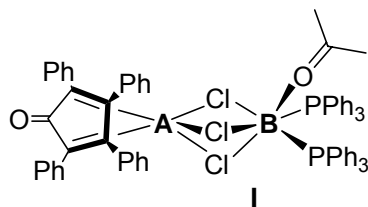
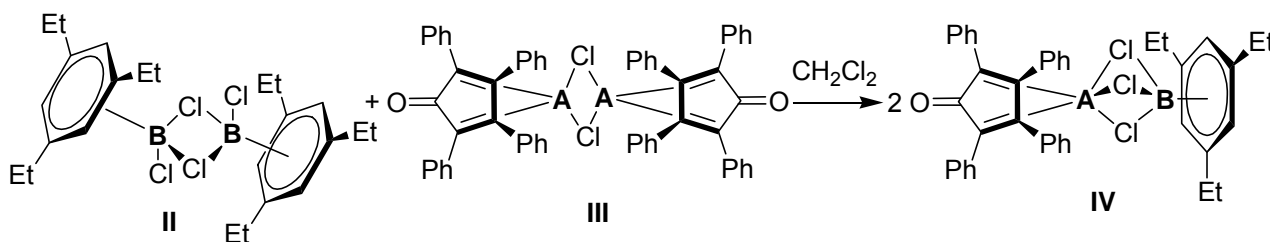


Задача 1

Недавно открыт новый класс катализаторов – биядерные комплексы переходных металлов, в которых атомы металлов соединены между собой с помощью мостиковых атомов галогенов. Например, комплекс **I** эффективно катализирует окисление спиртов ацетоном в присутствии K_2CO_3 . **A** и **B** – переходные металлы.



Образование комплексов типа **I** происходит в соответствии со следующей схемой:



1. Укажите координационный полиэдр, образуемый вокруг металла **B** в комплексе **I**. Является ли соединение **I** хиральным?
2. Определите металлы **A** и **B**, если молярная масса комплекса **I** составляет 1276.5 г/моль, а массовое содержание хлора в **II** и **III** отличается в 3.129 раза.
3. Выполняется ли для металлов **A** и **B** в составе комплекса **I** правило Сиджвика: «d-металл в составе комплексных соединений стремится к заполненной 18-электронной оболочке инертного газа»?
4. Комплекс **II** содержит 1,3,5-триэтилбензол в качестве лиганда. Предложите два способа получения 1,3,5-триэтилбензола из соединений, содержащих не более двух атомов углерода (каждый способ должен включать не более четырех стадий).

Лигандом в комплексе **III** является 2,3,4,5-тетрафенилциклопентадиенон, который получают из бензальдегида и этилового эфира фенилуксусной кислоты, причем вначале бензальдегид превращают в бензил (1,2-дифенилэтан-1,2-дион).

5. Предложите схему синтеза 2,3,4,5-тетрафенилциклопентадиенона из указанных соединений.

Задача 2

Навеска бесцветного кристаллического вещества **A** массой 10.2 г была растворена в 1000 мл воды. Аликвота полученного раствора объемом 10.0 мл перенесена в колбу для титрования, содержащую заведомый избыток KBrO_3 и KBr , взятых в мольном соотношении 1 : 5. После завершения окислительно-восстановительной реакции образовавшуюся смесь оттитровали раствором формиата натрия, при этом было израсходовано 7.5 мл 0.050 М раствора титранта. Еще одну аликвоту раствора **A** объемом 10.0 мл перенесли в ячейку и подвергли кулонометрическому титрованию электрогенерируемыми OH^- -ионами. При этом на кривой титрования наблюдается только один скачок.

1. Определите вещество **A**, если известно, что при нагревании выше 200°C вещество теряет 6.6% начального веса с образованием вещества **A1**, которое при дальнейшем нагревании выше 600°C теряет 31.5% массы. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе титриметрического определения вещества **A**, а также его термических превращений.
2. Определите количество электричества, пошедшего на титрование вещества **A**, если выход по току составляет 90% (постоянная Фарадея $F = 96500$ Кл/моль).
3. Определите K_a кислотной группы соединения **A**, если известно, что рН его 0.10 М раствора составляет 1.54.
4. Стандартным гравиметрическим методом определения концентрации вещества **A** является осаждение белого кристаллического осадка **B** (произведение растворимости $K_s^0 = 1.3 \cdot 10^{-10}$). Определите соединение **B**, если известно, что его молекулярная масса примерно в 1.7 раза больше молекулярной массы вещества **A**.
5. Рассчитайте растворимость вещества **B** в чистой воде (мг/л).

