ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР

51st — International Chemistry Olympiad France — Paris — 2019

Двигаем науку вместе!

2019-07-26

2018 ANNÉE DE LA CHIMIE de l'école à l'université 2019

Liberté • Égalité • Fraternité
RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE

MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION

Общие указания

- Комплект заданий теоретического тура содержит 63 страницы.
- Вы можете начинать работу, как только услышите команду «Start».
- У вас есть 5 часов на выполнение заданий.
- Все результаты и ответы должны быть аккуратно написаны ручкой в специально отведенных ячейках на страницах комплекта. Ответы, указанные вне отведенных ячеек, оцениваться не будут.
- Если вам необходим черновик, используйте обратные стороны страниц данного комплекта. Помните, что все, что находится вне специально отведенных ячеек, оцениваться не будет.
- Используйте только те ручку и калькулятор, которые вам выданы.
- Официальная версия комплекта на английском языке доступна по запросу только для уточнения формулировок.
- Если вам необходимо покинуть экзаменационную аудиторию (сходить в туалет или перекусить), поднимите соответствующую карточку. Наблюдатель вас сопроводит.
- Если вы хотите изменить ответ на вопрос с множественным выбором, закрасьте квадратик полностью, а затем нарисуйте новый пустой квадратик рядом с ним.
- Наблюдатель сделает объявление, когда останется 30 минут до окончания тура.
- Вы должны остановить работу незамедлительно после того, как прозвучит команда «Stop». Если вы не перестанете писать в течение 30 секунд, ваша работа будет аннулирована.
- После того, как вы услышите команду «Stop», положите комплект обратно в конверт и оставайтесь на своем месте. Ассистент подойдет, заклеит конверт и заберет его.

УДАЧИ!

Содержание

Данный теоретический тур содержит 9 не связанных друг с другом задач.

	баллы	стр.
Задача T1: Потенциальный ящик и бутадиен	6	8
Задача T2: Получение водорода разложением воды	7	13
Задача T3: Хлорид серебра	5	19
Задача T4: От черного пороха к открытию иода	7	24
Задача T5: Комплекс азобензол – β-циклодекстрин для наномашин	8	30
Задача T6: Характеризация блок-сополимера	8	39
Задача T7: Движение циклов в [2]катенане	6	47
Задача T8: Идентификация и синтез инозита	6	53
Задача T9: Синтез левобупивакаина	7	59

Физические константы и уравнения

В данном комплекте активности всех частиц в водном растворе приняты равными их молярной концентрации в моль/л. Для упрощения формул и выражений стандартная молярная концентрация $c^\circ = 1$ моль л$^{-1}$ опущена.

Постоянная Авогадро:	$N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$ моль$^{-1}$
Универсальная газовая постоянная:	$R = 8.314$ Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$
Стандартное давление:	$p^\circ = 1$ бар $= 10^5$ Па
Атмосферное давление:	$P_{атм} = 1$ атм $= 1.013$ бар $= 1.013 \cdot 10^5$ Па
Нуль по шкале Цельсия:	273.15 К
Постоянная Фарадея:	$F = 9.6485 \cdot 10^4$ Кл моль$^{-1}$
Ватт:	1 Вт = 1 Дж с$^{-1}$
килоВатт·час:	1 кВт·ч $= 3.6 \cdot 10^6$ Дж
Постоянная Планка:	$h = 6.6261 \cdot 10^{-34}$ Дж с
Скорость света в вакууме:	$c = 2.998 \cdot 10^8$ м с$^{-1}$
Элементарный заряд:	$e = 1.6022 \cdot 10^{-19}$ Кл
Электрон-вольт	1 эВ $= 1.6022 \cdot 10^{-19}$ Дж
Электрическая мощность:	$P = \Delta E \times I$
КПД:	$\eta = P_{\text{полезное}}/P_{\text{приложенное}}$
Формула Планка:	$E = hc/\lambda = h\nu$
Уравнение идеального газа:	$pV = nRT$
Энергия Гиббса:	$G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ $\Delta_r G^\circ = -n\,F\,E_{cell}^\circ$ $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$
Отношение Q для реакции aA(водн) + bB(водн) = cC(водн) + dD(водн):	$Q = \dfrac{[\mathrm{C}]^c[\mathrm{D}]^d}{[\mathrm{A}]^a[\mathrm{B}]^b}$
Уравнение Гендерсона-Хассельбаха:	$\mathrm{pH} = \mathrm{p}K_a + \log\dfrac{[\mathrm{A}^-]}{[\mathrm{AH}]}$
Уравнение Нернста: где Q – отношение для полуреакции восстановления	$E = E^o - \frac{RT}{zF}\ln Q$ при $T = 298$ К, $\frac{RT}{F}\ln 10 \approx 0.059$ В
Закон Ламберта-Бера:	$A = \varepsilon l c$
Кинетические уравнения в интегральной форме: - Нулевой порядок: - Первый порядок: - Второй порядок:	 $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 - kt$ $\ln[\mathrm{A}] = \ln[\mathrm{A}]_0 - kt$ $1/[\mathrm{A}] = 1/[\mathrm{A}]_0 + kt$
Время полупревращения для реакций первого порядка:	$\dfrac{\ln 2}{k}$
Среднечисловая молярная масса M_n:	$M_n = \dfrac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$
Средневесовая молярная масса M_w:	$M_w = \dfrac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
Индекс полидисперсности I_p:	$I_p = \dfrac{M_w}{M_n}$

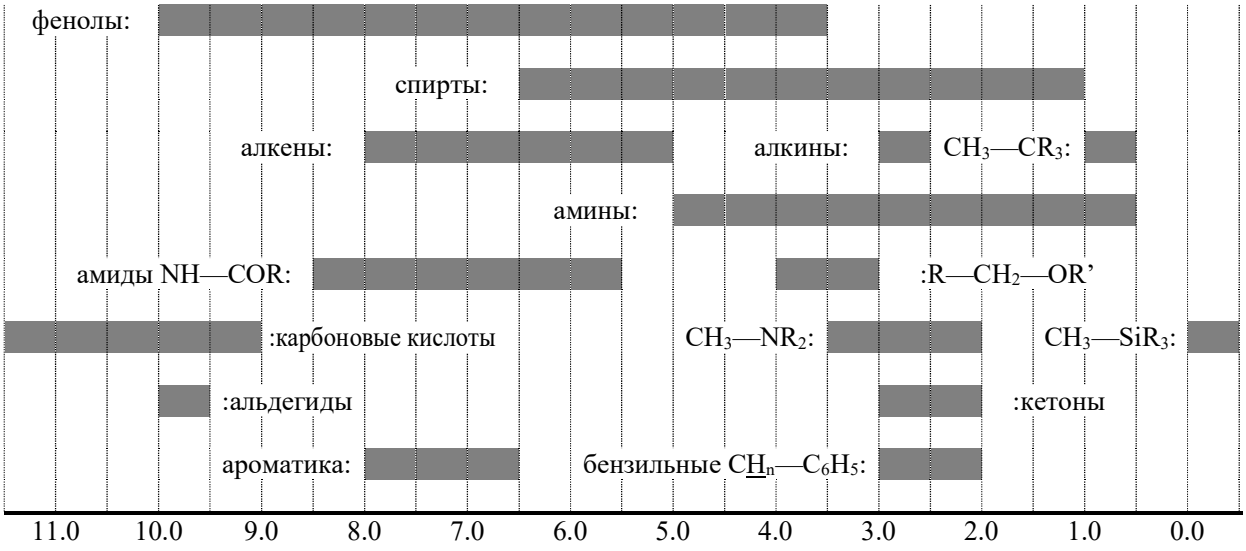
Периодическая таблица

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

^{1}H ЯМР

Химические сдвиги протонов (в ppm (м.д.) / по отношению к ТМС)



Константы спин-спинового взаимодействия H-H (в Гц)

Тип протона	**$\lvert J_{ab}\rvert$ (Гц)**
$R_2CH_aH_b$	4-20
$R_2H_aC—CR_2H_b$	2-12 при свободном вращении: 6-8 акс-акс (циклогексан): 8-12 акс-экв или экв-экв (циклогексан): 2-5
$R_2H_aC—CR_2—CR_2H_b$	при свободном вращении: < 0.1 Во всех других случаях (жесткая структура): 1-8
$RH_aC=CRH_b$	*цис*: 7-12 *транс*: 12-18
$R_2C=CH_aH_b$	0.5-3
$H_a(CO)—CR_2H_b$	1-3
$RH_aC=CR—CR_2H_b$	0.5-2.5

