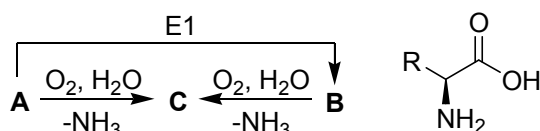


РАЗДЕЛ I. НАУКИ О ЖИВОМ И ПОЛИМЕРЫ

Задача 1

Туберкулез – социально значимое заболевание, уносящее ежегодно миллионы жизней по всему миру. Учитывая высокую устойчивость микобактерий к проводимой терапии, разработка новых лекарственных средств, направленных против возбудителя туберкулеза, становится приоритетной задачей современной фармакологии.

Препарат *D*-циclosерин (**Суc**), $C_3H_6N_2O_2$, ингибирует фермент E1, отвечающий за ключевой этап метаболизма микобактерий – получение аминокислоты **B** (40.43% C и 7.93% H по массе) из канонической аминокислоты **A** (15.72% N, 35.91% O по массе). При этом обе аминокислоты могут быть ферментативно превращены микобактериями в интермедиат **C** (54.5% O по массе).



1. Изобразите соединения **A** – **C**. Учтите, что канонические аминокислоты являются *S*-стереоизомерами и участвуют в процессе биосинтеза белков.
2. Все ферменты подразделяются на 6 классов. В листе ответов выберите класс ферментов, к которому относится E1.

Известно, что **Суc** имеет по две C–C и C–N связи, по одной C–O, C=O и N–O связи.

3. Изобразите гетероцикл, лежащий в основе циклосерина.
4. Изобразите все возможные структуры **Суc**, если известно, что атомы O в его молекуле максимально удалены друг от друга (то же касается и атомов N). Используйте допущение, что длины всех связей, кроме водородсодержащих, в **Суc** одинаковы.

Механизм действия **Суc** подразумевает его структурную схожесть с веществом **A**.

5. Изобразите структуру **Суc**, в наибольшей степени удовлетворяющей данному условию.

Наряду с соединением **B**, ключевым компонентом стенки микобактерий является аминокислотный остаток соединения **E**. **E** ($C_7H_{14}N_2O_4$) синтезируется из аминокислоты **D**, при этом **E** выступает предшественником канонической аминокислоты **F** (49.28% C по массе). Число типов неэквивалентных атомов, выявленных в **D** и **E** методом ЯМР-спектроскопии, идентично и составляет: C – 4, H – 5, N – 1.

6. Изобразите все возможные структуры **D** – **F** с учетом стереохимии.

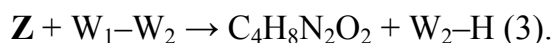
Клеточная стенка микобактерий состоит из пептидогликана – гетерополимера, в котором полисахариды сшиты короткими пептидными цепочками.

7. Из аминокислот **D** – **F** выберите те, которые позволяют формировать сшивки между различными олигопептидными фрагментами, тем самым задавая сложную пространственную структуру клеточной стенки микобактерий.

Другим препаратом для лечения туберкулеза является производное изоникотиновой кислоты – соединение **X**, $C_6H_7N_3O$.



X высоко эффективное лекарственное средство, однако оно довольно токсично. Метаболизм **X** с участием метаболита W_1-W_2 в организме человека может быть представлен следующими последовательными уравнениями реакций:

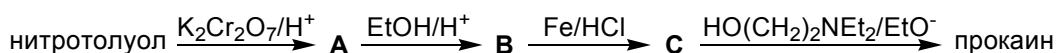


8. Установите структурные формулы соединений **X** – **Z**, если известно, что соединение $C_4H_8N_2O_2$ содержит идентичные атомы N.

Задача 2

При ряде медицинских процедур необходимо подавлять болевые ощущения. Одной из используемых для этого групп лекарственных средств являются местные анестетики – вещества, временно подавляющие возбудимость нервных окончаний в месте введения за счет обратимой блокады Na^+ -каналов. Современные анестетики имеют в структуре ароматическое кольцо и аминокфрагмент, разделенные промежуточной цепью, включающей амидную либо сложноэфирную связь.

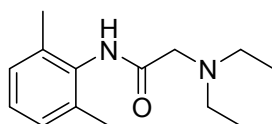
Анестетик прокаин может быть получен из нитротолуола, имеющего минимальное число сигналов в ПМР-спектре, по следующей схеме:



1. Изобразите структуры изомерных нитротолуолов, указав тот из них, который используется в синтезе прокаина.

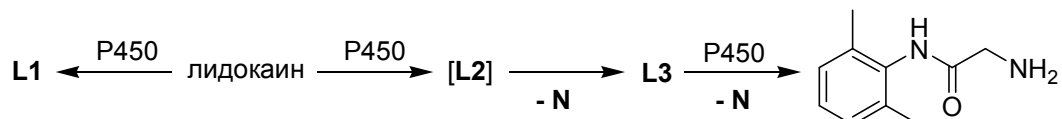
2. Приведите структурные формулы соединений **A** – **C** и прокаина.

Другим распространенным местным анестетиком является лидокаин.



3. Одностадийный метаболизм обоих анестетиков катализируется ферментами, принадлежащими к одному классу. Укажите класс этих ферментов и приведите структуру(ы) продукта(-ов) метаболизма лидокаина, если известно, что из прокаина образуется метаболит $C_7H_7NO_2$, ответственный за развитие аллергии на препарат.

Для лидокаина более характерен протекающий в печени окислительный метаболизм с участием цитохрома P450, включающий однотипные реакции.