Задача 3

Концепция групповых колебаний – один из приемов, который используют при изучении строения молекул методом ИК-спектроскопии. Многие функциональные группы поглощают ИК-излучение в узком диапазоне спектра, что вызывает появление характеристических полос, положение которых (ν – волновое число, cm^{-1})

для группы **A – B** можно вычислить по формуле: $\nu = (2\pi \cdot c)^{-1} \cdot \left(\frac{kN_A}{\mu}\right)^{1/2}$ (1),

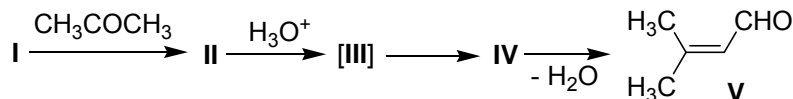
где $c = 3 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$; $\pi = 3.14$; $\mu = M(A) \cdot M(B) / [M(A) + M(B)]$; $N_A = 6.02 \cdot 10^{23}$; k – валентная силовая постоянная ($\text{г} / \text{с}^2$). Несмотря на то, что k интерпретируют как указание на прочность связи, простой зависимости энергии связи (E , Дж/моль) от k не найдено. Вместе с тем, для различных по кратности связей углерод – углерод существует практически линейная зависимость:

$$E = 2.24 \cdot 10^5 + 0.395 \cdot k \quad (2).$$

1. Используя уравнения (1) и (2), заполните пропуски в таблице.

Связь A–B	$\text{C} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \end{array}$	$\text{C} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \end{array}$	$\text{C} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \\ \text{C} \end{array}$	C = O				$\text{C} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$	$\text{H} \begin{array}{c} \text{O} \\ \text{O} \end{array}$	$\text{H} \begin{array}{c} \text{C} \\ \text{C} \end{array}$
				среднее	кетон	альдегид	α, β -ненасыщенный альдегид			
$E, \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	350	603		750				358	460	400
$k \cdot 10^{-5}, \text{г} \cdot \text{с}^{-2}$					11.89	12.10	11.65		6.8	
$\nu_{\text{ср}}, \text{см}^{-1}$	951	1646	2099							

β, β -Дизамещенные α, β -непредельные альдегиды не удается получать альдольно-кратоновой конденсацией, катализируемой основанием. Синтез этих соединений можно осуществить из 2-*Z*-этоксивиниллита (I):



2. Расшифруйте соединения **II**, **III** и **IV**. Объясните неустойчивость **III**, вычислив ΔH° перехода **III** \rightarrow **IV** (для фрагмента, в котором изменяются связи, используйте значения энергии из вышеприведённой таблицы).

3. Соединение **V** легко вступает в реакции 1,2- или 1,4-присоединения, образуя продукты **VIa–VI f**. Установите структурные формулы **VIa–f**, используя таблицу:

Реагент	1. CH_3MgBr 2. $\text{H}_2\text{O} / \text{H}^+$	$\text{Na/Hg} +$ $+ \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	NaHSO_3	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$	$\text{CH}_2=\text{C}=\text{O}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_{(\text{изб})}$ $/\text{HCl}$
Данные ИК-спектра (см^{-1})	VIa 3600-3400 1680-1620	VIb 1740-1720	VIc 3600-3400 1680-1620	VI d 3600-3400 1740-1720	VIe 1725-1705 1680-1620	VI f —

4. Укажите частоты сигналов в ИК-спектре **V**.

5. Какой тип присоединения (1,2- или 1,4-) реализуется для соединений **VIa**, **VIc–VI f**?