экв = экваториальный, акс = аксиальный

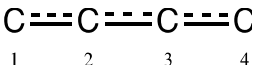
Таблица ИК спектроскопии

Тип колебаний	**σ (см$^{-1}$)**	**Интенсивность**
спирт O—H (валентные)	3600-3200	сильная
карбоновая кислота O—H (валентные)	3600-2500	сильная
N—H (валентные)	3500-3350	сильная
≡C—H (валентные)	3300	сильная
=C—H (валентные)	3100-3000	слабая
C—H (валентные)	2950-2840	слабая
–(CO)—H (валентные)	2900-2800	слабая
C≡N (валентные)	2250	сильная
C≡C (валентные)	2260-2100	разная
альдегид C=O (валентные)	1740-1720	сильная
ангидрид C=O (валентные)	1840-1800; 1780-1740	слабая; сильная
сложный эфир C=O (валентные)	1750-1720	сильная
кетон C=O (валентные)	1745-1715	сильная
амид C=O (валентные)	1700-1500	сильная
алкен C=C (валентные)	1680-1600	слабая
ароматичные C=C (валентные)	1600-1400	слабая
CH_2 (деформационные)	1480-1440	средняя
CH_3 (деформационные)	1465-1440; 1390-1365	средняя
C—O—C (валентные)	1250-1050	сильная
C—OH (валентные)	1200-1020	сильная
NO_2 (валентные)	1600-1500; 1400-1300	сильная

Задача	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Всего
T1	Очки	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
6 баллов	Результат												

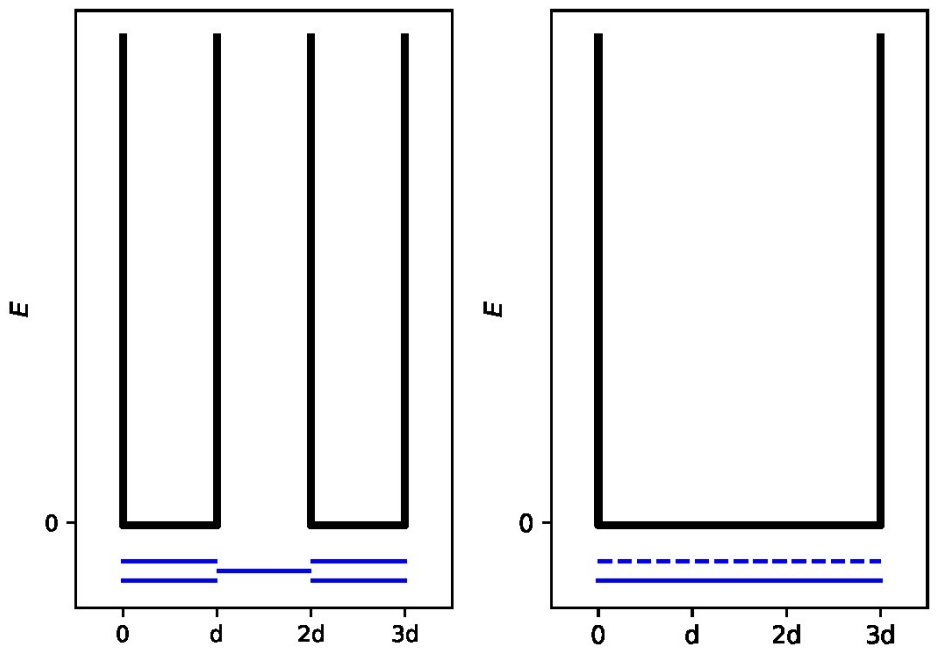
Задача T1: Потенциальный ящик и бутадиен

Формулу 1,3-бутадиена часто записывают как CH_2=CH–CH=CH_2 с чередующимися одинарными и двойными связями. Однако его химические свойства не согласуются с такой формулой и показывают, что π-электроны лучше описывать как распределенные по трем связям:



Эту систему можно рассматривать как одномерный потенциальный ящик с бесконечно высокими стенками, в котором электроны движутся свободно. Энергия электрона в ящике шириной L имеет вид: $E_n = \frac{n^2h^2}{8m_eL^2}$, где n – **положительное целое** число.

1. Рассмотрим две разные модели, представленные ниже. **Нарисуйте** не менее, чем по три нижних энергетических уровня E_n **для каждой модели** на соответствующей диаграмме. Для обеих моделей используйте единый масштаб энергии и отразите относительное положение уровней в рамках модели и между моделями.



Модель 1 («локализованная»):
π-электроны локализованы на крайних связях, которые считаются изолированными ящиками шириной d.

Модель 2 («делокализованная»):
π-электроны делокализованы по всей молекуле, которая считается ящиком шириной $3d$.

2. **Расставьте** π-электроны в модели 1 на диаграмме выше и **запишите выражение** для полной энергии π-системы в модели 1 через h, m_e и d.

$E(1) =$

3. **Расставьте** π-электроны в модели 2 на предыдущей диаграмме и **запишите выражение** для полной энергии π-системы в модели 2 через h, m_e и d.

$E(2) =$

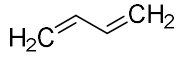
Энергия сопряжения равна полной энергии реальной π-системы минус полная энергия π-систем нескольких молекул этилена, содержащих суммарно такое же количество π-электронов.

4. **Запишите** выражение для энергии сопряжения $\Delta E_{\text{сопряж}}$ бутадиена через h, m_e и d.

$\Delta E_{\text{сопряж}} =$

Модели 1 и 2 слишком просты. Ниже мы построим новую модель.

5. **Нарисуйте** три другие структуры Льюиса бутадиена.

Чтобы учесть собственный размер атомов углерода, построим на основе модели 2 модель 3 следующим образом:
- Новая ширина ящика равна L, с началом по оси абсцисс в 0 и концом в L;
- Атомы углерода имеют следующие координаты по оси абсцисс: $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ и $7L/8$.

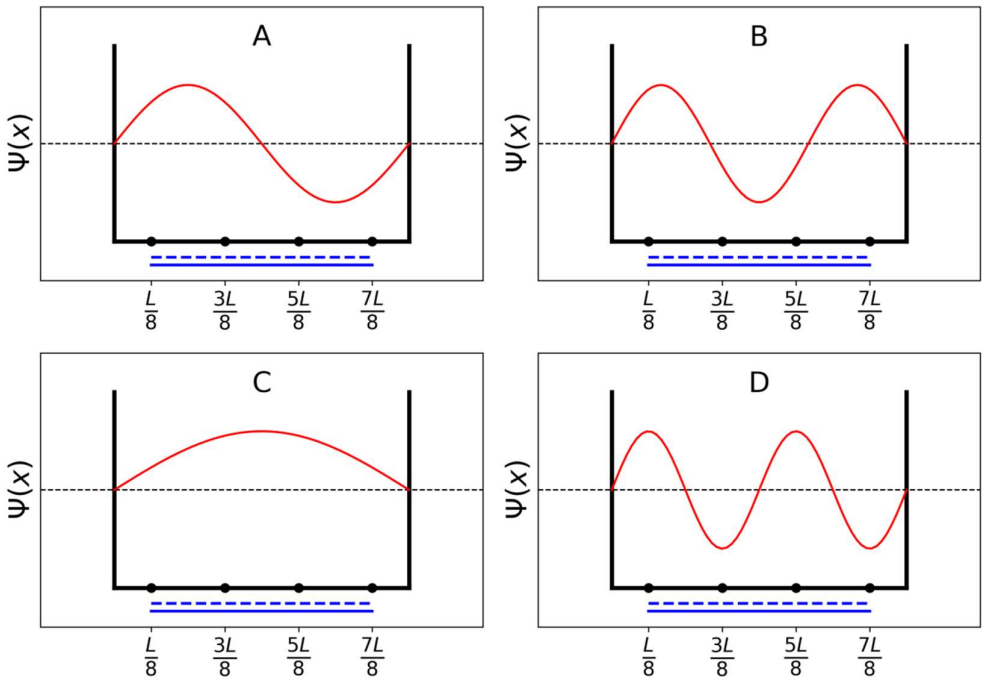
Для уровня n волновая функция π-электрона имеет вид:

$$\psi_{\mathrm{n}}(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right)$$

а полная π-электронная плотность для системы, содержащей N π-электронов, равна:

$$\rho(x) = 2 \sum_{i=1}^{N/2} |\psi_i(x)|^2$$

Четыре π-волновые функции, соответствующие молекулярным орбиталям π-системы бутадиена, приведены ниже (**в случайном порядке**).



