



# Инструкции

- Впишите свою фамилию и код латинскими буквами в соответствующие поля в верхней части каждого листа ответов.
- В Вашем распоряжении имеется 5 часов для решения всех задач.
- Для работы используйте только выданные Вам ручку и калькулятор.
- Ваши ответы, их обоснование и расчеты должны быть записаны только в специально отведенных для этого местах. Никакие прочие записи оцениваться не будут. Используйте обратную сторону листов в качестве черновика.
- Когда это необходимо, приводите соответствующие расчеты. Если Вы дадите результат, но не укажете способ решения, получите ноль баллов за этот вопрос.
- Укажите единицы измерения для численных величин, где это необходимо, иначе Вы будете оштрафованы.
- Прекратите работу, как только будет дана команда СТОП (STOP). Невыполнение этого требования может привести к дисквалификации.
- Когда Вы закончите работу, вложите Ваши листы ответов и задания теоретического тура в выданный Вам конверт и самостоятельно заклейте его.
- Не покидайте аудиторию без разрешения.
- Задания теоретического тура состоят из 24 страниц, включая титульный лист. Листы ответов включают 18 страниц.
- Вы можете попросить официальную английскую версию задания для прояснения непонятных моментов в русском тексте задания.



## Константы и формулы

Постоянная Авогадро:	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$	Уравнение идеального газа:	$pV = nRT$
Газовая постоянная:	$R = 8.314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$	Энергия Гиббса:	$G = H - TS$
Постоянная Фарадея:	$F = 96485 \text{ Кл моль}^{-1}$	$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -nFE^\circ_{\text{ячейки}}$	
Постоянная Планка:	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Дж с}$	Уравнение Нернста	$E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$
Скорость света:	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ м с}^{-1}$	Энергия фотона	$E = \frac{hc}{\lambda} = h\nu$
Ноль по шкале Цельсия:	273.15 К	Закон Бугера-Ламберта-Бера:	$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon cl$

При расчете констант равновесия стандартная концентрация принимается равной 1 моль л<sup>-1</sup>. Во всех задачах считайте все газы идеальными.



# Периодическая таблица с относительными атомными массами

1 H 1.01	2 He 4.00																
3 Li 6.94	4 Be 9.01	5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18										
11 Na 22.99	12 Mg 24.30	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 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	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 95.96	43 Tc -	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57-71 La-Lu	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103 Ac-Lr	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -							

57 La 138.91	58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm -	62 Sm 150.36	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 173.05	71 Lu 174.97
89 Ac -	90 Th 232.04	91 Pa 231.04	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

8 баллов

1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	Очки
2	4	2	1	1	1	3	2	1	17

В 1894 г. Рэлей обнаружил, что при одинаковых условиях масса азота, полученного в результате различных химических реакций, отличается от массы такого же объема азота, выделенного из атмосферы (см. таблицы 1 и 2). Позднее это различие объяснили присутствием аргона в атмосферном азоте. Массы всех газов измеряли в одном и том же стеклянном сосуде известного объема при нормальном атмосферном давлении ( $1.013 \times 10^5$  Па).

Таблица 1. Масса азота, полученного в результате химических реакций, в сосуде

Полученного из оксида азота (II)	2.3001 г
Полученного из оксида азота (I)	2.2990 г
Полученного прокаливанием нитрита аммония	2.2987 г
Полученного из мочевины	2.2985 г
Полученного из нитрита аммония в мягких условиях	2.2987 г
Средняя	2.2990 г

Таблица 2. Масса атмосферного азота в сосуде

O <sub>2</sub> поглощен нагретой медью (1892 г.)	2.3103 г
O <sub>2</sub> поглощен нагретым железом (1893 г.)	2.3100 г
O <sub>2</sub> поглощен сульфатом железа (II) (1894 г.)	2.3102 г
Средняя	2.3102 г

- a) Рассчитайте объем (в м<sup>3</sup>) сосуда, использованного Рэлеем. В расчетах используйте среднюю массу азота, полученного в результате химических реакций. Считайте, что все измерения проводили при температуре 15.0 °С.
- b) Рассчитайте мольную долю  $x$  аргона в атмосферном азоте, считая, что он состоит только из аргона и азота. В расчетах используйте средние массы атмосферного азота и азота, полученного в результате химических реакций.

Рамзай и Клеве открыли гелий в минерале клевеите (состоит из оксида урана и оксидов свинца, тория, редкоземельных элементов) в 1895 году. Газ, извлеченный из минерала, дал четкую линию в спектре поглощения вблизи 588 нм (обозначена D<sub>3</sub> на рис. 1). Эту же линию впервые обнаружили в солнечном спектре во время полного солнечного затмения в 1868 году; она располагается вблизи хорошо известных линий натрия D<sub>1</sub> и D<sub>2</sub>.

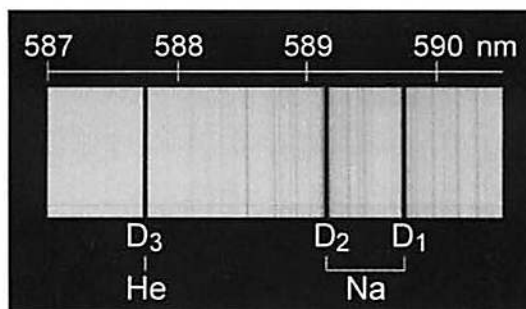


Рисунок 1. Спектральные линии вблизи 588 нм

- с) Рассчитайте энергию  $E$  [в Дж] фотона с длиной волны, соответствующей линии гелия D<sub>3</sub> на рис. 1.

На рис. 2 изображены электронные уровни энергии атома гелия. Стрелками обозначены переходы между уровнями, разрешенные правилами спектроскопии.

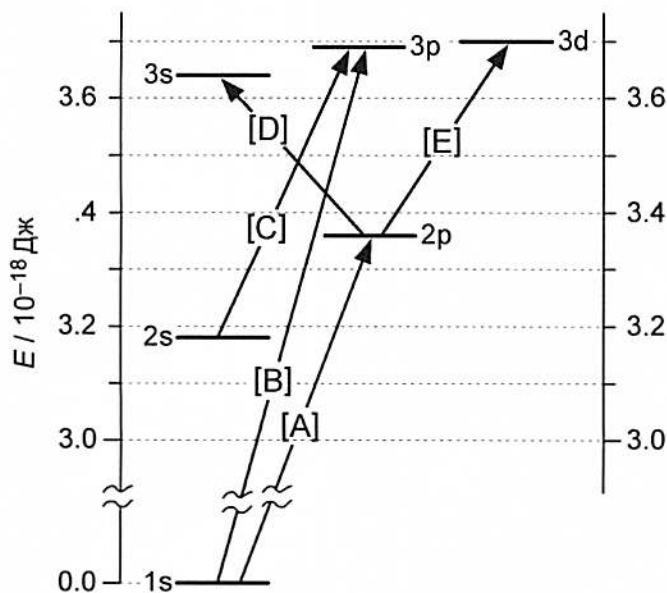
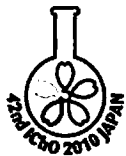
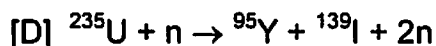
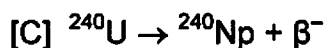
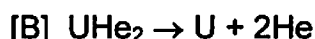
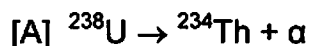


Рисунок 2. Электронные уровни энергии атома гелия.  
За ноль принята энергия 1s-уровня.