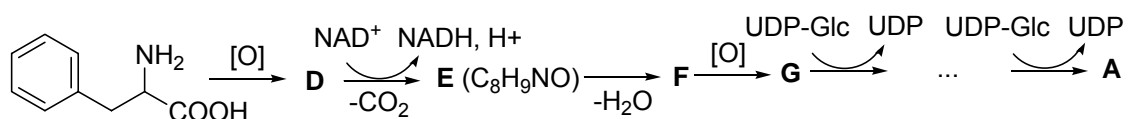
Задача 4

В плодах растений семейства *Amygdalaceae* содержится токсичный гликозид амигдалин (**A**), не дающий пробы Фелинга. При гидролизе **A**, катализируемом ферментом мальтазой, образуются вещества **B** ($C_6H_{12}O_6$) и **C** ($C_{14}H_{17}NO_6$) в эквимольных количествах. При гидролизе **A**, катализируемом ферментом эмулазой, образуется три продукта, один из которых – бензальдегид.

Фрагменты веществ **B** и **C** связаны в составе **A** β -гликозидной связью. При исчерпывающем метилировании **A** с последующим кислотным гидролизом образуются, наряду с прочими продуктами, 2,3,4-три-*O*-метил-*D*-глюкопираноза и 2,3,4,6-тетра-*O*-метил-*D*-глюкопираноза.

1. Изобразите структурные формулы веществ **A** – **C**.
2. Напишите уравнение реакции гидролиза **A**, катализируемого эмулазой.

Биосинтез **A** осуществляется, исходя из фенилаланина, по схеме:

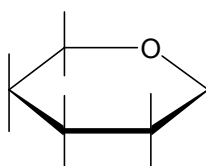


3. Изобразите структурные формулы соединений **D** – **G**. Учтите, что окисление в обоих случаях протекает с внедрением одного атома кислорода в субстрат; NAD^+ и $NADH$ – окисленная и восстановленная формы кофермента никотинамидадениндинуклеотида; $UDP-Glc$ – уридиндифосфатглюкоза (UDP – переносчик гликозильных групп в организме).

Единственный асимметрический атом углерода в неуглеводном фрагменте соединения **A** имеет *R*-конфигурацию. Гидролиз, катализируемый мальтазой, не приводит к изменению абсолютной конфигурации этого стереоцентра. Самбунигрин (**H**) – гликозид, содержащийся в ягодах бузины, является диастереомером **C** с аналогичным типом гликозидной связи. Исчерпывающей кислотный гидролиз **C** и **H** приводит к одним и тем же продуктам.

4. Изобразите структурную формулу **H** с учетом стереохимии.

Примечание. Для изображения соединений, содержащих углеводный фрагмент, используйте проекции Хеуорса:



Задача 5

Один из способов измерения возраста геологических объектов основан на радиоактивном распаде калия-40. Этот изотоп превращается параллельно в кальций-40 и аргон-40 с периодами полураспада $T_1 = 1.47 \cdot 10^9$ лет и $T_2 = 1.19 \cdot 10^{10}$ лет, соответственно.

1. Напишите уравнения обеих ядерных реакций.

Для измерения возраста горной породы ее плавят в вакууме и измеряют объем выделившегося аргона.

2. Почему для измерения возраста используют аргон, а не кальций?

При распаде вещества по параллельным направлениям зависимость его массы от времени описывается уравнением:

$$m(t) = m(0) \cdot e^{-(k_1+k_2)t},$$

где k_1 и k_2 – константы скорости распада по соответствующим направлениям, $e \approx 2.72$ – основание натуральных логарифмов.

Константа скорости связана с периодом полураспада:

$$k = \frac{\ln 2}{T}$$

3. Рассчитайте общий период полураспада калия-40 по обеим реакциям.