6. **<u>Расположите</u>** в ряд по возрастанию уровни энергии E_{A}, E_{B}, E_{C} и E_{D}, соответствующие этим четырем π-волновым функциям.

< < <

7. **<u>Укажите,</u>** какие орбитали (A, B, C или D) заполнены электронами в бутадиене.

8. В рамках модели 3 **<u>найдите</u>** значения π-волновых функций ψ_n для занятых орбиталей в точках 0, $L/4$ и $L/2$ для $n = 1$ и $n = 2$, выразив их через L.

$\psi_1(0) =$

$\psi_1\left(\frac{L}{4}\right) =$

$\psi_1\left(\frac{L}{2}\right) =$

$\psi_2\ (0) =$

$\psi_2\left(\frac{L}{4}\right) =$

$\psi_2\ \left(\frac{L}{2}\right) =$

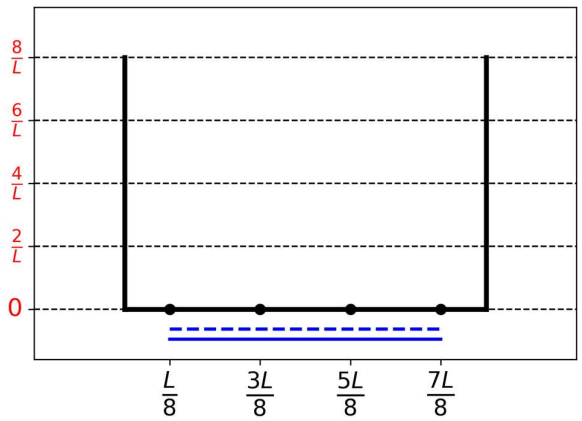
9. В рамках модели 3, **<u>найдите</u>** значения π-электронной плотности в точках 0, *L*/4 и *L*/2.

$\rho(0) =$

$\rho\left(\frac{L}{4}\right) =$

$\rho\left(\frac{L}{2}\right) =$

10. **Нарисуйте** график зависимости π-электронной плотности от координаты на отрезке от 0 до L.



11. **Расположите** указанные углерод-углеродные (CC) связи (B1, B2, …, B5) в порядке увеличения длины, используя символы = или <:

B1: C1C2 в молекуле бутадиена
B2: C2C3 в молекуле бутадиена
B3: C3C4 в молекуле бутадиена
B4: CC в молекуле этана
B5: CC в молекуле этилена

Задача Т2 7 баллов	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Всего
	Очки	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Результат											

Задача Т2: Получение водорода разложением воды

Данные:

Вещество	H_2(г)	H_2O(ж)	H_2O(г)	O_2(г)
$\Delta_f H°$ (кДж моль$^{-1}$)	0	−285.8	−241.8	0
$S_m°$ (Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$)	130.6	69.9	188.7	205.2

Молекулярный водород (H_2) может служить альтернативой традиционным углеродсодержащим видам топлива. Важной задачей является снижение его стоимости и отрицательного воздействия на окружающую среду при его производстве. Разложение воды – одно из возможных решений этой задачи.

1. **Запишите** уравнение разложения жидкой воды на простые вещества, приняв стехиометрический коэффициент воды равным 1.

2. Используя только те термодинамические данные, которые приведены выше, **определите численно**, является ли эта реакция термодинамически выгодной или нет, при 298 K.

Расчеты:

Выгодна ли реакция термодинамически?

☐ Да ☐ Нет

Разложение воды можно осуществить с помощью электрического тока, используя два электрода в кислой среде, соединенные с источником тока (Рис. 1). Пузырьки газа образуются на обоих электродах.

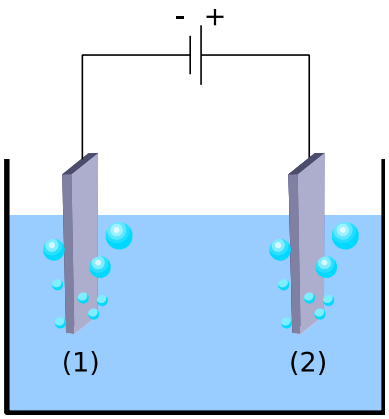


Рис. 1. Электрохимическая ячейка для разложения воды

3. **Запишите** уравнения электрохимических полуреакций, протекающих на каждом электроде.

На электроде (1):

На электроде (2):

4. Используя только те термодинамические данные, которые приведены выше (или ответ на вопрос 2), **рассчитайте** $\Delta E_{\text{теор}}$ – минимальное необходимое приложенное напряжение между электродами для электролиза. **Приведите** результат расчета с 3 знаками после запятой. **Определите** условие, которому должно удовлетворять практически приложенное напряжение $\Delta E_{\text{прилож}}$ в сравнении с $\Delta E_{\text{теор}}$, для того, чтобы процесс разложения был термодинамически выгодным при 298 K. **Выберите** правильное условие. Все реагенты и продукты находятся в стандартном состоянии.

Расчет:

$\Delta E_{\text{теор}}$ = …….. В (с тремя знаками после запятой)

☐ $\Delta E_{\text{прилож}} = \Delta E_{\text{теор}}$
☐ $\Delta E_{\text{прилож}} > \Delta E_{\text{теор}}$
☐ $\Delta E_{\text{прилож}} < \Delta E_{\text{теор}}$

Если вы плохо знаете физхимию и не смогли произвести расчет, то во всех последующих вычислениях примите $\Delta E_{\text{теор}} = 1.200$ В.

В реальности для электрохимического разложения воды требуется более высокое напряжение. Если взять Pt катод, то минимально необходимое практическое напряжение, $\Delta E_{\text{мин}}$, будет зависеть от материала анода, как показано в таблице:

Анод	$\Delta E_{мин}$ (В)
IrO_x	1.6
NiO_x	1.7
CoO_x	1.7
Fe_2O_3	1.9

Чем больше разность между $\Delta E_{мин}$ и $\Delta E_{теор}$, тем ниже КПД и эффективность устройства.

5. **Приведите** выражение для КПД устройства $\eta_{электр}$ (отношения энергии, которая пошла на разложение воды, к общей полученной энергии) через $\Delta E_{теор}$ и $\Delta E_{мин}$. **Рассчитайте** КПД электролиза воды для Pt катода и Fe_2O_3 анода. **Укажите** самый эффективный анод из тех, которые приведены в таблице.

$\eta_{электр}$ =

КПД электролиза для Pt и Fe_2O_3 электродов, $\eta_{электр}$ = %

Самый эффективный анод:

Если вы далеки от электрохимии и не смогли рассчитать $\eta_{электр}$, для последующих расчетов примите $\eta_{электр}$ = 75%.

Альтернативой электролизу служит прямое фотокаталитическое разложение воды. В нем в качестве фотокатализатора используются полупроводники, которые переходят в проводящее состояние при поглощении света.