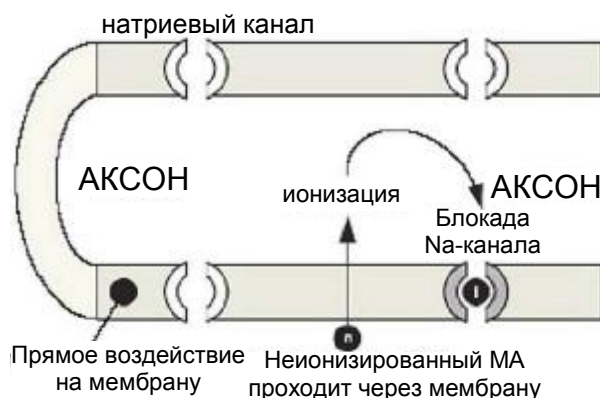


4. Изобразите структуры метаболитов лидокаина, если **N** – низкомолекулярный продукт, а интермедиат **L2** изомерен **L1** (67.16% C, 12.78% O по массе), в ПМР-спектре которого число и мультиплетность сигналов такая же, как в спектре лидокаина, а их химические сдвиги практически не отличаются.

5. Зависимость содержания препарата в организме от времени после введения называют фармакокинетическим профилем. В листе ответов укажите профили лидокаина и прокаина, обосновав выбор.

6. Местные анестетики являются слабыми основаниями ($pK_a = 7.8$ для лидокаина и 8.9 для прокаина). Рассчитайте доли их нейтральной и ионизированной форм в плазме крови (рН 7.4).

Действие анестетика на Na^+ -канал: молекула препарата может проникать через липидную мембрану внутрь нервной клетки только в нейтральной форме, где она может связываться с рецептором канала только в ионной форме.

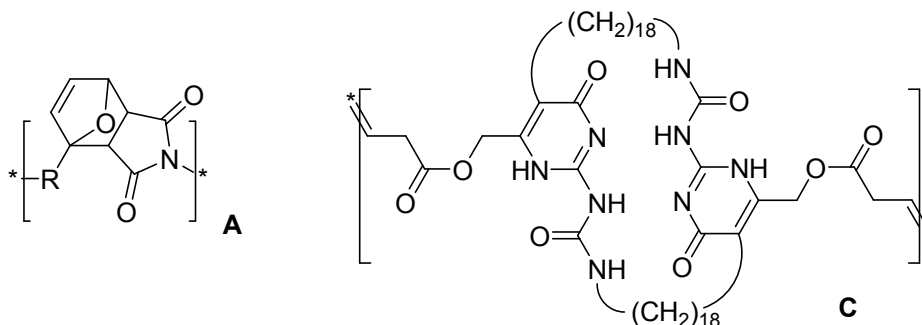


7. Принимая, что как диффузию, так и действие на рецептор можно описать кинетикой первого порядка, а также, что водородный показатель внутри и вне нервной клетки одинаков, выведите формулу для оценки оптимума рН действия анестетика (начальный момент времени, система далека от равновесия).

8. Выберите в листе ответов возможный способ ускорения достижения терапевтического эффекта анестетиков.

Задача 3

Интересным свойством некоторых полимерных материалов является способность к восстановлению после механических повреждений. Так, при нагревании поврежденного образца полимера **A** его основная цепь разрушается по ретро-реакции Дильса-Альдера, а при последующем охлаждении полимер восстанавливается, залечивая повреждения.



1. Приведите схему реакции, протекающей при нагревании **A** (**R** не изменяется).

Для самовосстановления без нагревания используют другой подход: к материалу добавляют подходящий мономер в стеклянных микросферах и катализатор. При разрушении образца мономер выделяется из микросфер и под действием катализатора образует прочный материал, заполняющий трещины.

Для изготовления самозалечивающихся полиэфиров используют смесь мономеров **V1** и **V2**. **V1** – диэпоксид, производное терефталевой кислоты (60.43% C, 34.50% O, 5.07% H по массе, один ПМР-сигнал от ароматических протонов, молекулярная масса менее 500 г/моль). **V2** – тиол симметричного строения (36.09% C, 29.59% O, 4.67% H, 29.65% S по массе, менее 6 SH-групп в молекуле). Самовосстановление наиболее эффективно при эквимольном соотношении эпоксидных и тиольных групп в материале.

2. Приведите по одной возможной структуре **V1** и **V2**, а также продукта их взаимодействия (катализатор – амин).

3. Напишите уравнение реакции синтеза **V2** из предшественников.

4. Сколько содержится (в моль/г) эпоксидных групп в **V1** и тиольных групп в **V2**? Рассчитайте оптимальное соотношение **V1** : **V2** по массе.

5. В полиэфир были введены **V1** (3.0% по массе) и **V2** в стехиометрическом соотношении. Считая, что прочность материала пропорциональна объемной доле полимера, оцените снижение прочности полиэфира из-за добавки низкомолекулярных компонентов (плотности **V1** и **V2** равны 1.25 г/см³, полиэфира – 1.1 г/см³).

В полимере С обратимо разрывающиеся и образующиеся водородные связи способны поглощать энергию, предотвращая необратимые повреждения материала. При этом полиметиленовые цепи обеспечивают необходимую взаимную ориентацию фрагментов, препятствуя частичной потере прочности при таких реорганизациях.

6. Каково максимальное количество водородных связей, образующихся в С в расчете на мономерное звено? Сколько из них обеспечивают прочность материала?

7. Сколько энергии способен поглотить за счет обратимого разрыва водородных связей 1 см³ материала из С (плотность 0.9 г/см³, энергия водородной связи 20 кДж/моль)? С какой максимальной высоты можно уронить на этот образец плиту массой 1 кг, чтобы избежать необратимого повреждения полимера (считайте, что за время удара энергия успевает распределиться по всему объему образца)?

РАЗДЕЛ II. ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Управление процессами испарения и конденсации жидкости открывает возможность синтеза, очистки и хранения веществ. Давление насыщенного пара p при температуре T связаны с нормальной температурой кипения T_0 при давлении $p_0 = 1 \text{ атм.} = 101325 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст.}$ по формуле:

$$\ln \frac{p}{p_0} = -\frac{\Delta H_{\text{исп}}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right),$$

где $R = 8.31 \text{ Дж/моль}\cdot\text{К}$; T и T_0 выражены в кельвинах [K].