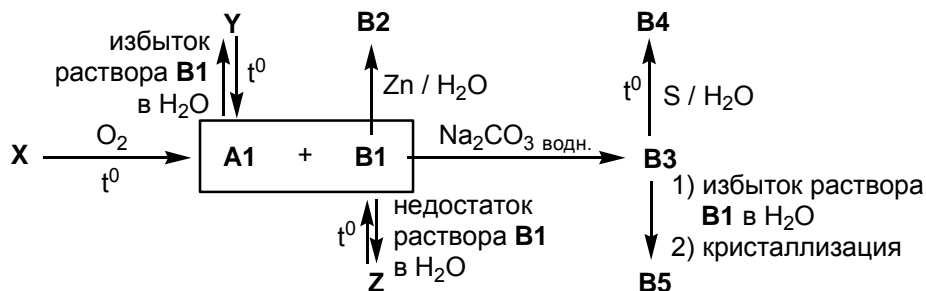
4. В параллельных реакциях доля вещества, распавшегося в определенном направлении, обратно пропорциональна соответствующему периоду полураспада. Сколько из каждых 100 распавшихся атомов калия-40 превращается в аргон?

5. Считая, что возраст Земли равен 5 млрд. лет, определите объем аргона (н.у.), образовавшегося из калия за все время существования Земли. Сравните с объемом аргона в атмосфере, считая, что концентрация аргона в воздухе равна 1%. Определите, какая доля аргона имеет радиоактивное происхождение. Современная доля радиоактивного калия-40 составляет 0.0119 ат.% от общего количества калия. Массовая доля калия в земной коре составляет 1.5%, общая масса земной коры – $5 \cdot 10^{22}$ кг. Общий объем атмосферы Земли – 40 млрд. км³.

6. В 1959 году в ущелье Олдувай Гордж (Танзания) были найдены человеческие останки. Считается, что они принадлежат самому древнему нашему предку. Образец породы, в которой были найдены останки, расплавили. Из 1000 г породы, содержащей 3.24% калия по массе, выделилось $5.9 \cdot 10^{15}$ атомов аргона. Определите возраст останков.

Задача 6

При обжиге на воздухе 100 мг вещества **X** образуется 25.7 мл (н.у.) газа **B1** и твердое вещество **A1** массой 100 мг. **X** кристаллизуется в трех модификациях, изоструктурных: вюртциту (гексагональный ZnS), сфалериту (кубический ZnS) и каменной соли (NaCl), соответственно. Некоторые превращения с участием **X** (любой из модификаций) представлены на схеме:



Взаимодействие **A1** и **B1** протекает с образованием только **Y** и **Z**, соотношение которых в составе конечной смеси зависит от условий проведения реакции. Анион **Y** имеет более сложное строение, чем анион **Z**. Для того, чтобы избавиться от последнего, смесь **Y** и **Z** можно обработать солью бария, при этом выпадает белый осадок, нерастворимый в кислотах, что служит для аналитического определения аниона **Z**.

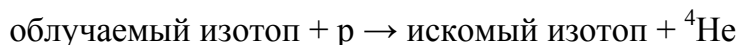
- Любое из соединений на схеме содержит не более трех элементов в своем составе.
 - Элементы **A** и **B**, содержащиеся в **X** – **Z**, образуют соединения **A1** и **B1** – **B5**, соответственно.
 - Анионы **Y**, **B2**, **B4**, **B5** отличаются только числом атомов кислорода в их составе.
1. Определите состав неизвестных соединений представленных на схеме.
 2. Напишите уравнения реакций, на схеме.
 3. Изобразите строение анионов **Y**, **B2**, **B4**, **B5** и ионов, содержащих то же число атомов **B**, но большее число атомов кислорода.

Задача 7

Позитронно-эмиссионная томография (ПЭТ) – новейший метод медицинской визуализации (радиоизотопной диагностики), основанный на использовании неустойчивости ядер короткоживущих изотопов, входящих в состав различных радиофармпрепаратов. Изотопы ^{11}C и ^{13}N нашли применение в диагностике онкологических и кардиологических заболеваний с использованием ПЭТ.

1. Напишите уравнения реакций радиоактивного распада изотопов ^{11}C и ^{13}N , лежащих в основе ПЭТ.