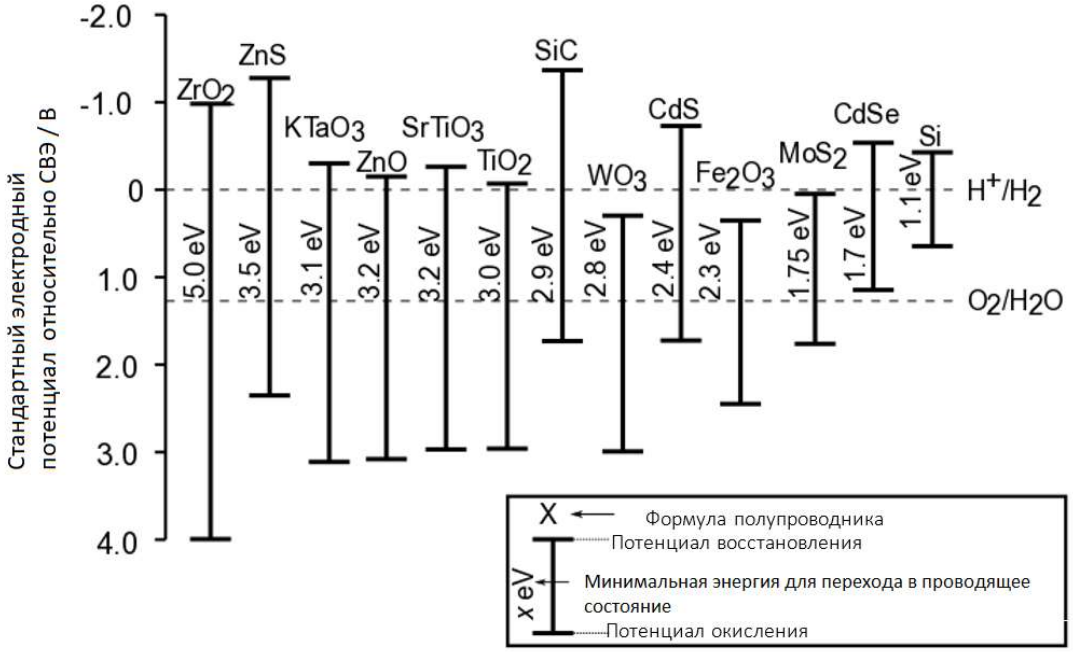


Рис. 2 – Энергии перехода в проводящее состояние и электродные потенциалы различных полупроводников. Пунктирными линиями обозначены потенциалы окисления и восстановления воды. СВЭ = Стандартный водородный электрод.

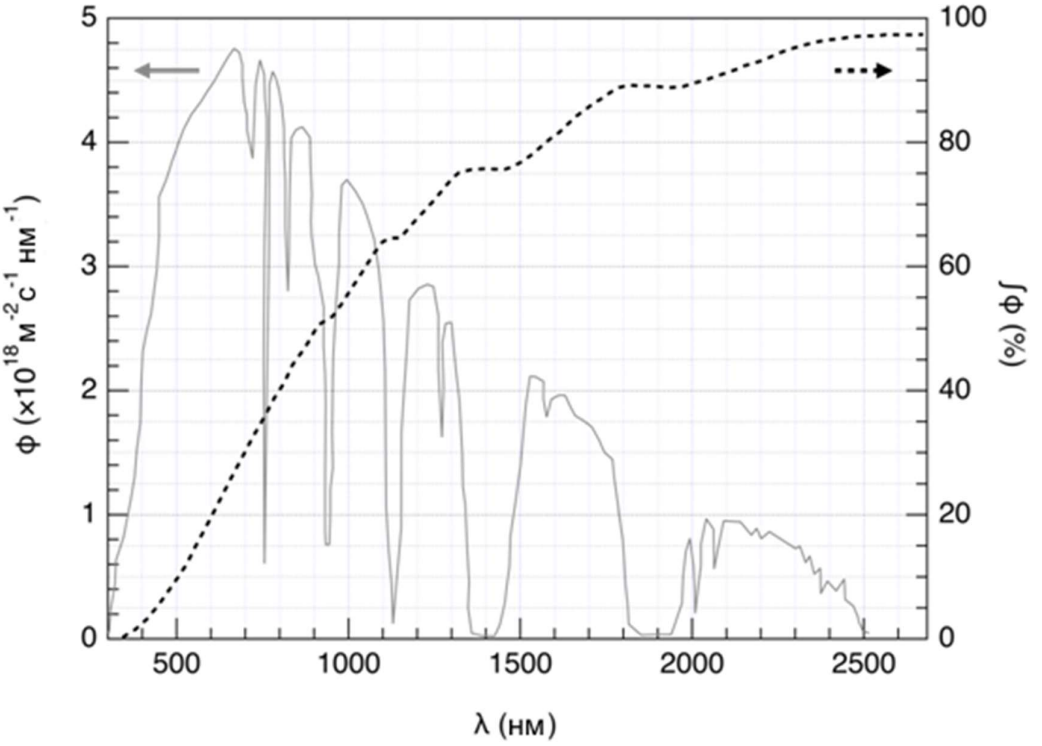


Рис. 3 – Левая ось: Спектральное распределение (зависимость от длины волны) потока солнечного излучения ϕ. Поток – это число фотонов на единицу площади, падающих на полупроводник в единицу времени. Правая ось и пунктирная линия: интегральный поток (т.е. отношение потока всех фотонов с длиной волны, меньшей данной, к полному потоку при всех длинах волн).

6. **Оцените** по графику минимальную долю потока солнечного излучения, которая необходима для перевода в проводящее состояние следующих полупроводников: TiO_2, CdS, Si. **Приведите** в явном виде выражения и единицы величин, использованных для вычислений.

Объяснение / расчет:

	Минимальная доля потока
TiO_2	%
CdS	%
Si	%

При возбуждении полупроводника меняются его электродные потенциалы окисления и восстановления, поэтому его можно использовать в качестве как катода, так и анода.

7. Используя данные на Рис. 2, **выберите** те полупроводники, которые, находясь в проводящем состоянии, могут служить как катодом, так и анодом при разложении воды. Примите, что все частицы находятся в стандартном состоянии.

☐ ZrO_2	☐ ZnO	☐ TiO_2	☐ WO_3
☐ CdS	☐ Fe_2O_3	☐ CdSe	☐ Si

8. **Укажите** полупроводник, который, при использовании одновременно в качестве как катода, так и анода, окажется наиболее эффективным при разложении воды. Примите, что все частицы находятся в стандартном состоянии.

В одном из экспериментов изучалось выделение H_2 и O_2 при облучении полупроводника солнечным светом при $T = 25$ °C и атмосферном давлении $p_{атм}$. При мощности света $P = 1.0$ кВт м$^{-2}$ и фотоэлектроде площадью $S = 16$ мм^2 за $\Delta t = 1$ час выделилось $V = 0.37$ см^3 H_2(г).

9. **Рассчитайте** КПД $\eta_{прям}$ процесса.

Расчет:

$\eta_{прям}$ = %

Если вы совсем запутались и не смогли определить $\eta_{прям}$, примите значение $\eta_{прям}$ = 10% для дальнейшего расчета.

В заключение сравним два способа получения водорода под действием солнечного света: прямой фотокатализ и непрямой фотоэлектролиз, при котором солнечная батарея соединена с электролизером. КПД коммерческой солнечной батареи примите равным $\eta_{\text{солн.бат.}} = 20\%$.

10. **Сравните** КПД двух способов, $\eta_{\text{прям}}$ и $\eta_{\text{непрям}}$, при использовании электродов из Fe_2O_3 и Pt для электролиза.

Расчет:

☐ $\eta_{\text{прям}} > \eta_{\text{непрям}}$ ☐ $\eta_{\text{прям}} \approx \eta_{\text{непрям}}$ ☐ $\eta_{\text{прям}} < \eta_{\text{непрям}}$

Задача Т3 5 баллов	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Всего
	Очки	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	Результат													

Задача Т3: Хлорид серебра

Справочные данные для температуры 298 K:

$pK_{s1}(AgCl) = 9.7$; $pK_{s2}(Ag_2CrO_4) = 12$
Константа устойчивости комплекса $[Ag(NH_3)_n]^+$: $\beta_n = 10^{7.2}$
Электродные потенциалы относительно стандартного водородного электрода:
Стандартный потенциал для Ag^+/Ag(тв): $E°(Ag^+/Ag(тв)) = 0.80$ В
Реальный потенциал O_2(водн)/OH^-(водн) (в морской воде):
$E'(O_2(водн)/OH^-(водн)) = 0.75$ В

Часть A: Цитаты из лекции Гей-Люссака

Приведенные далее цитаты из лекции Гей-Люссака (1778-1850) описывают некоторые свойства хлорида серебра.