1. Определите, сколько Па составляет 1 мм рт. ст.

Рассмотрим некоторые следствия зависимости давления насыщенного пара от температуры.

2. Во избежание реакций термоллиза (при перегонке веществ) температуры кипения при нормальном давлении должны лежать в пределах 50–100°C. При более высоких температурах кипения перегонку рекомендуют проводить в вакууме.

а) Оцените давление, создаваемое водоструйным насосом при 17°C, если оно равно давлению насыщенного пара воды при этой температуре.

б) Предположим, что давление в системе после подключения водоструйного насоса уменьшилось в 10 раз ($p = 0.1p_0$): на сколько градусов уменьшится температура кипения ДМСО (температура кипения 189°C при 1 атм).

в) Уже при 150°C из ДМСО начинают образовываться два вещества в мольном отношении 1:1. Одно из веществ содержит на атом больше, а другое – на атом меньше чем ДМСО. Составьте уравнение этой реакции.

Одной из перспективных технологий является создание сорбционных холодильников. Камера холодильника охлаждается в процессе непрерывного испарения воды, обеспечиваемого присутствием водопоглотителя.

3. Пусть в качестве поглотителя используется безводный CaCl_2 .

а) Составьте уравнения первых трех реакций, являющихся стадиями процесса поглощения воды осушителем; предложите способ его регенерации.

б) Приведите примеры еще двух веществ, пригодных в качестве осушителей.

4. Оцените сколько времени может храниться кумыс при температуре работы холодильника $t = 1^\circ\text{C}$, полагая, что скорость деградации подчиняется уравнению

Вант-Гоффа с параметром $\gamma = 2$. На упаковке указано, что при $t = 8^\circ\text{C}$ срок годности составляет 60 часов.

5. Для осуществления реакций в водной среде при высоких температурах используют герметичные стальные контейнеры (бомбы), способные выдерживать давления до 100 атм. Эквивалентом такого устройства на любой кухне выступает скороварка, с рабочей температурой 112°C .

а) Определите давление пара в скороварке.

Манты по-казахски отваривают над кипящей водой 30 мин.

б) При температуре 104°C для того, чтобы приготовить манты требуется 20 мин. Определите показатель уравнения Вант-Гоффа γ по этим данным.

Справочная информация:

ДМСО (диметилсульфоксид)

$\Delta H_{\text{исп}}(\text{H}_2\text{O}) = 44.01$ кДж/моль;

$\Delta H_{\text{исп}}(\text{ДМСО}) = 57.28$ кДж/моль.



Уравнение Вант-Гоффа имеет вид: $\frac{v_1}{v_2} = \gamma^{\frac{t_1 - t_2}{10}}$, где v_1 и v_2 – скорости реакции при температурах t_1 и t_2 , соответственно.

Задача 2

Для реакций замещения в квадратных комплексах Au, Pd и Pt, Basolo F. и Badley W. предложили бимолекулярный механизм, идущий по двум потокам, для которых $k_{\text{эсп}} = k_{\text{H}_2\text{O}} + k_{\text{X}}\text{-C}_{\text{X}}\text{-}$. В случае реакции



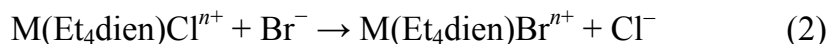
получены данные (dien – ди(β-аминоэтил)амин; M = Au, Pd, Pt):

$\text{C}(\text{Br}^-)$, моль/л	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$8 \cdot 10^{-2}$
k_{Au}	3.5	8.0	12.5
$k_{\text{Pd}} \cdot 10^3$	1.0	1.0	1.0
$k_{\text{Pt}} \cdot 10^4$	1.8	3.3	4.8

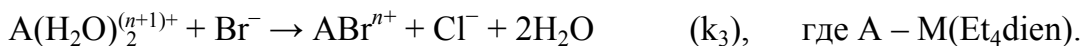
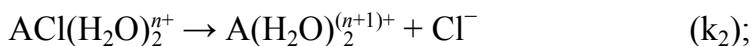
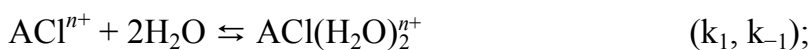
1. Вычислите $k_{\text{H}_2\text{O}}$ и k_{Br^-} для Au, Pd, Pt.

2. Вычислите вклад (α , %) $k_{\text{H}_2\text{O}}$ в $k_{\text{эсп}}$ и изобразите график $\alpha = f(\text{C}_{\text{Br}^-})$.

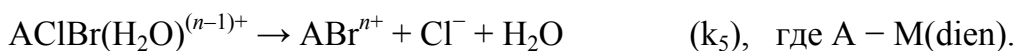
3. С учетом псевдопорядка по H_2O выведите кинетическое уравнение реакции



(Et_4dien – бис(β -диэтиламиноэтил)амин), если $k_{\text{эксп}} = k_{\text{H}_2\text{O}}$, а механизм:



4. Выведите кинетическое уравнение реакции (1), если её механизм включает два потока: первый как у реакции (2), а второй:

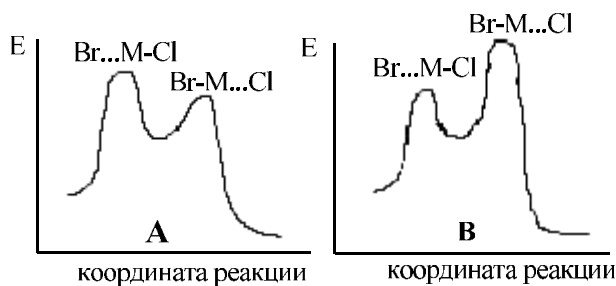


Укажите причину отсутствия второго потока у реакции (2).