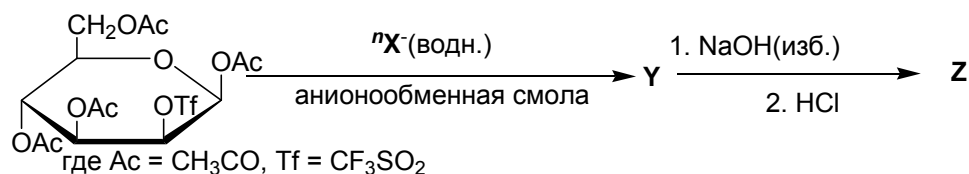
Ядерный синтез изотопов ^{11}C и ^{13}N осуществляют в циклотроне. Один из изотопов получают, облучая простое вещество газ **A**, содержащий в качестве примеси менее 0.5% простого вещества газа **B**, протонами, при этом образуется меченный искомым изотопом радиоактивный газ **C**, относительная плотность которого по газу **A** составляет 1.54. Уравнение протекающей ядерной реакции:



2. Определите вещества **A** – **C** и напишите уравнение данной реакции.

Наибольшее распространение в ПЭТ-диагностике получили радиофармпрепараты, содержащие изотоп ^{18}F , который можно получить облучением неона дейтронами.

Синтез одного из радиофармпрепаратов – соединения **Z**, меченного изотопом ^{18}F и содержащего 39.78% углерода по массе, из 1,3,4,6-тетра-*O*-ацетил-2-трифторметилсульфонил- β -*D*-маннопиранозы схематично представлен ниже:



Реакция получения **Y** представляет собой нуклеофильное замещение $\text{S}_{\text{N}}2$.

3. Определите изотоп ^{18}F и напишите уравнение ядерной реакции его получения.

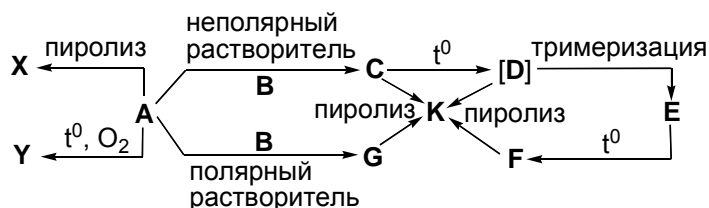
4. Изобразите структуры соединения **Y** в проекции Хеурса и соединения **Z** в проекции Фишера, используя принятые выше сокращения.

Периоды полураспада изотопов, используемых в ПЭТ-диагностике, достаточно коротки (например, $t_{1/2}$ ^{18}F составляет 110 мин.). Это диктует необходимость проводить синтез радиофармпрепаратов в крайне сжатые сроки. Так, в одном из опытов после облучения мишени удельная активность полученного раствора, содержащего анион $^{18}\text{F}^-$, составила 56 ГБк. Этот раствор был использован для получения соединения **Z**. Удельная активность радиофармпрепарата, измеренная сразу после его синтеза, составила 9.4 ГБк (выход продукта составил 24% от теоретического).

5. Рассчитайте, сколько времени (в минутах) занимает синтез радиофармпрепарата **Z** по рассмотренной выше схеме.

Задача 8

Газообразное (н.у.) бинарное соединение **A** является родоначальником достаточно обширного класса неорганических соединений. Соединение **A** самовоспламеняется на воздухе, его горение сопровождается зеленоватым свечением.



- При термическом разложении **A** без доступа воздуха образуется твердый продукт **X** массой 1.00 г, а при сжигании такого же объема **A** на воздухе масса твердого остатка **Y** составляет 3.22 г.
 - Ковалентное сильнополярное соединение **C** изоструктурно и изоэлектронно этану.
 - В состав ионного соединения **G** входит правильный тетраэдрический анион.
 - Физические свойства **F**, в отличие от химических, характерны для типичных представителей ароматических углеводородов. Для **F** распространены реакции нуклеофильного и электрофильного присоединения, в то время как реакции замещения для него неизвестны.
 - Соединение **K** – единственный твердый продукт соответствующих реакций, носит название «белый графит».
1. Определите состав **A** и изобразите структурные формулы соединений, обозначенных буквами на схеме (для **K** укажите только брутто – формулу).
 2. Напишите уравнения всех приведенных на схеме реакций.
 3. Изобразите структурные формулы всех триметилзамещенных производных **F**.
 4. Выберите в листе ответов подходящие значения физических параметров **F**.