Цитата A: “Сейчас я расскажу о хлориде серебра, который представляет собой молочно-белое твердое вещество. Данное вещество может быть легко получено путем добавления соляной кислоты к водному раствору нитрата серебра”.
Цитата B: “Данная соль не имеет вкуса, так как является нерастворимой”.
Цитата C: “Данное соединение абсолютно нерастворимо в спирте и даже в кислотах, за исключением концентрированной соляной кислоты, в которой оно легко растворяется”.
Цитата D: “С другой стороны, хлорид серебра хорошо растворим в водных растворах аммиака”.
Цитата E: “Затем мы можем вновь осадить хлорид серебра путем добавления кислоты, которая будет взаимодействовать с аммиаком”.
Цитата F: “Если упарить морскую воду в серебряном тигле, то получится хлорид натрия в смеси с молочно-белым твердым веществом”.

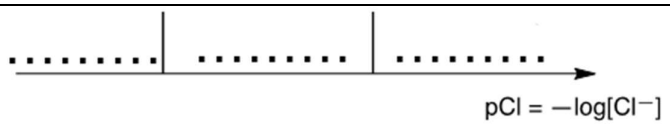
1. Для **цитаты A**: **Запишите** уравнение реакции (с коэффициентами) синтеза AgCl(тв).

2. Для **цитаты B**: **Рассчитайте** растворимость (s) AgCl(тв) в воде при 298 K в моль $л^{-1}$.

Расчет:

$s =$ моль $л^{-1}$

3. Для **цитаты C**: в растворах с высокой концентрацией хлорид-ионов образуется комплекс со стехиометрией 1:2. Ниже приведена шкала pCl без масштаба (значения pCl увеличиваются слева направо). **Запишите** в каждую область шкалы формулу преобладающей в растворе или существующей в твердом виде при этих условиях формы серебра. Указывать значения pCl на границах областей не требуется.



Для **цитаты D:** при добавлении водного раствора аммиака к хлориду серебра образуется комплекс с *n* молекулами аммиака.

4. **Запишите** уравнение реакции (с коэффициентами) образования комплекса $[Ag(NH_3)_n]^+$ из хлорида серебра и **рассчитайте** соответствующую константу равновесия.

Уравнение реакции:

Расчет:

K =

Если вы забыли простейшую аналитику и не смогли рассчитать значение K, используйте величину $K = 10^{-3}$ при последующих вычислениях.

5. К суспензии 0.1 моль хлорида серебра в 1 л воды добавляют аммиак вплоть до полного растворения твердого вещества. После этого $[NH_3]$ = 1.78 моль л$^{-1}$. **Определите** стехиометрию комплекса. Разбавлением раствора пренебрегите.

Расчеты:

n =

6. **Запишите** уравнение реакции (с коэффициентами), которая описана в **цитате E**.

7. Морская вода обладает слабощелочной реакцией и обогащена кислородом. В данных условиях металлическое серебро может восстанавливать кислород. З**апишите** уравнение реакции (с коэффициентами), которая соответствует образованию твердого вещества, упомянутого в **цитате F**. Для кислорода стехиометрический коэффициент должен быть равен 1. **Рассчитайте** константу равновесия для данной реакции при 298 K.

Уравнение реакции:

Расчеты:

K =

Часть B: Метод Мора

Метод Мора основан на колориметрическом титровании хлорид-ионов (Cl^-) ионами серебра (Ag^+) в присутствии хромата калия ($2K^+$, CrO_4^{2-}). Три капли (0.5 мл) раствора K_2CrO_4 с концентрацией $7.76 \cdot 10^{-3}$ моль $л^{-1}$ добавляют к $V_0 = 20.00$ мл раствора хлорида натрия неизвестной концентрации C_{Cl^-}. Полученный раствор титруют раствором нитрата серебра (Ag^+, NO_3^-) с концентрацией $C_{Ag^+} = 0.050$ моль $л^{-1}$, что приводит к моментальному выпадению осадка твердого вещества **A**. Красный осадок (твердое вещество **B**) появляется при $V_{Ag^+} = 4.30$ мл.

8. **Запишите** уравнения двух реакций (с коэффициентами), которые протекают в данном эксперименте. **Вычислите** константы равновесия этих реакций.

K_1 =

K_2 =

9. **Напишите формулы** твердых веществ **A** и **B**.

Твердое вещество **A**:

Твердое вещество **B**:

10. **Рассчитайте** неизвестную концентрацию хлорид-ионов C_{Cl^-} в растворе хлорида натрия.

Расчеты:

C_{Cl^-} = моль $л^{-1}$

Если с аналитикой совсем плохо, и вам не удалось получить ответ, используйте величину $C_{Cl^-} = 0.010$ моль $л^{-1}$ при последующих вычислениях.

11. **Рассчитайте** минимальный объем V_{Ag}(мин), необходимый для появления осадка AgCl(тв).

Расчеты:

V_{Ag}(мин) = мл

12. **Рассчитайте** остаточную концентрацию хлорид-ионов ($[Cl^-]_{ост}$) в момент, когда начинается образование осадка хромата серебра. Сравнением двух величин **обоснуйте**, почему CrO_4^{2-} является подходящим индикатором для определения конечной точки титрования.

Расчеты:

$[Cl^-]_{ост}$ = моль $л^{-1}$

CrO_4^{2-} является подходящим индикатором конечной точки титрования, так как:

Задача Т4 7 баллов	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Всего
	Очки	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Результат									

Задача Т4: От черного пороха к открытию иода

В 19 веке французский предприниматель Б. Куртуа занимался получением нитрата **A** ($\mathbf{M}_A(NO_3)_m$), используемого в производстве черного пороха. Вещество **A** сперва импортировали из Азии, а затем начали производить из нитрата **B** ($\mathbf{M}_B(NO_3)_n$) обменной реакцией с соединением **C**, получаемым из водорослей.

1. **Установите** формулы нитратов **A** и **B**, представляющих собой безводные соли щелочных или щелочноземельных металлов ($\mathbf{M_A}$ и $\mathbf{M_B}$). Известно, что образец одного из нитратов содержит не более 1 % по массе не содержащих металлы примесей, а образец второго нитрата содержит 9 ± 3 % по массе таких примесей. Массовая доля металла $\mathbf{M_A}$ в одном из образцов равна 38.4 %, а массовая доля металла $\mathbf{M_B}$ в другом образце равна 22.4 %. Подтвердите свой ответ **расчетами**.

A: _____ **B**: _____

Для получения **A** к раствору, содержащему 442.8 г вещества **B**, прибавили твердое вещество **C** массой 262.2 г. Известно, что при этом **B** находится в избытке. В результате образовалось 190.0 г белого осадка **D**. Осадок отфильтровали, фильтрат выпарили досуха, и полученную твердую смесь **E** нагревали до тех пор, пока масса остатка (содержащего только нитриты, NO_2^-) не перестала изменяться. При этом единственным газообразным продуктом был кислород: его объем составил 60.48 л при 0 °C и 1 атм.

2. **Рассчитайте** массовые доли компонентов в смеси **E**, считая, что она состоит только из соединений **A** и **B** и не содержит никаких примесей. При синтезе использовалось чистое безводное вещество **C**.

Расчеты:

масс.% (**A**): масс.% (**B**):

3. **Установите** формулы соединений **C** и **D**, **запишите** уравнение реакции между **B** и **C**.

Расчеты

C: **D**:

Уравнение реакции между **B** и **C**:

В 1811 году, работая с золой водорослей, Куртуа заметил, что медные сосуды изнашиваются быстрее, чем обычно. Когда он изучал это явление, кошка вошла в лабораторию и опрокинула раствор концентрированной серной кислоты на сухую золу. При этом немедленно выделились фиолетовые пары (реакция **1,** в ней серная кислота является окислителем). Так был открыт иод (I_2)! Иод был причиной коррозии меди (реакция **2**). Впоследствии Куртуа открыл производство иода действием хлора на водоросли (реакция **3**). В настоящее время иод получают, используя NO_3^-, I^-, H^+ (реакция **4**) или IO_3^-, I^-, H^+ (реакция **5**).

4. **Запишите** уравнения (с коэффициентами) реакций **1–5**.