5. Расположите металлы по мере роста α . Объясните порядок расположения, если потенциалы ионизации (эВ): 9.23 (Au), 8.34 (Pd), 8.90 (Pt).

6. Укажите причину более высокой скорости у Au по сравнению с Pt, если для переходного состояния: $\Delta H_{\text{Pt}}^\ddagger = 58$, $\Delta H_{\text{Au}}^\ddagger = 55$ кДж/моль; $\Delta S_{\text{Pt}}^\ddagger = -96$, $\Delta S_{\text{Au}}^\ddagger = -17$ Дж/моль·К. Вычислите ΔG^\ddagger при 298К.

7. Среди приведенных для второго потока энергетических диаграмм Au и Pt выберите ту, которая относится к Au



Задача 3

Тип химической связи во многом определяется природой взаимодействующих атомов. Если их электроотрицательности сильно разнятся, то образуется преимущественно ионная связь. Так, при высоких температурах в парах галогенидов щелочных металлов присутствуют «ионные молекулы» M^+X^- . Энергию образования подобной частицы можно выразить через энергию ионизации одного из атомов, сродство к электрону другого и энергию притяжения ионов.

атом	Na	K	F	Cl
энергия ионизации (IE), эВ	5.14	4.34	17.4	13.0
сродство к электрону (EA), эВ	0.54	0.47	3.45	3.61

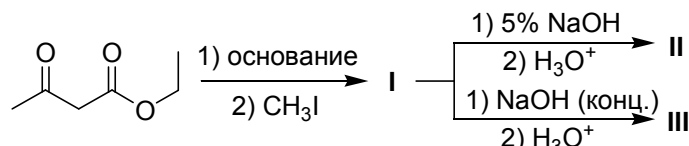
Для справки: $1 \text{ эВ} = 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$; энергия кулоновского взаимодействия двух ионов равна $E_k = kz_1z_2/r_{12}$, где $k = 2.30 \cdot 10^{-28} \text{ Дж}\cdot\text{м}$, z_i – зарядовое число иона, r_{12} – расстояние между ионами; $\mathcal{E} + IE = \mathcal{E}^+ + e^-$; $\mathcal{E} + e^- = \mathcal{E}^- + EA$.

1. В листе ответов укажите качественный вид зависимости энергии молекулы M^+X^- от расстояния между ионами и отметьте один или несколько факторов, определяющих такую зависимость.
2. Используя приведенные данные, рассчитайте для четырех галогенидов щелочных металлов максимальное межъядерное расстояние M^+X^- , при котором образование молекул из атомов энергетически выгодно.
3. Наблюдаемая длина связи в газообразном NaCl составляет 251 пм. Чему равна энергия (кДж/моль) образования этих молекул из атомов?
4. При образовании кристаллического NaCl из атомов выделяется 626 кДж/моль энергии. Объясните разницу с предыдущим пунктом.
5. Рассмотрим изолированную «ионную молекулу» $CaCl_2$. Рассчитайте энергию ее диссоциации на атомы, если энергия притяжения иона Ca^{2+} к иону Cl^- на равновесном расстоянии равна -9.79 эВ . Для справки: $IE_1(Ca) = 6.15 \text{ эВ}$, $IE_2(Ca) = 11.92 \text{ эВ}$.
6. При некоторых условиях возможно существование галогенидов необычного состава. Так, энергия кристаллической решетки соединения CaF равна 820 кДж/моль. Проведите расчеты и сделайте вывод о его устойчивости относительно CaF_2 , если при образовании кристаллического CaF_2 из простых веществ выделяется 1221 кДж/моль энергии, а при образовании $Ca_{(г)}$ и $F_{(г)}$ затрачивается 178 и 79 кДж/моль соответственно.

РАЗДЕЛ III. ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Ацетоуксусный эфир (ЕАА) используется в практике органического синтеза почти 150 лет, преимущественно для получения соединений типа II и III согласно реакциям, приведенным ниже на примере иодометана.

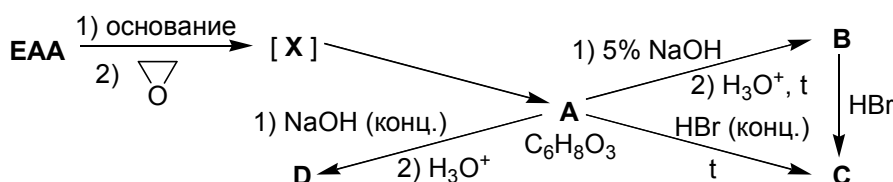


1. В таблице приведены значения pK_a для ЕАА и ряда кислот НХ, сопряженных основаниям NaX. Учитывая эти значения, выберите основания NaX для превращения ЕАА в II или III.

Вещество	ЕАА	CH ₃ COOH	PhOH	C ₂ H ₅ OH	H ₂
pK_a	10.7	4.8	10.0	15.9	36

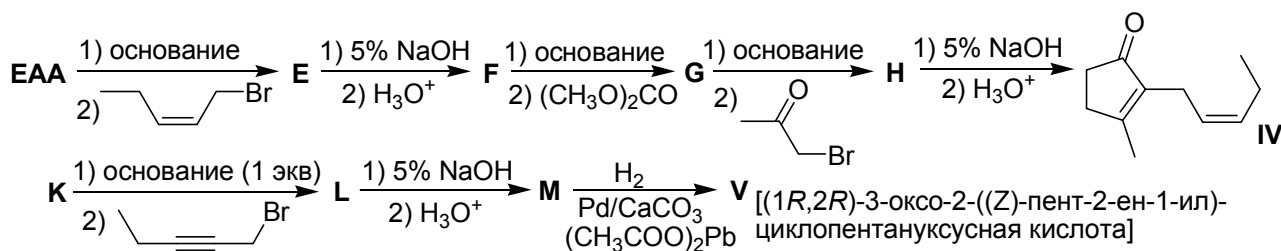
2. Напишите структурные формулы I – III, учитывая данные ЯМР ¹H для II и III.
 II – 1.05 м.д. (3H, триплет), 2.14 м.д. (3H, синглет), 2.47 м.д. (2H, квадруплет);
 III – 1.04 м.д. (3H, триплет), 2.38 м.д. (2H, квадруплет), 11 м.д. (1H, уш. синглет).