- д) Среди переходов, приведенных на рис. 2, выберите переход, соответствующий линии D<sub>3</sub> в спектре гелия. В листе ответов отметьте галочкой только один правильный вариант.

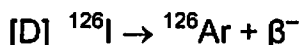
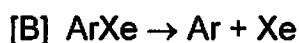
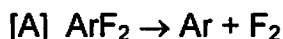


- e) Какое из приведенных ниже уравнений объясняет присутствие гелия в минерале клевете? В листе ответов отметьте галочкой только один из вариантов [A] – [D].



Другой инертный газ – аргон – также можно обнаружить в горных породах.

- f) Какое из приведенных ниже уравнений объясняет присутствие аргона в горных породах? В листе ответов отметьте галочкой только один из вариантов [A] – [D].



Одно из доказательств того, что аргон и гелий являются одноатомными газами, было основано на измерении отношения изобарной и изохорной теплоемкостей,  $\gamma = C_p / C_v$ , которое для одноатомного идеального газа равно  $5/3$  ( $1.67 \pm 0.01$ ). Эту величину можно найти, измеряя скорость звука  $v_s$  в газе, которая связана с отношением теплоемкостей формулой:

$$v_s = f\lambda = \sqrt{\frac{\gamma RT}{M}}$$

где  $f$  и  $\lambda$  – частота и длина звуковой волны,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура, а  $M$  – молярная масса газа.

Для некоторого неизвестного газа при температуре  $15.0$  °C и атмосферном давлении ( $1.013 \times 10^5$  Па) длина звуковой волны оказалась равна  $\lambda = 0.116$  м при частоте  $f = 3520$  Гц ( $\text{Гц} = \text{с}^{-1}$ ). Плотность  $\rho$  газа при этих условиях составила  $0.850 \pm 0.005$  кг м<sup>-3</sup>.

- g) Рассчитайте молярную массу  $M$  [в кг моль<sup>-1</sup>] неизвестного газа.



- h) Рассчитайте отношение теплоемкостей  $\gamma$  для этого газа.
- i) Укажите неизвестный газ. В листе ответов отметьте галочкой только один из вариантов [A] – [D].
- [A] HCl  
[B] HF  
[C] Ne  
[D] Ar



## Задача 2

## 6 баллов

2a	2b	2c	2d	2e	Очки
4	4	4	3	5	20

### Кристаллическая структура галогенидов щелочных металлов

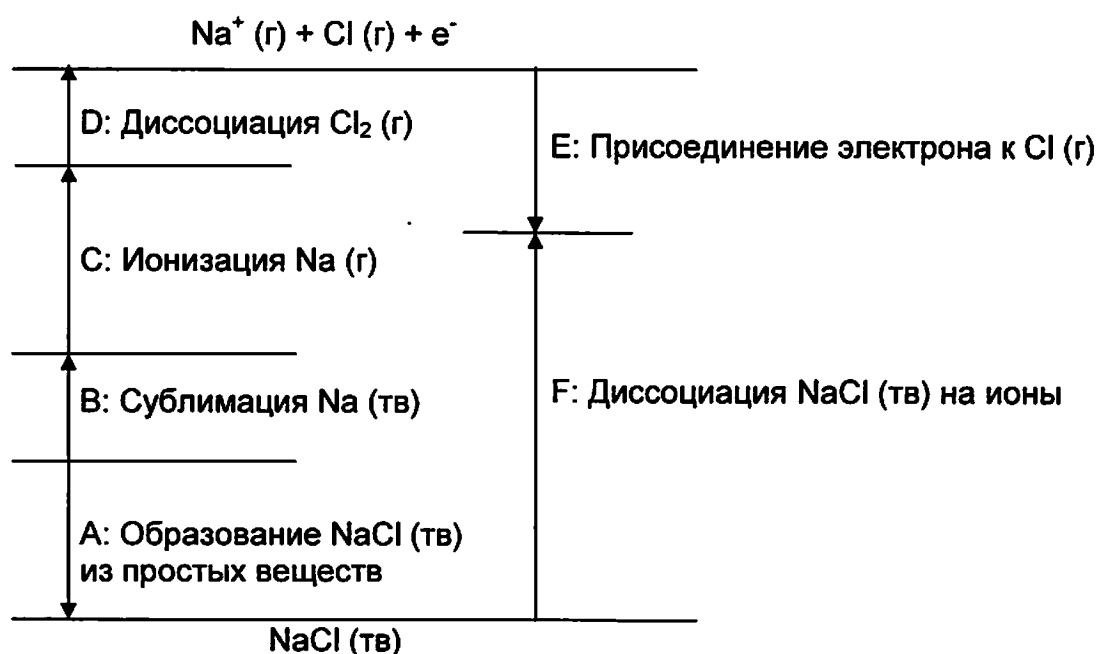
В ионных кристаллах катионы, как правило, располагаются в междоузлиях плотнейшей кристаллической решетки анионов. Структура ионного кристалла, такого как хлорид натрия, является устойчивой, если катионы контактируют с ближайшими анионами.

- a) В кристаллическом хлориде натрия как ионы  $\text{Na}^+$ , так и ионы  $\text{Cl}^-$  имеют гранецентрированную кубическую упаковку. Укажите, какое число ионов  $\text{Na}^+$  и ионов  $\text{Cl}^-$  приходится на одну элементарную ячейку, а также координационные числа этих ионов в кристалле хлорида натрия.
- b) Ионные радиусы ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в кристалле хлорида натрия равны соответственно 0.102 нм и 0.181 нм. Вычислите плотность [в  $\text{кг м}^{-3}$ ] кристалла хлорида натрия.

### Цикл Борна-Габера и энтальпия образования кристаллической решетки из газообразных ионов

Энтальпию образования кристаллической решетки из газообразных ионов находят по циклу Борна-Габера.

- c) На рисунке, представленном ниже, изображен цикл Борна-Габера для  $\text{NaCl}$ . Напишите уравнения химических реакций для процессов А и F.







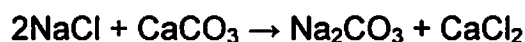
- d) Вычислите энтальпию образования кристаллической решетки NaCl из газообразных ионов [в кДж моль<sup>-1</sup>], используя значения энтальпий соответствующих процессов, приведенные в таблице.