1	
2	
3	
4	
5	

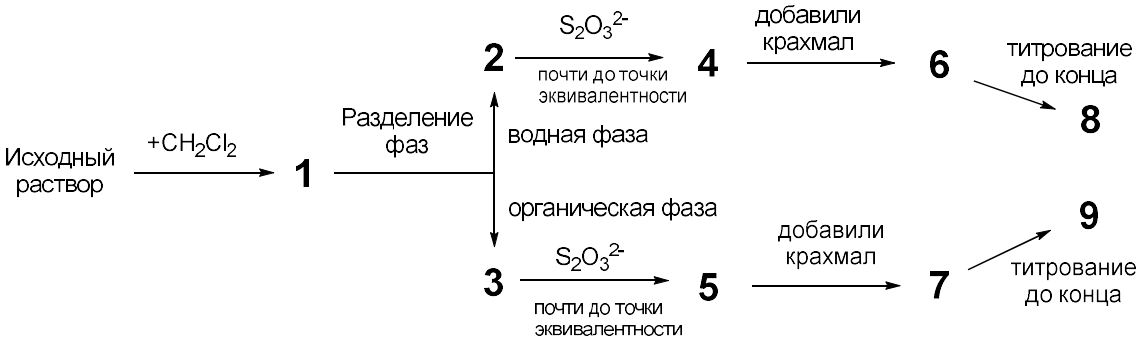
Растворимость иода в воде очень мала, но резко возрастает при добавлении иодид-ионов. При этом образуется трииодид-ион I_3^-:

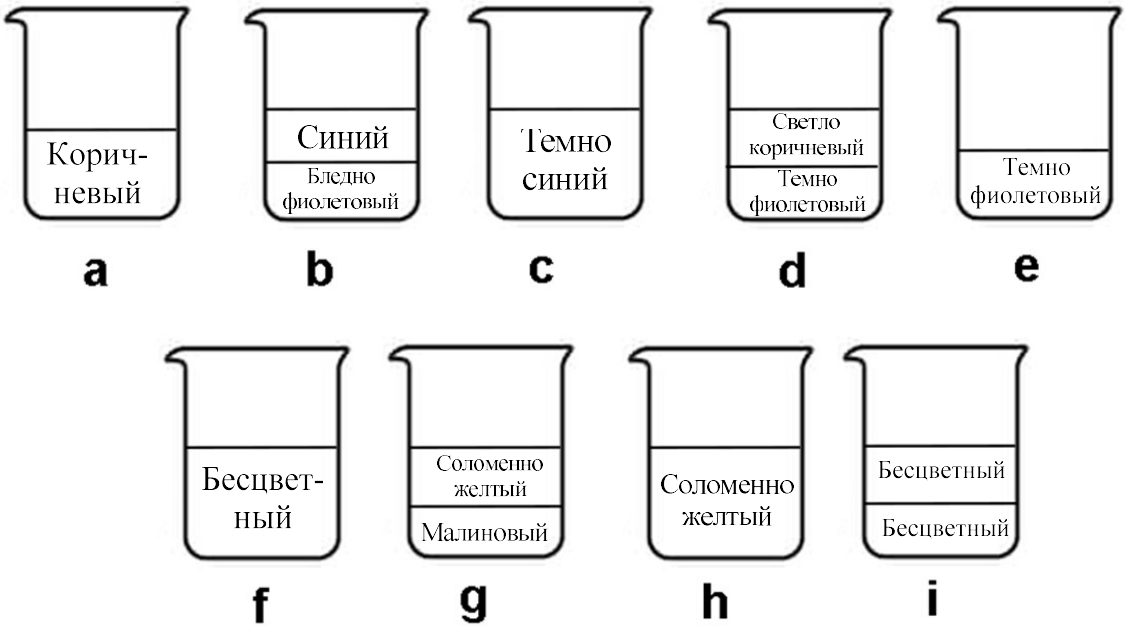
$$I^-(\text{водн.}) + I_2(\text{водн.}) = I_3^-(\text{водн.}) \qquad \text{(реакция } \mathbf{6})$$

Равновесие (**6**) может быть изучено с помощью экстракции I_2 дихлорметаном. Ионы I^- и I_3^- нерастворимы в органических растворителях, а I_2 растворим хорошо. При экстракции

иода дихлорметаном его концентрация в органической фазе в 15 раз превышает концентрацию в воде.

Был проведен следующий эксперимент. Исходный раствор приготовили растворением кристаллического иода в 50.0 мл водного раствора, содержащего 0.1112 г иодида калия. К исходному раствору добавили 50.0 мл дихлорметана и смесь тщательно перемешали до установления равновесия. После разделения фаз каждая из них была оттитрована в присутствии крахмала, на что потребовалось 16.20 мл (для органической фазы) и 8.00 мл (для водной фазы) стандартного раствора тиосульфата натрия. 1.000 л этого раствора был приготовлен из 14.9080 г пентагидратата тиосульфата натрия. Схема эксперимента представлена ниже:





5. **Установите** соответствие между номером смеси на верхней схеме (**1-9**) и буквой (**a**–**i**) на рисунке.

Номер смеси	Буква, обозначающая стакан
1	
2	
3	
4	
5	
6	
7	
8	
9	

6. **Приведите** уравнения двух возможных реакций в водной фазе, протекающих при титровании иода тиосульфатом натрия.

7. **Рассчитайте** массу иода, взятого для приготовления исходного раствора.

Расчеты:

$m(I_2)$ = г

8. **Рассчитайте** константу равновесия K для реакции (**6**).

Расчеты

K =

Задача T5 8 баллов	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Всего
	Очки	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Результат													

Задача T5: Комплекс азобензол – β-циклодекстрин для наномашин

Наномашины - это молекулярные устройства, которые позволяют преобразовывать энергию в механическое движение, например, для доставки лекарств. Многие наномашины используют изомеризацию азосоединений (R–N=N–R') при облучении.

1. **Изобразите** стереоизомеры азобензола (H_5C_6–N=N–C_6H_5) и **проведите** в каждой молекуле линию между двумя самыми удаленными атомами углерода. **Сравните** расстояния между этими атомами ($d_{транс}$ и $d_{цис}$), поставив знак "больше" или "меньше".

транс-	*цис-*
Сравнение: $d_{транс}$	$d_{цис}$

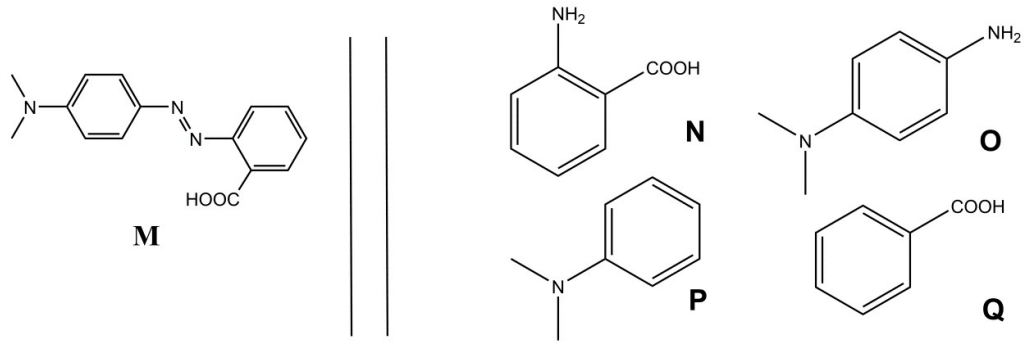


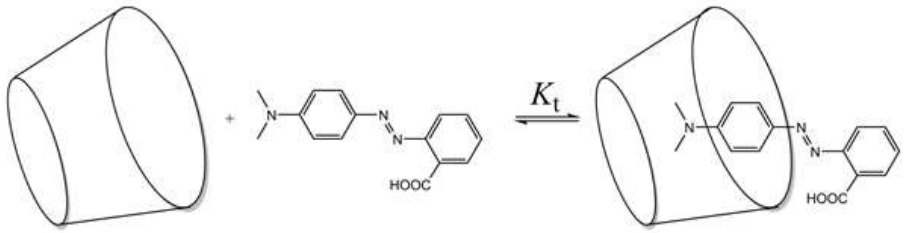
*Рис. 1 – Возможные реагенты для синтеза **M***

2. Соединение **M** может быть синтезировано в две стадии из простых реагентов (рис. 1). Среди этих реагентов (от **N** до **Q**) **выберите** те, из которых можно получить **M** с очень высокой региоселективностью. Нитрит натрия ($NaNO_2$) в холодном водном растворе соляной кислоты используется в качестве реагента для первой стадии этого синтеза.