Возможность использования разнообразных электрофилов определяет многообразие соединений типа I, II и III. Например, следующая схема описывает превращения, которые начинаются с реакции ЕАА с окисью этилена:



3. Напишите структурные формулы соединений A – D и X, если известно, что спектр ЯМР ¹H соединения C содержит следующие сигналы: 2.08 м.д. (3H, синглет), 2.11 м.д. (2H, мультиплет), 2.50 м.д. (2H, триплет), 3.35 м.д. (2H, триплет).

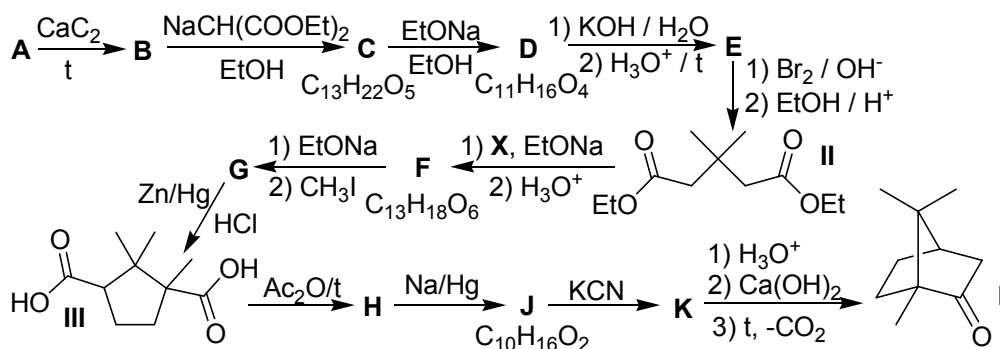
Алкилирование ЕАА и его аналогов – основа синтеза таких важных продуктов как *цис*-жасмон (IV) (компонент дорогих парфюмерных композиций), жасминовая кислота (V, стимулятор роста растений) и других:



4. Напишите структурные формулы **V**, **E – M** с учетом стерео- и геометрической изомерии (там, где ее можно однозначно определить).

Задача 2

Камфора (**I**, $C_{10}H_{16}O$) известна на Востоке с древних времен, где использовалась в кулинарии, медицине и религиозных церемониях. Она содержится в древесине и листьях камфорного лавра *Cinnamomum camphora* (откуда выделяется в виде (+)-энантиомера), в эфирных маслах шалфея и некоторых видах полыни (в виде (-)-энантиомера). Первый синтез камфоры был осуществлен еще в начале XX века Комппа и Бредтом по приведенной схеме:



1. Установите структурные формулы соединений **A – K**, **X** если известно, что **A** содержит 62.07% C, 10.34% H и O; **B** имеет такое же количество атомов O, что и **A**, а количество атомов углерода вдвое больше. Соединения **D** и **E** циклические. **X** имеет молекулярную формулу $C_6H_{10}O_4$, в его спектре ЯМР 1H присутствуют только два сигнала (триплет и квадруплет с относительной интенсивностью 3:2), а спектр ЯМР ^{13}C показывает наличие в молекуле трех типов атомов углерода.

2. Камфора, полученная этим методом, образуется в виде рацемической смеси. Укажите, на какой стадии синтеза требуется использовать оптически активный реагент (катализатор), чтобы получить оптически активную камфору.

3. Молекула камфоры содержит циклогексановый фрагмент. В виде какой конформации (кресло, полукресло, твист, ванна) он находится в молекуле **I**?

При восстановлении **I** с помощью $LiAlH_4$ образуется смесь борнеола (**IVa**) и изоборнеола (**IVb**) в соотношении 9:91, а при использовании $LiBH(s-Bu)_3$ **IVa** и **IVb** образуются в соотношении 2:98.

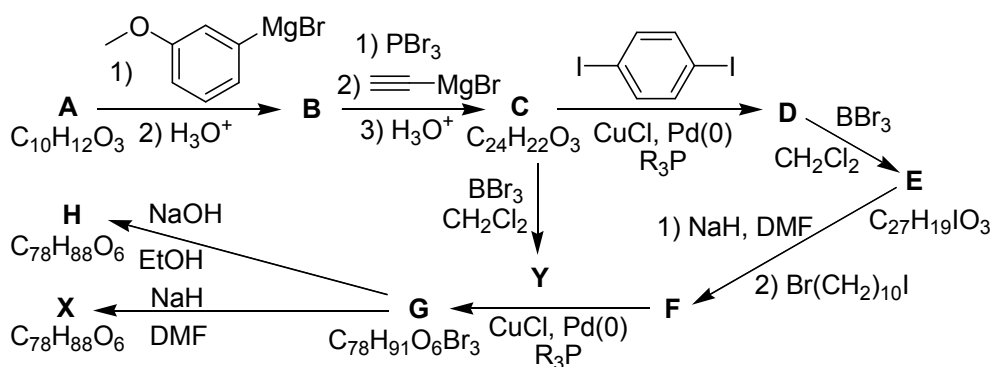
4. Напишите структурные формулы **IVa** и **IVb**.

Задача 3

Необходимость есть мать изобретения.