Образование NaCl (тв)	Сублимация Na (тв)	Ионизация Na (г)	Диссоциация Cl <sub>2</sub> (г)	Присоединение электрона к Cl (г)
-411 кДж моль <sup>-1</sup>	109 кДж моль <sup>-1</sup>	496 кДж моль <sup>-1</sup>	242 кДж моль <sup>-1</sup>	-349 кДж моль <sup>-1</sup>

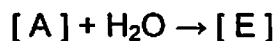
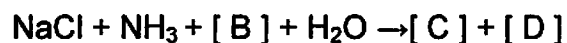
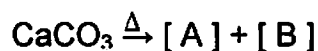
**Синтез карбоната натрия в процессе Сольве**

Карбонат натрия является исходным материалом при производстве стекла, медикаментов, щелочных ПАВ и т.д.

- e) Процесс Сольве можно записать в виде суммарной химической реакции:



Эта реакция не протекает при непосредственном контакте веществ. Процесс происходит с участием аммиака и включает пять следующих реакций:



где  $\Delta$  обозначает нагревание. Запишите химические формулы веществ, зашифрованных буквами [A]–[E], в соответствующих полях листа ответов.



## Задача 3

## 7 баллов

3a	3b	3c	3d	Очки
2	3	1	3	9

Химическое потребление кислорода (ХПК) определяется содержанием в растворах окисляемых веществ, в том числе органических. ХПК используют как характеристику качества воды. Например, в технической воде ХПК должно быть не более  $1 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$ . ХПК (в  $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ) – это масса  $\text{O}_2$  (в мг), которая присоединяет такое же число электронов, что и сильный окислитель, действующий на 1 л анализируемого раствора. Ниже приведен пример методики определения ХПК.

\*\*\*\*\*

### Методика определения ХПК

1.00 л анализируемого раствора подкислили необходимым количеством серной кислоты. Хлорид-ионы удалили из раствора, добавив раствор нитрата серебра. Затем к анализируемому раствору прибавили  $1.00 \times 10^{-1}$  л раствора перманганата калия с концентрацией  $5.00 \times 10^{-3}$  моль $\cdot\text{л}^{-1}$ . Смесь нагрели в течение 30 мин. Затем к ней добавили  $1.00 \times 10^{-1}$  л стандартного раствора оксалата натрия ( $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ) с концентрацией  $1.25 \times 10^{-2}$  моль $\cdot\text{л}^{-1}$ . Смесь тщательно перемешали. Оставшиеся в избытке оксалат-ионы оттитровали раствором перманганата калия с концентрацией  $5.00 \times 10^{-3}$  моль $\cdot\text{л}^{-1}$ ; при этом израсходовали  $3.00 \times 10^{-2}$  л раствора титранта.

\*\*\*\*\*

- a) Запишите уравнение описанной в методике окислительно-восстановительной реакции между перманганатом калия и оксалатом натрия.
- b) Рассчитайте массу  $\text{O}_2$  (в мг), которая окисляет такое же число молей окисляемых веществ, что и  $1.00 \times 10^{-3}$  л раствора перманганата калия с концентрацией  $5.00 \times 10^{-3}$  моль $\cdot\text{л}^{-1}$ .
- c) Из приведенных ниже утверждений выберите одно, правильно объясняющее необходимость удаления хлорид-ионов из анализируемого раствора. В листе ответов запишите соответствующую букву.
- [A] Часть хлорид-ионов реагирует с перманганатом калия, что приводит к ошибке в значении ХПК.
- [B] Часть хлорид-ионов реагирует с оксалатом натрия, что приводит к ошибке в значении ХПК.
- [C] Часть хлорид-ионов реагирует с органическими веществами, содержащимися в анализируемом растворе, что приводит к ошибке в значении ХПК.
- [D] В ходе титрования раствор становится окрашенным, что приводит к ошибке в значении ХПК.
- d) Рассчитайте ХПК (в  $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ) раствора, анализ которого описан в приведенной выше «Методике определения ХПК».



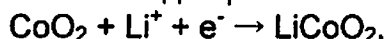
## Задача 4

6 баллов

4a	4b	4c	4d	Очки
2	3	2	1	8

Литий-ионные аккумуляторы были разработаны в Японии.

Стандартная электродвижущая сила литий-ионного гальванического элемента равна 3.70 В. Считайте, что на катоде протекает полуреакция:



а на аноде – полуреакция:



- a) Запишите суммарное уравнение реакции, протекающей в литий-ионном гальваническом элементе и рассчитайте стандартную энергию Гиббса этой реакции [в кДж моль<sup>-1</sup>].
- b) Для изготовления электродов в литий-ионных аккумуляторах используют LiCoO<sub>2</sub> и графит (C). Найдите массы анода в полностью заряженном и в полностью разряженном литий-ионном гальваническом элементе, изготовленном из 10.00 г LiCoO<sub>2</sub> и 10.00 г графита.
- c) Рассчитайте максимальную энергию, которую можно получить от литий-ионного аккумулятора, в расчете на единицу его массы [в кДж кг<sup>-1</sup>]. Примите, что вещества, из которых изготовлены катод и анод, взяты в стехиометрическом соотношении. Суммарная масса электродов составляет 50.0% от общей массы аккумулятора. Для сравнения, аналогичная величина у свинцового кислотного аккумулятора, используемого в автомобилях, составляет примерно 200 кДж кг<sup>-1</sup>.
- d) Из-за того, что в литий-ионных гальванических элементах водные растворы не могут быть использованы в качестве электролита, в них используют электролит на основе органических растворителей. В листе ответов запишите формулу газа, образующегося при попадании воды в электролит литий-ионного гальванического элемента.

## Задача 5

## 7 баллов

5a-1	5a-2	5b	5c	5d	5e	5f	Очки
1	1	2	2	3	4	5	18

Когда атом  $X$  поглощает фотон, энергия которого превышает энергию ионизации этого атома, он испускает электрон (его называют фотоэлектроном) и превращается в положительный ион  $X^+$ . В этом процессе энергия сохраняется, что показано на рис. 1, а именно

$$\begin{aligned} & \text{Энергия фотона } (h\nu) = \\ & = \text{энергия ионизации (IE) атома } X + \text{кинетическая энергия фотоэлектрона} \end{aligned}$$

Аналогичный процесс может происходить в молекулах. Например, молекула  $H_2$ , поглощая фотон высокой энергии, испускает фотоэлектрон и превращается в молекулярный ион  $H_2^+$ , который может находиться в различных колебательных состояниях. Зависимость числа фотоэлектронов от их кинетической энергии называют фотоэлектронным спектром. На рис. 2 изображен фотоэлектронный спектр  $H_2$ . Он был получен при облучении молекул  $H_2$ , находящихся в основном колебательном состоянии, фотонами с энергией 21.2 эВ. Электрон-вольт – единица энергии: 1.0 эВ равен  $1.6 \times 10^{-19}$  Дж. Других пиков кроме показанных на рисунке, в спектре нет.