Реагенты:	и

Определение константы устойчивости $K_{\text{транс}}$

β-циклодекстрин (**C**, рис. 2) является циклическим гептамером глюкозы, который может образовывать комплексы включения с азосоединениями. В пунктах с 3 по 6 на основе спектроскопических данных надо определить константу устойчивости $K_{\text{транс}}$, соответствующую образованию комплекса включения $\mathbf{CM}_{\text{транс}}$, как показано на рис. 2.



C $\mathbf{M}_{\text{транс}}$ $\mathbf{CM}_{\text{транс}}$

Рис. 2 – Образование комплекса включения $\mathbf{CM}_{\text{транс}}$

Был приготовлен ряд растворов путем смешения растворов **C** и $\mathbf{M}_{\text{транс}}$ в разных отношениях. Обозначим начальные концентрации веществ в этих растворах $[\mathbf{C}]_0$ и $[\mathbf{M}_{\text{транс}}]_0$. В приготовленных растворах $[\mathbf{M}_{\text{транс}}]_0$ одна и та же, а $[\mathbf{C}]_0$ варьируется. При фиксированной длине волны измеряли разность оптической плотности ΔA между каждым из приготовленных растворов и раствором чистого $\mathbf{M}_{\text{транс}}$. Обозначим молярные коэффициенты экстинкции $\mathbf{CM}_{\text{транс}}$ и $\mathbf{M}_{\text{транс}}$ как $\varepsilon_{\text{CMтранс}}$ и $\varepsilon_{\text{Mтранс}}$, соответственно. L – длина оптического пути. Поглощением **C** можно пренебречь.

3. **Покажите**, что $\Delta A = \alpha \cdot [\mathbf{CM}_{\text{транс}}]$ и **выразите** α через введенные выше физические величины.

Расчеты:
$\alpha =$

4. **<u>Покажите</u>**, что, когда **C** находится в большом избытке по отношению к $\mathbf{M}_{\text{транс}}$ (то есть $[\mathbf{C}]_0 >> [\mathbf{M}_{\text{транс}}]_0$), концентрацию **C** можно считать постоянной, $[\mathbf{C}] \simeq [\mathbf{C}]_0$.

Выкладки:

5. **<u>Покажите</u>**, что, когда **C** находится в большом избытке по отношению к $\mathbf{M}_{\text{транс}}$ (то есть $[\mathbf{C}]_0 >> [\mathbf{M}_{\text{транс}}]_0$), то $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [\mathbf{C}]_0}{1+K_t \cdot [\mathbf{C}]_0}$ и **<u>выразите</u>** β через константу(ы) и начальную(ые) концентрацию(и).

Выкладки:

$\beta =$

6. **Определите** $K_{транс}$, используя экспериментальные данные (рис. 3).

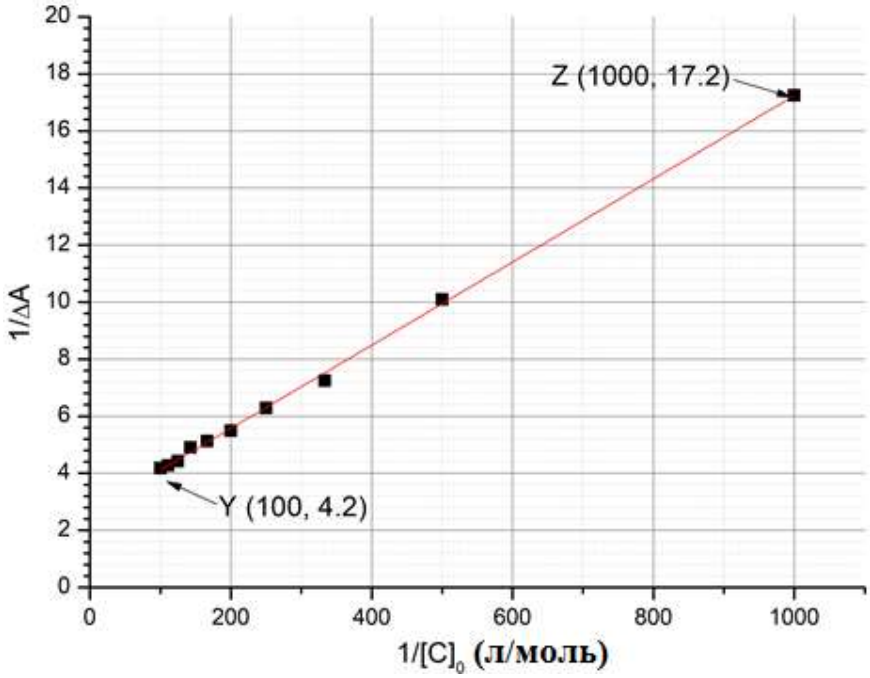


*Рис. 3 – Зависимость 1/ΔA от 1/[**C**]$_0$*

Расчеты:

$K_{транс}$ =

Определение константы устойчивости $K_{\text{цис}}$

В пунктах с 7 по 9 вы должны определить с помощью кинетических данных константу устойчивости K_c, соответствующую образованию комплекса включения **СМ$_{\text{цис}}$** из **М$_{\text{цис}}$**. Образец, изначально содержащий только **М$_{\text{транс}}$**, облучают, получая **М$_{\text{цис}}$**, начальная концентрация которого, [**М$_{\text{цис}}$**]$_0$, известна. **М$_{\text{цис}}$** (свободный или в составе комплекса включения) затем термически изомеризуется в **М$_{\text{транс}}$**. В отсутствие **С** изомеризация описывается кинетикой первого порядка с константой скорости k_1. Все равновесия комплексообразования устанавливаются быстрее, чем происходят процессы изомеризации. Кинетическая схема, соответствующая этому эксперименту, представлена на рис. 4.

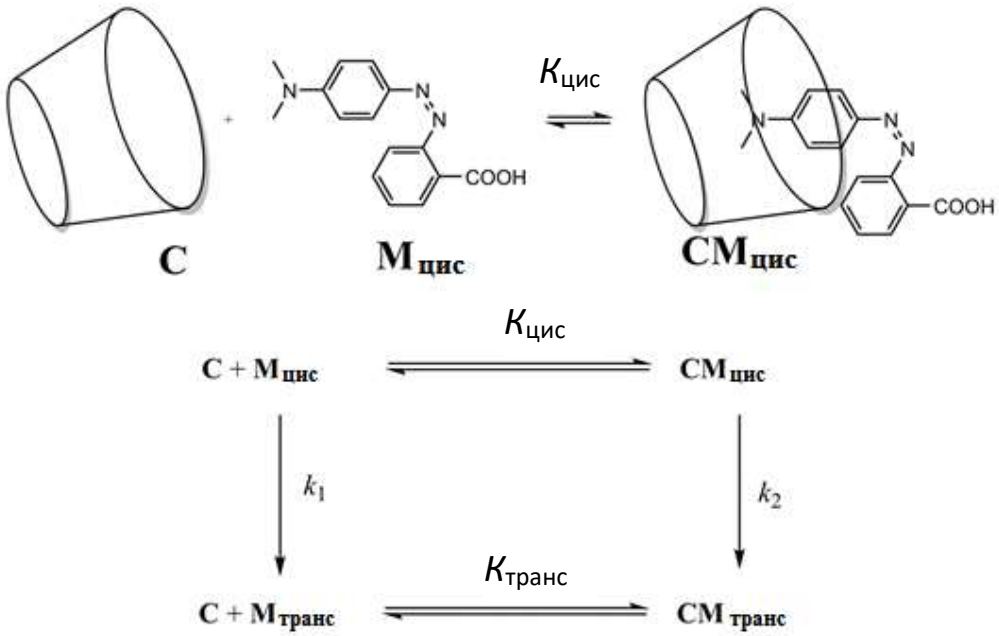


*Рис. 4 – Кинетическая схема изомеризации **М$_{\text{цис}}$** в присутствии **С***

Скорость расходования r общего количества **М$_{\text{цис}}$** (свободного и связанного в комплекс) определяется следующим образом:

$$r = k_1[\mathbf{M_{цис}}] + k_2[\mathbf{CM_{цис}}]$$

Экспериментально r описывается кинетическим уравнением первого порядка с эффективной константой скорости $k_{\text{эфф}}$:

$$r = k_{\text{эфф}}\,([\mathbf{M_{цис}}] + [\mathbf{CM_{цис}}])$$

7. **<u>Покажите</u>**, что $k_{\text{эфф}} = \frac{\gamma+\delta\cdot k_2[\mathbf{C}]}{1+K_c[\mathbf{C}]}$ и **<u>выразите</u>** γ и δ через известную(ые) константу(ы).