Древняя английская поговорка

Свойство смартфонов и игровых приставок чувствовать пространство и изменение наклона консоли связано с наличием гироскопа, реагирующего на повороты тела. Гироскоп состоит из статора (неподвижная часть) и ротора (подвижная часть). В последние годы ведутся синтезы молекулярных моторов и механизмов, в том числе гироскопов, которые позволят намного уменьшить размеры приборов. Так, немецкими химиками синтезирован молекулярный гироскоп **X** ($C_{78}H_{88}O_6$), суть действия которого аналогична действию механическому гироскопа:



ЯМР 1H спектр исходного вещества содержит синглет (3H), триплет (3H), квадруплет (2H) и группу сигналов ароматических протонов (4H). Вещества **B** – **H** и **X** имеют ось симметрии третьего порядка. Вещество **H** быстро обесцвечивает бромную воду и 1% раствор $KMnO_4$, а вещество **X** взаимодействует с этими реагентами медленно.

1. Напишите структурные формулы всех изомеров $C_{10}H_{12}O_3$, удовлетворяющих приведенным спектральным данным, которые не содержат связи O–O и имеют одинаковое расположение заместителей в бензольном кольце (не являются между собой *орто*-, *мета*-, *пара*- изомерами).
2. Расшифруйте схему синтеза молекулярного гироскопа **X**, учитывая, что кислотный гидролиз **A** является обратимым процессом.
3. Какая часть молекулы **X** служит ротором, а какая статором?

РАЗДЕЛ IV. АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Для определения хлорид-ионов по Фольгарду к подкисленной аликвоте анализируемого раствора (10.00 мл) прибавили 20.00 мл 0.0500М раствора AgNO_3 , соль железа(III) в качестве индикатора и, не отделяя осадок, оттитровали смесь 0.0500М раствором KSCN .

1. Запишите уравнения реакций образования осадка и титрования, реакцию индикатора с титрантом и рассчитайте количество хлорида в аликвоте образца, если на титрование затрачено 5.50 мл тиоцианата.

Анализируемый раствор содержит смесь: 0.030М хлорида, 0.040М бромиды и 0.050М цианида. Анализ провели несколькими способами: а) обычным титрованием по Фольгарду; б) к раствору добавили избыток KIO_3 в HNO_3 и кипятили с обратным холодильником, пока выделяющиеся пары не перестали окрашивать иодкрахмальную бумагу. Затем добавили фосфористую кислоту H_3PO_3 и повторили отгонку до полного удаления свободного галогена. После охлаждения раствора провели титрование по Фольгарду; в) к раствору добавили разбавленную кислоту и прокипятили раствор, после чего оттитровали его по Фольгарду; г) к раствору добавили избыток щелочи и 30% пероксида водорода и прокипятили, при этом ощущался запах аммиака; раствор подкислили и оттитровали по Фольгарду.

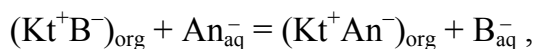
2. Концентрация каких анионов будет определена по каждой из этих методик? Запишите уравнения реакций, используемых для разделения анионов. Какие значения концентраций анионов были получены? Произведения растворимости ($K_S = [\text{Ag}^+][\text{Hal}^-]$) равны: $\text{AgCl} - 1.8 \cdot 10^{-10}$; $\text{AgBr} - 5.3 \cdot 10^{-13}$; $\text{AgCN} - 1.4 \cdot 10^{-16}$; образование растворимых комплексов серебра не учитывать.

3. В образце могут присутствовать (порознь): Ca^{2+} , Hg^{2+} , MnO_4^- , Fe^{2+} , меркаптаны RSH . Какие из этих веществ будут мешать определению хлорида по Фольгарду? Обоснуйте, записав реакцию для каждого из мешающих веществ.

4. Для получения заметного окрашивания избытка титранта с индикатором (Fe^{3+}) требуется создать равновесную концентрацию тиоцианата не ниже $1 \cdot 10^{-6}$ М. Какой объем 0.05М раствора тиоцианата потребовалось ввести после достижения точки эквивалентности при титровании, описанном в п. 1, чтобы наблюдать окрашивание индикатора? Какую погрешность это внесло в определение хлорида? Для AgSCN $K_S = 1.1 \cdot 10^{-12}$.

Задача 2

Анионообменную экстракцию применяют для извлечения и концентрирования анионов и анионных комплексов из водной в органическую фазу. Она описывается равновесием:



где Kt^+ – крупный гидрофобный катион (например, четвертичного аммониевого основания $(C_{10}H_{21})_4N^+$), B^- – противоион, An^- – экстрагируемый анион. В органической фазе свободных ионов нет.

Для определения константы экстракции 0.010М водный раствор HCl (раствор А) экстрагировали равным по объему раствором 0.050 моль/л пикрата тетрадециламмония $(C_{10}H_{21})_4N^+Pic^-$ в толуоле (пикриновая кислота – тривиальное название 2,4,6-тринитрофенола). Оптическая плотность A полученного водного раствора при длине волны 410 нм составила 0.400. Оптическая плотность связана с концентрацией соотношением $A = \epsilon cl$ (закон Бугера-Ламберта-Бэра), где ϵ – молярный коэффициент поглощения, $\epsilon_{410}(Pic) = 9.20 \cdot 10^3 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, l – толщина поглощающего слоя, равная 1.00 см.

1. На основании фотометрических данных определите концентрацию пикрат-ионов в водной фазе.
2. Рассчитайте константу экстракционного обмена пикрат-иона на хлорид-ион $K_{Pic^-}^{Cl^-}$, которая соответствует приведенному выше равновесию.