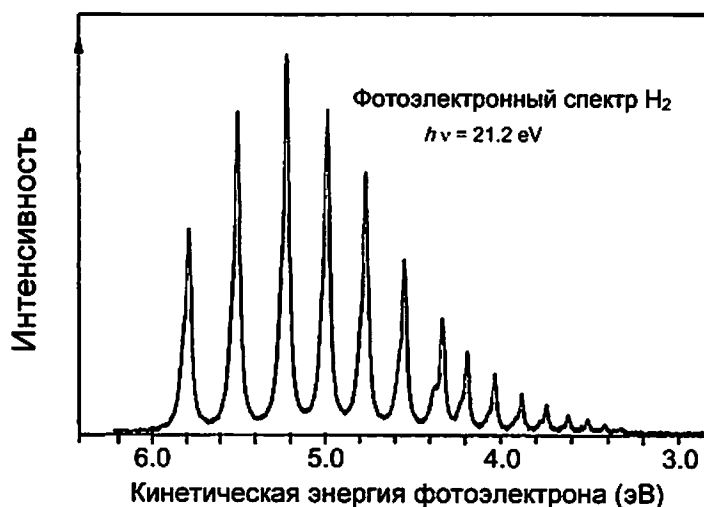
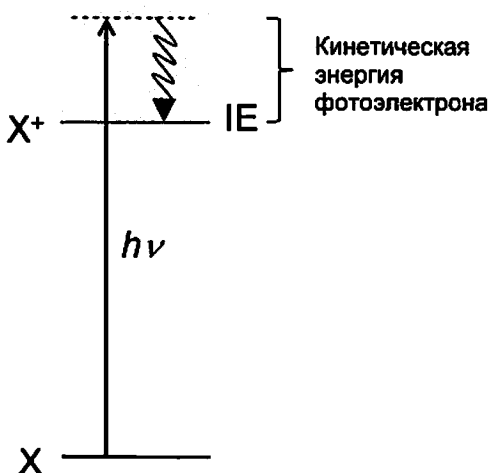
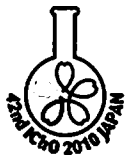


Рисунок 1. Энергетическая диаграмма процесса ионизации.

Рисунок 2. Фотоэлектронный спектр  $H_2$ . Энергия ионизирующего фотона равна 21.2 эВ.



a-1) Найдите энергию  $\Delta E_{A1}$  (в эВ, с точностью до десятых) перехода между молекулой  $H_2$  ( $v = 0$ ) и ионом  $H_2^+$  ( $v_{\text{ион}} = 0$ ).  $v$  и  $v_{\text{ион}}$  обозначают колебательные квантовые числа  $H_2$  и  $H_2^+$  соответственно.

a-2) Найдите энергию  $\Delta E_{A2}$  (в эВ, с точностью до десятых) перехода между  $H_2^+$  ( $v_{\text{ион}} = 0$ ) и  $H_2^+$  ( $v_{\text{ион}} = 3$ ).

b) Уровни энергии электрона  $E_n^H$  в атоме водорода описываются выражением

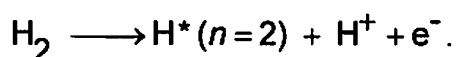
$$E_n^H = -\frac{Ry}{n^2} \quad (n = 1, 2, 3 \dots)$$

где  $n$  – главное квантовое число,  $Ry$  – константа, имеющая размерность энергии. Энергия перехода с уровня  $n = 1$  на уровень  $n = 2$  в атоме водорода равна 10.2 эВ. Рассчитайте энергию ионизации  $E_B$  (в эВ, с точностью до десятых) атома водорода из основного электронного состояния.

c) В эксперименте было найдено, что минимальная энергия, необходимая для получения двух возбужденных атомов водорода  $H^*$  ( $n = 2$ ) из невозбужденной молекулы  $H_2$  ( $v = 0$ ) равна 24.9 эВ. Найдите энергию связи  $E_C$  (в эВ, с точностью до десятых) в молекуле  $H_2$ .

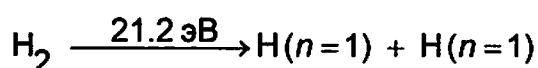
d) Рассмотрев соответствующий энергетический цикл, найдите энергию связи  $E_D$  (в эВ, с точностью до десятых) в молекулярном ионе  $H_2^+$ . (Если ранее Вы не смогли найти  $E_B$  и  $E_C$ , используйте для них значения 15.0 эВ и 5.0 эВ соответственно).

e) Рассчитайте минимально необходимую энергию  $E_E$  (в эВ, с точностью до десятых) для реакции диссоциативной ионизации:



(Если ранее вы не смогли найти  $E_B$  и  $E_C$ , используйте для них значения 15.0 эВ и 5.0 эВ соответственно).

f) При поглощении молекулой  $H_2$  фотона с энергией 21.2 эВ наряду с ионизацией происходит диссоциация и образуются два атома водорода в основном электронном состоянии:



Два атома водорода разлетаются с одинаковой скоростью  $u$  относительно исходной молекулы  $H_2$  в противоположных направлениях. Рассчитайте скорость  $u$  (в м с<sup>-1</sup>) атома водорода после диссоциации, если исходная молекула  $H_2$  находилась в покое.

(Если ранее Вы не смогли найти  $E_C$ , используйте для него значение 5.0 эВ).



## Задача 6

## 6 баллов

6a	6b	6c	6d	Очки
5	4	6	11	26

В этой задаче рассматриваются четыре изомерных органических соединения **A**, **B**, **C** и **D**. Все они имеют формулу  $C_8H_{10}O$  и содержат бензольное кольцо. Ответьте на вопросы, которые следуют за описанием опытов. Если в качестве ответа подходят различные стереоизомеры, приведите структурные формулы их всех. Учтите, что за неправильные изомеры в листе ответов Вы будете оштрафованы.

- При комнатной температуре кусочки металлического натрия были внесены в пробирки, содержащие **A**, **B** и **C**. Выделение газообразного водорода наблюдалось только в случае **C**. (Далее процедура, выделенная подчеркиванием, будет обозначаться «методика (1)»).
  - При добавлении водного раствора хлорида железа (III) к **C** и **D** не наблюдалось окрашивания в случае **C**, в то время как **D** окрасился.
  - **A** подвергся окислению при добавлении к нему водного раствора перманганата калия и нагревании реакционной смеси; после подкисления нагретой смеси из нее была выделена бензойная кислота. (Далее процедура, выделенная подчеркиванием, будет обозначаться «методика (2)»).
  - Представьте себе, что (3) любой из атомов водорода в бензольном кольце может быть заменен на атом хлора. При такой замене в случае **B** возможны четыре различных структурных изомера, содержащих один атом хлора, и только два таких изомера в случае **D**. (Далее преобразование, выделенное подчеркиванием, будет обозначаться «преобразование (3)»).
  - Каталитическое гидрирование бензольного кольца в **C** и **D** приводит к образованию насыщенного(ых) спирта(ов). Было установлено, что насыщенный(ые) спирт(ы), полученный(ые) из **C**, не содержат асимметрических атомов углерода, а полученный(ые) из **D** – содержат асимметрический(ие) атом(ы) углерода.
- a) Изобразите структурные формулы всех изомеров состава  $C_8H_{10}O$ , содержащих бензольное кольцо, для которых при обработке согласно методике (1) НЕ БУДЕТ наблюдаться выделения газообразного водорода. Учтите, что в случае жидких соединений кусочки натрия вносились непосредственно в исследуемый образец, а в случае твердых соединений – в концентрированные растворы образцов в апротонном растворителе.
- b) Изобразите структурные формулы всех изомеров состава  $C_8H_{10}O$ , содержащих бензольное кольцо, обработка которых согласно методике (2) приведет к образованию бензойной кислоты.



