\cdot$ , генерируемый при взаимодействии **I** с ациклическим бромидом **X** неразветвленного строения, в результате последовательности внутримолекулярных циклизаций превращается в 2-метилбициклоалкил **Y**.

4. Напишите структурные формулы **X** и **Y**, учитывая, что размеры карбоциклов **Y** и основного изомера в смеси **P1** и **P2** одинаковы.

Иодид **A** при взаимодействии с **I** в результате тандемной радикальной циклизации превращается в хирсутен (**B**) – природное биоактивное соединение, принадлежащее к классу трикинанов (соединений, содержащих три цикла определенного размера). На схеме атом C(1) в иодиде **A** имеет *S*-конфигурацию, атом C(2) – *R*-конфигурацию.



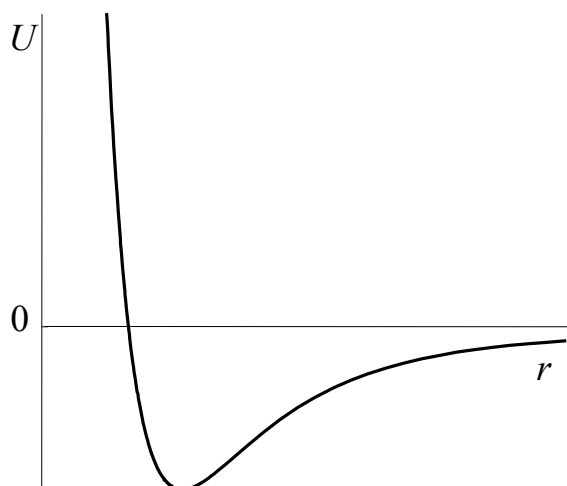
5. Напишите структурные формулы **A** и **B** с учетом стереохимии.

## Задача 8

Двухатомную молекулу с массами атомов  $m_1$  и  $m_2$  можно рассматривать как *жёсткий ротатор*, если её вращение не влияет на равновесное межъядерное расстояние  $r_e$ . В квантовой механике энергия вращения молекулы имеет вид  $E_{\text{вр}} = B_e J(J+1)$ , где  $J = 0, 1, 2, \dots$  – вращательное квантовое число,  $B_e = \hbar^2/2I$  – вращательная постоянная,  $I = \mu r_e^2$  – момент инерции,  $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2)$  – приведённая масса молекулы. В идеальном газе из двухатомных молекул заселённости вращательных уровней подчиняются распределению Больцмана ( $N_J$  – число молекул на уровне с вращательным числом  $J$ ,  $N$  – общее число молекул в газе):

$$\frac{N_J}{N} \sim (2J+1) \exp\left[-\frac{B_e J(J+1)}{k_B T}\right]$$

1. Определите значение  $J$ , отвечающее наиболее сильно заселённому молекулами  $N_2$  уровню при температуре газа 298 К, если  $I = 1.401 \cdot 10^{-46}$  кг·м<sup>2</sup>?



Для описания кривых потенциальной энергии двухатомных молекул используют потенциал Леннарда-Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[ \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} - \left(\frac{r_0}{r}\right)^6 \right],$$

где  $r$  – расстояние между ядрами,  $\varepsilon$  и  $r_0$  – параметры кривой. За уровень отсчёта энергии принята суммарная энергия атомов, удалённых друг от друга на бесконечное расстояние.

друг от друга на бесконечное расстояние.

2. а) Отметьте на осях графика  $U(r)$  точки, отвечающие параметрам  $\varepsilon$  и  $r_0$ .  
 б) Найдите в единицах  $r_0$  равновесное межъядерное расстояние.

Для газов из полярных молекул можно регистрировать чисто вращательные спектры.

3. Рассчитайте частоты (Гц) первых двух линий спектра поглощения  $\text{BrF}$ , если  $B_e = 7.093 \cdot 10^{-24}$  Дж. По правилу отбора вращательные переходы с поглощением возможны только при условии  $J \rightarrow J+1$ .

Если наряду с вращением учитывать колебательное движение молекулы, то её энергия есть сумма  $E_{\text{вр}} + E_{\text{кол}}$ , причём ( $k$  – силовая постоянная,  $n = 0, 1, 2, \dots$  – колебательное квантовое число)

$$E_{\text{кол}} = \hbar \omega \left( n + \frac{1}{2} \right) = \hbar \sqrt{\frac{k}{\mu}} \left( n + \frac{1}{2} \right)$$

4. Для молекулы  $^{127}\text{I}^{35}\text{Cl}$   $k = 239 \text{ Н/м}$ ,  $B_e = 2.26 \cdot 10^{-23} \text{ Дж}$ . Какую длину волны излучения поглощает молекула при переходе из состояния с  $J = 0, n = 0$  в состояние с  $J = 1, n = 1$ ?

В отличие от частоты колебаний, силовая постоянная  $k$  не изменяется при изотопном замещении.

5. В ИК-спектре молекул  $^{79}\text{Br}^{19}\text{F}$  наблюдается линия  $1326 \text{ см}^{-1}$ . Рассчитайте положение соответствующей линии (в  $\text{см}^{-1}$ ) для  $^{81}\text{Br}^{19}\text{F}$ .

*Константы:* постоянная Планка  $h = 2\pi\hbar = 6.63 \cdot 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$ , скорость света  $c = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$ , число Авогадро  $N_A = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ , 1 а.е.м. =  $1.66 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ , постоянная Больцмана  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$ .