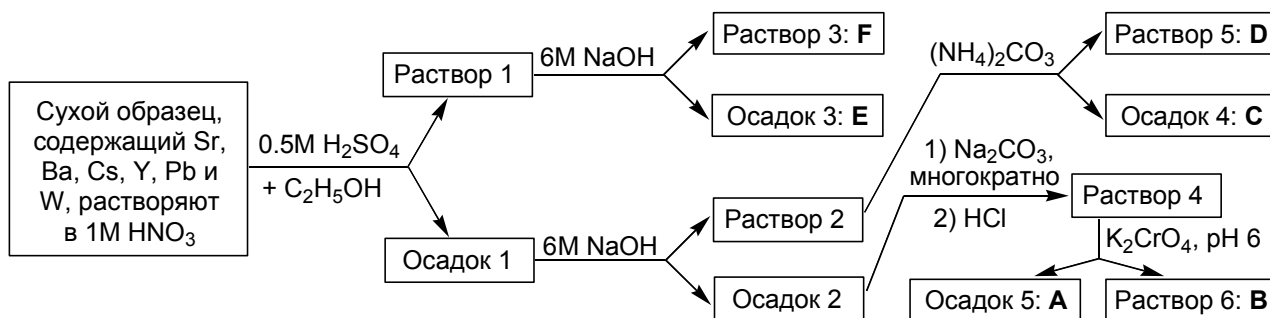
В результате аналогичной экстракции раствора В, содержащего $1.00 \cdot 10^{-4}$ моль/л $[AuCl_4]^-$ в 0.0100М HCl, оптическая плотность водной фазы составила 0.915.

3. Рассчитайте константу экстракционного обмена $K_{Pic^-}^{AuCl_4^-}$.
4. На основании определенных ранее констант обмена $K_{Pic^-}^{Cl^-}$ и $K_{Pic^-}^{AuCl_4^-}$ вычислите константу $K_{Cl^-}^{AuCl_4^-}$ обмена хлорид-иона в $(C_{10}H_{21})_4NCl$ на тетрахлораурат-ион $[AuCl_4]^-$.
5. Рассчитайте минимальный объем 0.050М толуольного раствора $(C_{10}H_{21})_4NCl$, в который можно экстрагировать 99.99% золота из 100 мл раствора В.

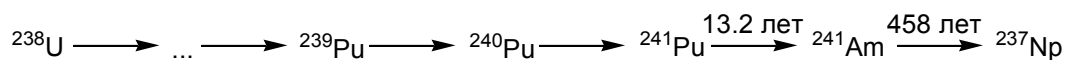
Задача 3

Топливо ядерного реактора изменяет свой состав за счет реакций деления ядра – расщепления его на два осколка с близкими массами, качественное и количественное определение которых в отработавшем ядерном топливе (ОЯТ) является важной

задачей. Ниже представлена схема разделения содержащихся в ОЯТ изотопов Sr, Ba, Cs, Y, Pb и W методом осаждения:



1. Напишите, каким элементам соответствуют А – F.
2. Напишите уравнения реакций, описанных в схеме.
3. Другой тип ядерных реакций – распад ядра. На схеме приведена цепочка распада в урановом топливе (над стрелками указан период полураспада):



Для каждого этапа цепочки, начиная с образования ^{240}Pu , укажите тип распада (α -распад, β -распад, (n, γ) реакция).

В заброшенной лаборатории на территории Чернобыльской АЭС обнаружена запаянная в вакууме ампула с биркой «PuO₂» и лабораторный журнал, последняя запись которого датирована 31 марта 1986 г.: «Из образца ОЯТ экстрагировали смесь изотопов ^{239}Pu , ^{240}Pu и ^{241}Pu , после чего спектрометрически установили общую массу Pu в экстракте ($m_1 = 3.0000$ г). Затем количественно осадил Pu(IV) купфероном (аммониевая соль N-нитрозо-N-фенилгидроксиламина), осадок отфильтровали и прокалили до образования оксида Pu(IV). Его масса m_2 составила 3.4010 г.» Чтобы определить изотопный состав, оксид плутония из ампулы был вновь взвешен 1 апреля 2011 г. Его масса m_3 составила 3.4008 г.

4. Изобразите структурную формулу купфероната плутония.
5. Определите изотопный состав (масс. %) Pu в образце в 1986 г., считая, что после экстракции в исследуемом образце не протекают реакции образования и поглощения нейтронов. В смеси изотопов, выделенной из ОЯТ, массовые проценты ^{241}Pu и ^{240}Pu (x и y , соответственно) связаны эмпирическим соотношением $x = 0.0168y^2$. Для расчета накопления промежуточного продукта ^{241}Am используйте формулу:

$$N(^{241}\text{Am}) = N_0(^{241}\text{Pu}) \frac{\lambda_{\text{Pu}}}{\lambda_{\text{Am}} - \lambda_{\text{Pu}}} \left(e^{-\lambda_{\text{Pu}} t} - e^{-\lambda_{\text{Am}} t} \right),$$
 где λ – константа радиоактивного распада, связанная с периодом полураспада соотношением: $\lambda T_{1/2} = \ln 2$.

РАЗДЕЛ V. НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1

Первым синтезированным в 1823 г. комплексом металла **Me** с лигандом NH_3 была соль **A**, перспективная для создания полупроводниковых устройств. Для получения **A** 3.90 г порошка металла **Me** нагревали в токе Cl_2 при 520°C до получения 4.79 г MeCl_n (выход 90%), который затем растворили в HCl с образованием красного раствора кислоты **B**. После нейтрализации последнего избытком 0.1M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ выпал зеленый осадок **A** и образовался раствор желтого неэлектролита **C**. При нагревании **C** до 275°C или **A** до 290°C образуется желто-зеленый неэлектролит **D**.

Вещ-во	W, масс. %		Межатомные расстояния, Å в кристалле		
	Me	N	Me-Cl	Me-N	Me-Me
A	65.0	9.33	2.33	2.00	3.24
C	65.0	9.33	2.25	2.07	3.67
D	65.0	9.33	2.32	1.98	3.68

В растворах, содержащих по m г **A**, **C** или **D** в 1000 г H_2O степень диссоциации бинарного электролита **A** $\alpha = 90\%$, а

понижение температуры кристаллизации растворов $\Delta t_{\text{C}} = \Delta t_{\text{D}}$ и $\Delta t_{\text{A}} = 0.9\Delta t_{\text{C}}$.