- c) Изобразите структурные формулы всех изомеров состава  $C_8H_{10}O$ , содержащих бензольное кольцо, для которых возможны четыре различных монохлорсодержащих структурных изомера, образующихся согласно преобразованию (3).
- d) Изобразите структурные формулы A, B, C и D. Если в качестве ответа подходят несколько изомеров, приведите структурные формулы их всех.

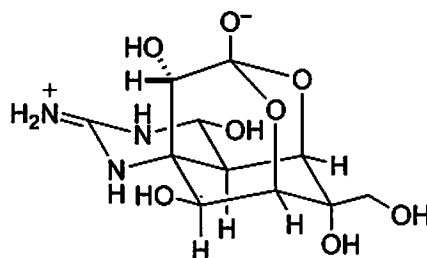


## Задача 7

## 7 баллов

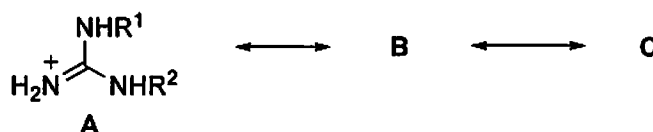
7a	7b	7c	7d	Очки
4	9	6	5	24

Рыба фугу – один из самых дорогих деликатесов в Японии. Однако во внутренностях рыбы содержится исключительно сильный яд тетродотоксин, в связи с чем употребление в пищу неправильно приготовленной рыбы может привести к смерти. Тетродотоксин (1) исследуют с начала XX века, а в 1964 году была установлена его химическая структура.



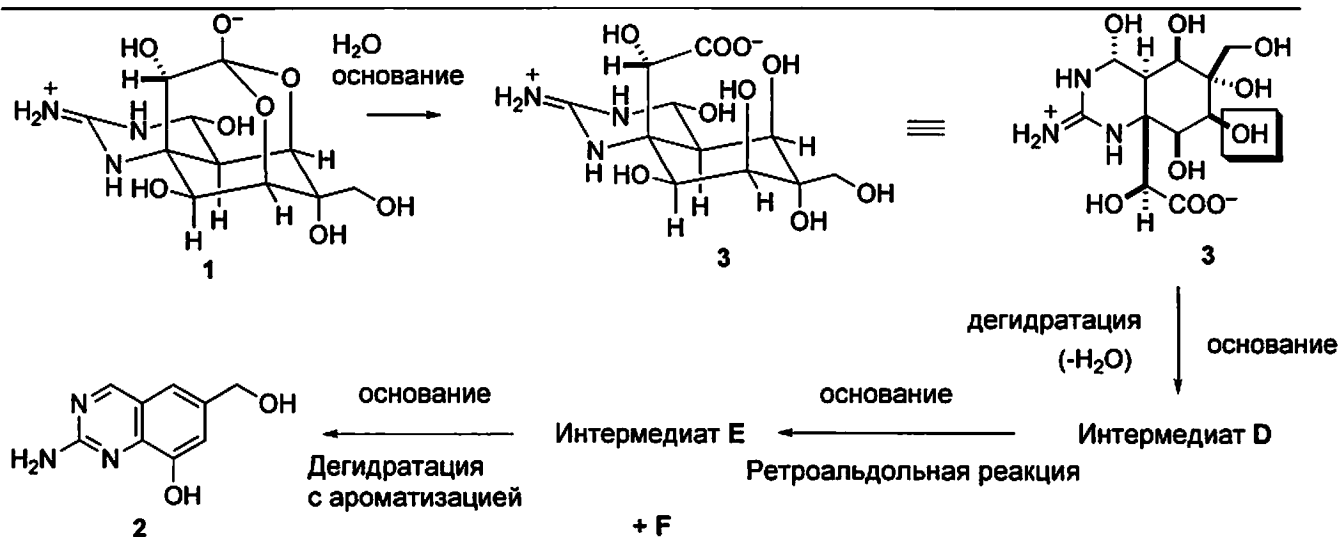
Тетродотоксин (1)

- a) Гуанидиновая группа в тетродотоксине проявляет сильные основные свойства. Ион гуанидиния, образующийся в результате протонирования гуанидиновой группы, стабилизирован из-за наличия резонансных структур. В листе ответов изобразите две резонансные структуры **B** и **C**.

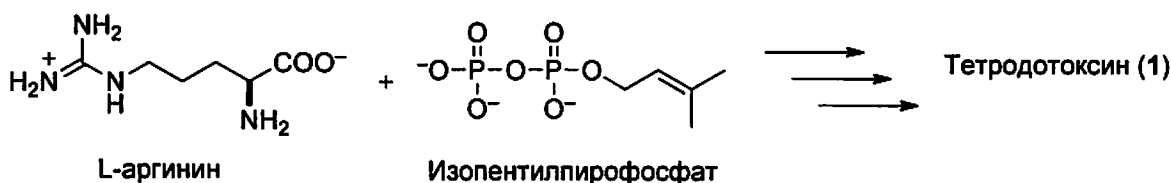


- b) Для установления структуры тетродотоксина были получены его многочисленные производные. Обработка тетродотоксина (1) этанольным раствором гидроксида калия при нагревании привела к образованию хиназолинового производного 2, что позволило пролить свет на структуру основного скелета тетродотоксина. Механизм этой реакции таков. Сначала тетродотоксин гидролизуется с образованием карбоксилата 3. Далее под действием основания удаляется гидроксильная группа, обведенная на схеме, и образуется интермедиат **D**. Последующая ретроальдольная реакция приводит к разрыву углерод-углеродной связи в **D** и образованию интермедиатов **E** и **F**. Наконец, дегидратация с ароматизацией **E** приводит к хиназолиновому производному 2. Изобразите структурные формулы **D**, **E** и **F**.

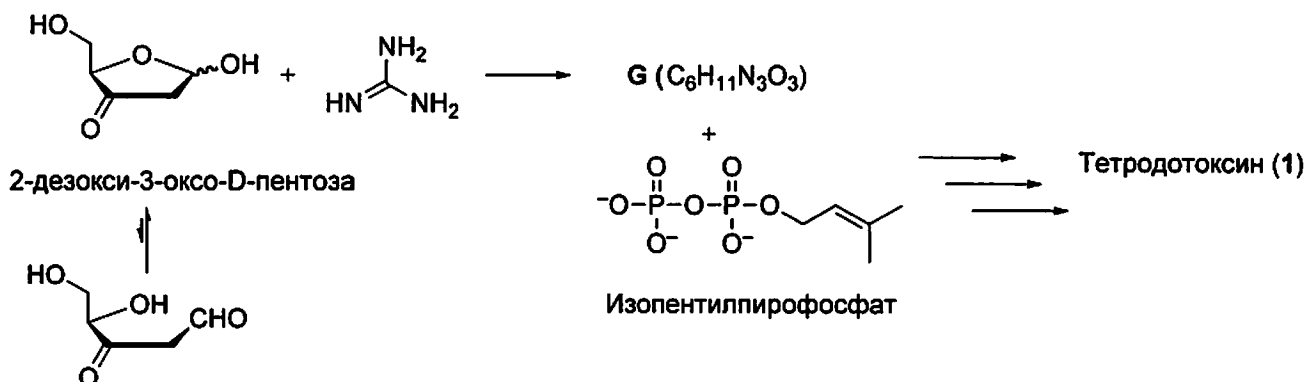




- c) Пути биосинтеза тетродотоксина до сих пор не установлены. Тем не менее, было высказано предположение, что он синтезируется в организме из L-аргинина и изопентилпирофосфата. На структуре тетродотоксина в листе ответов обведите кружочками все атомы углерода, которые изначально принадлежали молекуле L-аргинина.



- d) Недавно был предложен альтернативный путь биосинтеза тетродотоксина: конденсация между 2-дезоксиз-3-оксо-D-пентозой и гуанидином приводит к интермедиату G (молекулярная формула  $C_6H_{11}N_3O_3$ ), в котором гуанидиниевый фрагмент является частью цикла. Взаимодействие G с изопентилпирофосфатом приводит к образованию тетродотоксина в результате нескольких последовательных реакций. Изобразите структуру интермедиата G со стереохимической информацией.





## Задача 8

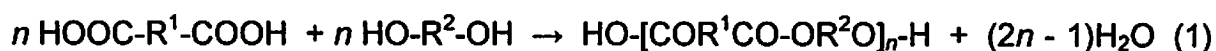
## 6 баллов

8a-1	8a-2	8a-3	8b-1	8b-2	Очки
2	4	3	4	7	20

Реакция этерификации, в которой участвуют бифункциональные молекулы, – один из видов поликонденсации. В этой реакции образуются линейные полимеры (см. уравнение (1)). Условия проведения реакции определяют *среднюю степень полимеризации X*.

УЧТИТЕ: в данном случае  $X = 2n$ .

$X$  и  $n$  – средние значения, и, следовательно, не являются целыми. Их следует записывать с некоторым числом знаков после запятой.



Значение  $X$  находят по убыли в ходе реакции количества функциональных групп (в данном случае – групп  $-\text{COOH}$  и  $-\text{OH}$ ). Определим степень превращения  $p$  как

$$p = (N_0 - N) / N_0,$$

где  $N_0$  и  $N$  – общее число функциональных групп до и после реакции соответственно. Очевидно, что  $p \leq 1$ .

Для обозначения функциональных групп в молекулах дикарбоновой кислоты (**A**) и диола (**B**) введем индексы «А» и «В» соответственно. Это позволяет рассматривать такие величины, как  $N_{A0}$ ,  $N_{B0}$ ,  $N_A$  или  $N_B$ , причем  $N_0 = N_{A0} + N_{B0}$ , а  $N = N_A + N_B$ . Если начальные количества дикарбоновой кислоты и диола отличаются (для определенности будем считать, что  $N_{A0} \leq N_{B0}$ ), средняя степень полимеризации  $X$  связана с  $p_A$  и  $r$  уравнением (2),

$$X = (1 + r) / (1 + r - 2p_A r) \quad (2)$$

где  $r = N_{A0} / N_{B0}$  ( $r \leq 1$ )

и  $p_A = (N_{A0} - N_A) / N_{A0}$ .

Если  $r = 1$ , то  $p_A$  совпадает с  $p$ , а уравнение (2) преобразуется в уравнение Карозерса.

а) Образец найлона-6,6 получили по реакции поликонденсации **равных** количеств адипиновой (гексан-1,6-диовой) кислоты и гексаметилендиамина (гексан-1,6-диамина).

а-1) Нарисуйте структурную формулу этого образца найлона-6,6, указав концевые группы.

а-2) Средняя молярная масса  $M$  образца найлона-6,6 равна  $5507.25 \text{ г}\cdot\text{моль}^{-1}$ . Рассчитайте (с двумя знаками после запятой) среднюю степень полимеризации  $X$  этого образца.



а-3) Рассчитайте (с пятью знаками после запятой) степень превращения  $p$ , необходимую для получения образца найлона-6,6 с  $M = 5507.25$  г·моль<sup>-1</sup>. Если в п. а-2) вы не смогли рассчитать  $X$ , примите ее равной 52.50.

б) Низкомолекулярный олигомер получили из смеси 36.54 г адипиновой кислоты и бутан-1,4-диола (Bdiol) массы  $W$ , г. В данном случае при  $p_{A \rightarrow 1}$  олигомер с  $X = 11.00$  содержит звенья Bdiol на обоих концах цепи.

б-1) Нарисуйте структурную формулу олигомера с  $X = 11.00$ .

б-2) Рассчитайте с одним знаком после запятой неизвестную массу  $W$  (в г).

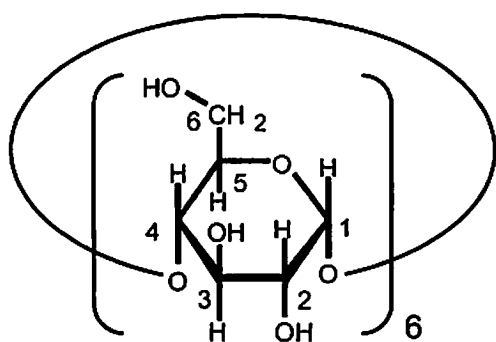


## Задача 9

7 баллов

9a	9b	9c	9d	9e	9f	Очки
4	2	8	4	8	8	34

$\alpha$ -Циклодекстрин ( $\alpha$ CyD) представляет собой циклический олигосахарид, состоящий из шести  $\alpha$ -D-глюкопиранозных остатков, связанных  $\alpha(1\rightarrow4)$  гликозидными связями. Он может быть представлен в виде тора (рис. 1).  $\alpha$ -D-глюкопиранозные остатки в  $\alpha$ CyD обычно находятся в наиболее устойчивой конформации кресла.