В 1969 г. Б. Розенберг показал, что **C**, теряя лиганды Cl^- , образует связи с N-7 двух остатков гуанина в ДНК, ингибируя рост раковых клеток.

1. Расшифруйте **Me**, MeCl_n , **A**, **B**, **C** и **D**. Учтите, что координационное число **Me** – 4, а катион в **A** и анионы в **A** и **B** имеют форму правильного многоугольника.
2. Изобразите структурные формулы **C**, **D**, катиона в **A** и анионов в **A** и **B** (метод ВС).
3. Изобразите структурную формулу комплекса, ингибирующего рост раковых клеток, используя фрагмент ДНК в листе ответа.
4. Напишите уравнения реакций (в растворе ионные).
5. Вычислив K , установите основное, из трех возможных, равновесие в растворе $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Считая равновесие единственным, выведите формулу для расчета и вычислите pH раствора (для H_2CO_3 $K_1 = 4.3 \cdot 10^{-7}$; $K_2 = 4.7 \cdot 10^{-11}$, а для $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ $K_b = 1.8 \cdot 10^{-5}$).
6. В квазиодномерной структуре твердых **A**, **C** и **D** комплексы расположены друг над другом, образуя линейную цепь атомов **Me**. Объясните причину, по которой только **A** можно использовать для создания полупроводниковых устройств.
7. Обоснуйте зеленую окраску **A** при сочетании бесцветного катиона и красного аниона, учитывая что параметр расщепления $\Delta = hc / \lambda$.

Задача 2

Для соединения металла **Y** и неметалла **X** характерно изменение окраски при нагревании (термохромизм). В боксе помещают в ступку серые металл (1.985 г) и неметалл (2.512 г), добавляют 5 мл C_2H_5OH или CCl_4 с образованием коричневой или фиолетовой суспензии. Последнюю перетирают до удаления растворителя и образования 4.497 г красного вещества **D**, которое растворяют в растворе соли калия **KX** (3.286 г в 33.00 мл H_2O). К образовавшемуся бесцветному раствору вещества **B** добавляют 4.942 г $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ в 20 мл H_2O и пропускают SO_2 до образования красного осадка **A(к)**, меняющего при $67^\circ C$ цвет на коричневый **A(кор)**. В структуре **A(к)** анионы находятся в вершинах куба, а катионы в центре четырех граней, а в **A(кор)** часть металлов катиона и аниона обмениваются местами.

1. Расшифруйте вещества и напишите уравнения реакций.
2. Оцените температуру термохромного перехода вещества **D** (красное \rightarrow желтое), если $\Delta_f H^0(D(к)) = 105.4$ кДж/моль; $S^0(D(к)) = 184.0$ Дж/моль·К;
 $\Delta_f H^0(D(ж)) = 102.7$ кДж/моль; $S^0(D(ж)) = 177.3$ Дж/моль·К.
3. В листе ответов выберите диаграмму, описывающую фрагмент строения **D(к)** и **D(ж)**, если в **D(к)** длина четырех связей **Y–X** 2.78 \AA , а в **D(ж)** – 2.62 \AA (2 связи) и 3.51 \AA (4 связи).
4. Опишите строение аниона соединений **B** и **A(к)** (метод ВС). Укажите причину термохромизма **A(к)** \rightarrow **A(кор)**.

Задача 3

Как известно, пероксид водорода – реакционноспособное соединение, которое может являться как окислителем, так и восстановителем, а также выступать в качестве лиганда в комплексных соединениях.

1. $KMnO_4$ количественно взаимодействует с подкисленным H_2SO_4 водным раствором пероксида водорода, при этом происходит обесцвечивание раствора перманганата.

Напишите уравнение вышеописанной реакции.

2. В присутствии $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ эта реакция протекает с образованием гетерополи-соединения марганца (+4) **D**, которое при охлаждении осаждается в виде оранжевых кристаллов, содержащих 3.57% Mn и 56.13% Mo по массе. При термоллизе **D**

образуется смесь двух газов, относительная плотность которой по ацетилену равна 2/3. При термоллизе изменение степеней окисления элементов не происходит.

Напишите уравнения реакций образования **D** и его термоллиза.

3. При взаимодействии $K_2Cr_2O_7$ с подкисленным H_2SO_4 водным раствором пероксида водорода появляется интенсивное синее окрашивание, обусловленное присутствием нестабильного соединения H_2CrO_6 , в 1H ЯМР спектре которого отсутствуют сигналы от одиночных протонов при 10–11 м.д. Повысить его устойчивость можно добавлением пиридина, с которым образуется аддукт $CrNC_5H_5O_5$.

Напишите уравнение реакции получения H_2CrO_6 и изобразите структурные формулы H_2CrO_6 и $CrNC_5H_5O_5$.

4. Нейтрализацией H_2CrO_6 спиртовым раствором KOH при сильном охлаждении синтезируют фиолетовую взрывчатую соль **A**, которая содержит по массе 27.6% Cr , 20.8% K , а также кислород и водород.

Определите формулу соли **A** и напишите уравнение реакции ее синтеза. Изобразите структурную формулу аниона соли **A**.

5. Если реакцию взаимодействия соли калия и хрома (+6) с H_2O_2 проводить при охлаждении в конц. KOH , то выпадают красные кристаллы соли **B**, которая, по данным элементного анализа, содержит по массе 17.5% Cr , 39.5% K и кислород.

Определите формулу **B** и напишите уравнение реакции ее синтеза. Изобразите структурную формулу её аниона.

6. Водный раствор **B** разлагается с выделением одного и того же газа и в сильноокислой, и в сильнощелочной среде. При разложении **B** в щелочной среде объем выделяющегося газа на 30% меньше, чем в кислой.

Установите, о каком газе идет речь? Напишите уравнения реакций разложения водного раствора соли **B** в кислой и в щелочной средах.