$\alpha$ CyD

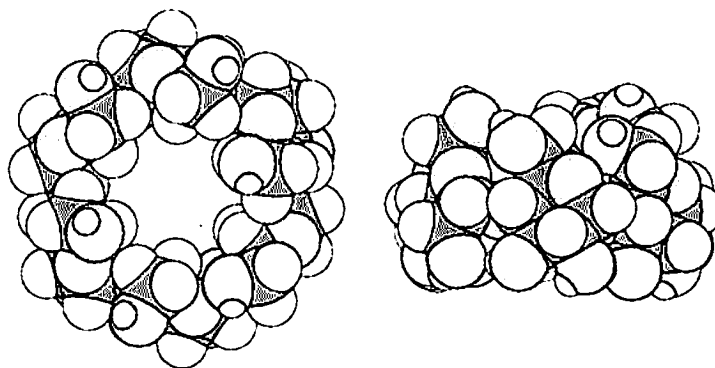
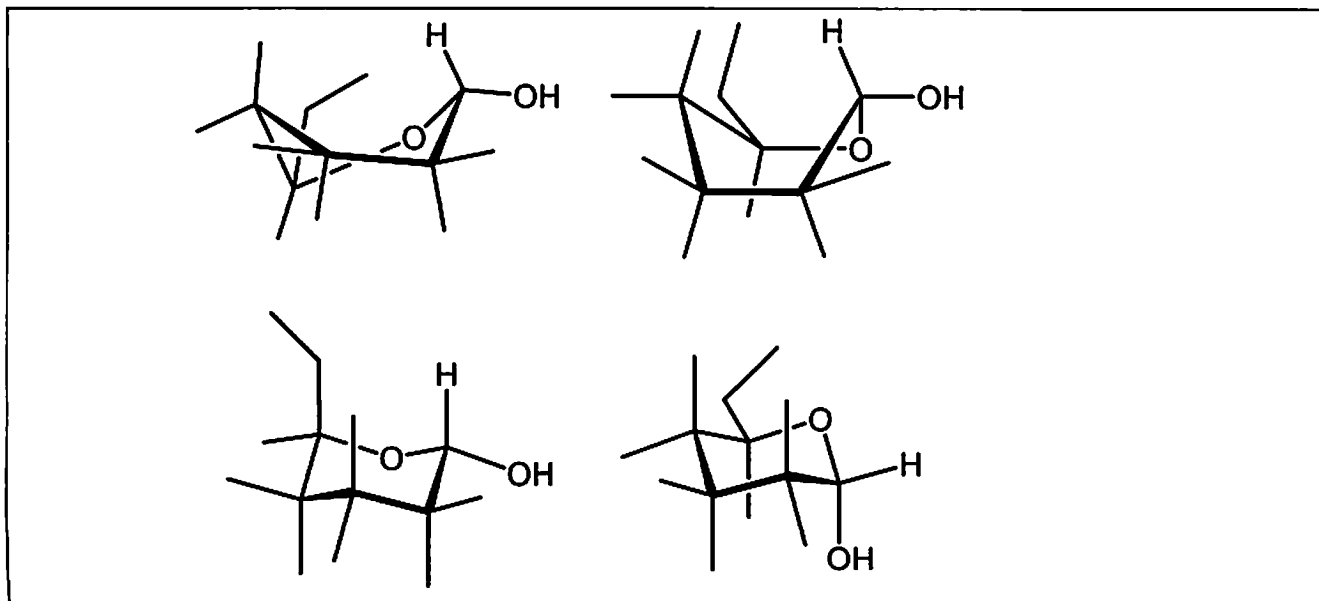
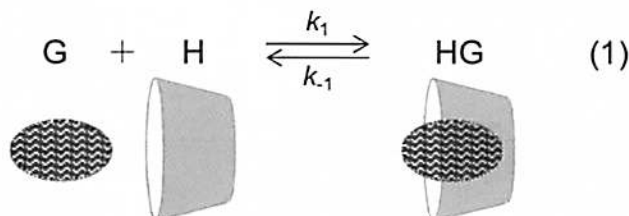


Рисунок 1. Молекулярная модель  $\alpha$ CyD.  
Слева - вид сверху, справа - вид сбоку.

- a) Определите абсолютную конфигурацию (*R* или *S*) асимметрических атомов углерода C-2 и C-5 D-глюкозы. Нарисуйте структуру линейной формы D-глюкозы со стереохимической информацией.
- b) Выберите наиболее стабильную конформацию из четырех неполных формул  $\alpha$ -D-глюкопиранозы, представленных ниже. В листах ответов обведите ее, и дорисуйте на ней четыре OH-группы и четыре атома H так, чтобы получилась правильная формула  $\alpha$ -D-глюкопиранозы.



$\alpha$ CyD в водной среде способен взаимодействовать с гидрофобными молекулами по принципу хозяин/гость (H/G), выступая в роли хозяина (H). При стехиометрии 1:1, реакция внедрения может быть описана следующим равновесием:



где  $k_1$  и  $k_{-1}$  – константы скорости прямой и обратной реакций соответственно. Реакция комплексообразования молекулы гостя и циклодекстрина приводит к изменению химического сдвига в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР. На рис. 2 показаны фрагменты спектров  $^1\text{H}$  ЯМР (сигнал атома Н-1  $\alpha$ CyD), демонстрирующие изменение химического сдвига в присутствии различных количеств иодида 1,10-бис(триметиламмоний)декана (BTAD). Дублет при 5.06 м.д. – сигнал Н-1 свободного  $\alpha$ CyD, в то время как дублет при 5.14 м.д. – сигнал Н-1 комплекса  $\alpha$ CyD с BTAD. (Учтите, что спектры на рис. 2 получены для систем в равновесном состоянии.)

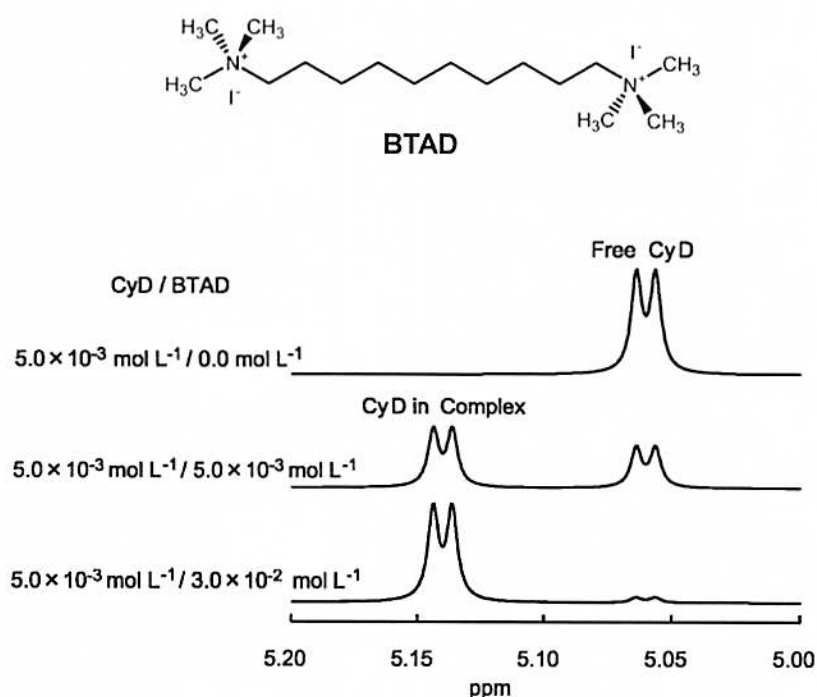


Рисунок 2. Фрагменты спектров  $^1\text{H}$  ЯМР (сигналы Н-1  $\alpha$ CyD) растворов, содержащих  $5.0 \times 10^{-3}$  моль  $\text{л}^{-1}$   $\alpha$ CyD и от 0 до  $3.0 \times 10^{-2}$  моль  $\text{л}^{-1}$  BTAD. «Free CyD» – свободный CyD, «CyD in complex» – CyD в комплексе, « $\text{mol L}^{-1}$ » – моль  $\text{л}^{-1}$ , ppm – м.д.

- с) В спектре раствора с соотношением  $\alpha$ CyD / BTAD, равным  $5.0 \times 10^{-3}$  моль  $\text{л}^{-1}$  /  $5.0 \times 10^{-3}$  моль  $\text{л}^{-1}$ , относительные площади дублетов 5.06 и 5.14 м.д. составляют соответственно 0.41 и 0.59. Рассчитайте с точностью до двух значащих цифр концентрационную константу равновесия  $K$  реакции комплексообразования  $\alpha$ CyD и BTAD.

Комплексообразование  $\alpha$ CyD с бромидом гексатриметиламмония (НТАВ) в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР проявляется совершенно не так, как в случае комплексообразования  $\alpha$ CyD / BTAD. На рис. 3 показаны фрагменты спектров  $^1\text{H}$  ЯМР (сигнал атома Н-6 НТАВ) в растворах  $\alpha$ CyD / НТАВ. В спектрах наблюдается один сигнал (но не два) – триплет. Положение сигнала раствора находится между положением сигнала свободного НТАВ и положением сигнала комплекса  $\alpha$ CyD / НТАВ. Положение сигнала раствора сдвигается пропорционально мольной доле комплекса в растворе. Сигналы Н-6 свободного НТАВ и комплекса НТАВ с  $\alpha$ CyD представляют собой триплеты при 0.740 м.д. и 0.860 м.д. соответственно.

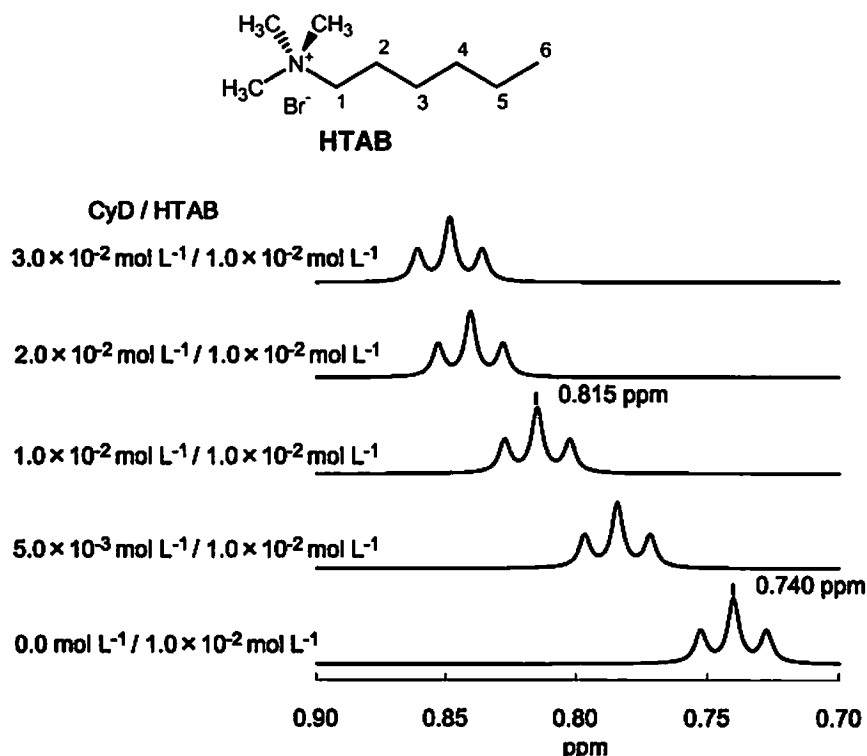


Рисунок 3. Фрагменты спектров  $^1\text{H}$  ЯМР (сигнал Н-6 в НТАВ) в растворах, содержащих  $1.0 \times 10^{-2}$  моль л $^{-1}$  НТАВ и от 0 до  $3.0 \times 10^{-2}$  моль л $^{-1}$   $\alpha$ CyD. «mol L $^{-1}$ » - моль л $^{-1}$ , ppm – м.д.

- d) Сигнал в растворах  $\alpha$ CyD / НТАВ – это триплет, положение которого зависит от концентрации  $\alpha$ CyD. Выберите объяснение(ия) такого поведения.

**Подсказка:** Если молекула гостя быстро и многократно входит и выходит из полости  $\alpha$ CyD, то наблюдается только один сигнал молекулы гостя. В этом случае химический сдвиг сигнала раствора рассчитывается как усредненное значение химических сдвигов сигналов комплекса и свободного гостя с учетом их содержания.

- $k_1$  для  $\alpha$ CyD / НТАВ  $>$   $k_1$  для  $\alpha$ CyD / BTAD
- $k_1$  для  $\alpha$ CyD / НТАВ  $<$   $k_1$  для  $\alpha$ CyD / BTAD
- $K$  для  $\alpha$ CyD / НТАВ  $>$   $K$  для  $\alpha$ CyD / BTAD
- $K$  для  $\alpha$ CyD / НТАВ  $<$   $K$  для  $\alpha$ CyD / BTAD

- e) Сигнал раствора с концентрациями  $\alpha$ CyD  $1.0 \times 10^{-2}$  моль л $^{-1}$  и НТАВ  $1.0 \times 10^{-2}$  моль л $^{-1}$  находится при 0.815 м.д. Рассчитайте с точностью до двух



---

значащих цифр концентрационную константу равновесия  $K$  реакции комплексообразования  $\alpha\text{CuD}$  и НТАВ.

- f) Константы комплексообразования  $K$  для  $\alpha\text{CuD}$  / НТАВ при 40.0 °C и 60.0 °C равны  $3.12 \times 10^2$  и  $2.09 \times 10^2$  соответственно. Рассчитайте с точностью до двух значащих цифр  $\Delta H^\circ$  [в кДж/моль]  $\Delta S^\circ$  [в Дж/(моль К)] для этой реакции. Температурной зависимостью  $\Delta H^\circ$  и  $\Delta S^\circ$  пренебрегите.