Выкладки:

γ = δ =

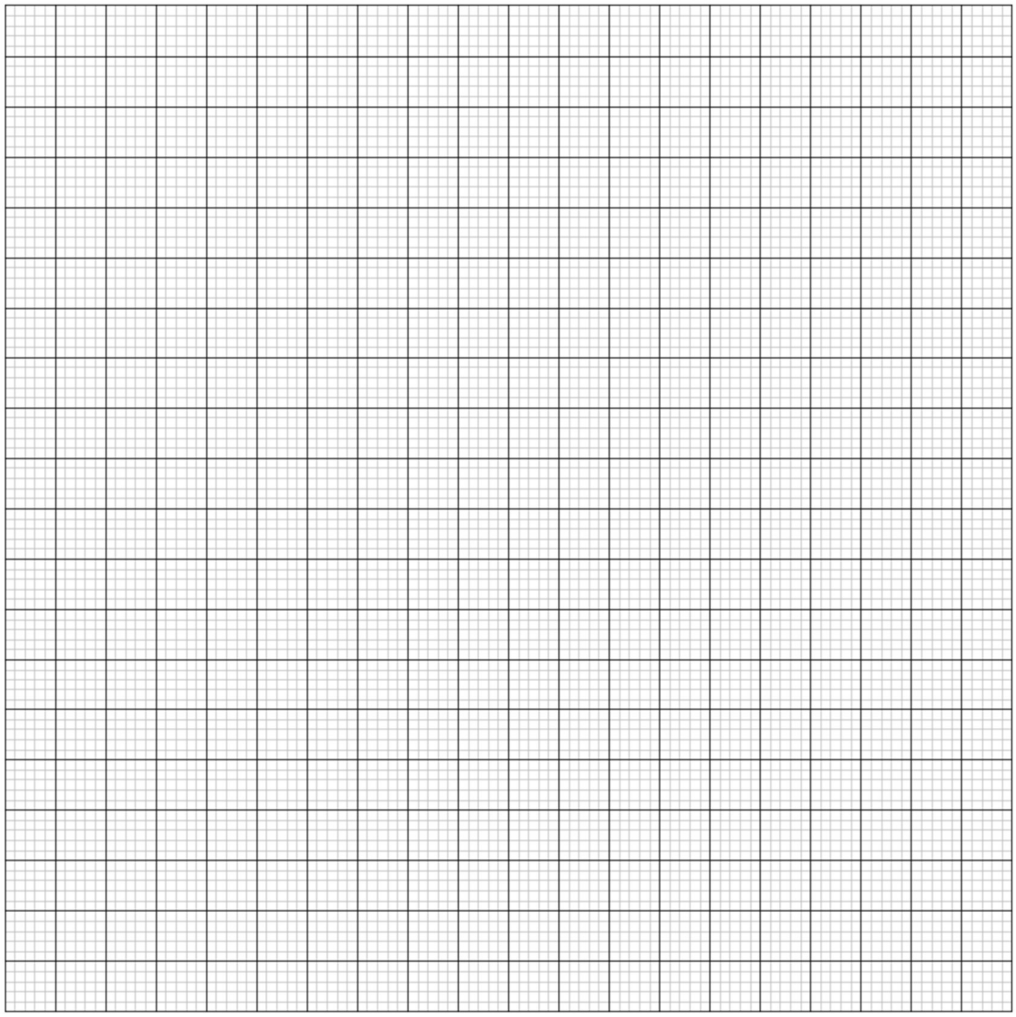
8. **Выберите**, при каком(их) условии(ях) период полупревращения $t_{1/2}$, соответствующий $k_{эфф}$, можно выразить следующим образом: $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma}\ (1 + K_c[\mathbf{C}]_0)$, считая, что $[\mathbf{C}]_0 >> [\mathbf{M_{цис}}]_0$. **Обоснуйте** свой ответ соответствующими выкладками .

☐ Очень медленная изомеризация **$M_{цис}$** в циклодекстрине
☐ Очень медленная изомеризация свободного **$M_{цис}$**
☐ **$CM_{цис}$** является очень стабильным
☐ **$CM_{транс}$** является очень стабильным

Выкладки:

9. Предполагая, что условие(ия) в пункте 8 выполняется(ются), с помощью линейной регрессии **определите** $K_{цис}$, используя данные ниже. Вы можете использовать калькулятор или построить график.

$[\mathbf{C}]_0$ (моль л$^{-1}$)	$t_{1/2}$ (с)	$[\mathbf{C}]_0$ (моль л$^{-1}$)	$t_{1/2}$ (с)
0	3.0	$3.0\cdot10^{-3}$	5.9
$1.0\cdot10^{-4}$	3.2	$5.0\cdot10^{-3}$	7.7
$5.0\cdot10^{-4}$	3.6	$7.5\cdot10^{-3}$	9.9
$1.0\cdot10^{-3}$	4.1	$1.0\cdot10^{-2}$	12.6



Уравнение линейной регрессии:

$K_{\text{цис}}$ =

Наномашины

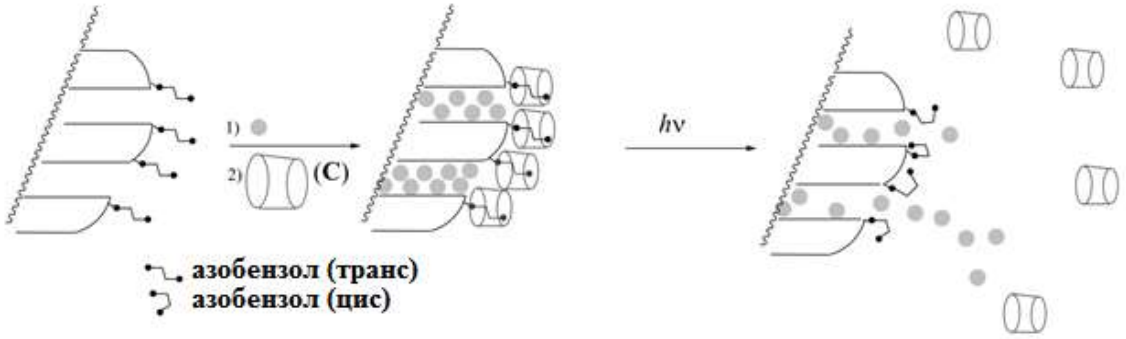


Рис. 5 – Разрушение комплекса включения азобензол-циклодекстрин, вызванное фотоизомеризацией, для доставки лекарственного средства (показано серыми кружками)

Другое соединение азобензола (для которого $K_{цис} << K_{транс}$), первоначально находящееся в *транс*-форме, ковалентно пришито на диоксид кремния (рис. 5). Поры диоксида кремния заполнены красителем, имитирующим лекарственное средство (родамин Б, обозначен серыми кружками на рис. 5). При добавлении **C** образуется комплекс включения, который блокирует поры и предотвращает высвобождение красителя.

10. **Выберите** наиболее подходящее условие (только один вариант), чтобы поры изначально блокировались в присутствии **C**, и краситель мог высвобождаться при облучении.

☐	$K_{транс} >> 1$
☐	$K_{транс} >> 1$ и $K_{цис} << 1$
☐	$K_{транс} / K_{цис} << 1$
☐	$K_{транс} >> 1$ и $K_{цис} >> 1$
☐	$K_{цис} << 1$

Порошок диоксида кремния с пришитым комплексом азобензол-циклодекстрин, заполненный красителем, помещают в угол кюветы (рис. 6), при этом порошок не может перейти в раствор. Порошок облучают при длине волны λ_1, чтобы вызвать высвобождение красителя из пор (рис. 5). Чтобы следить за процессом высвобождения, измеряют оптическую плотность раствора при длине волны λ_2.

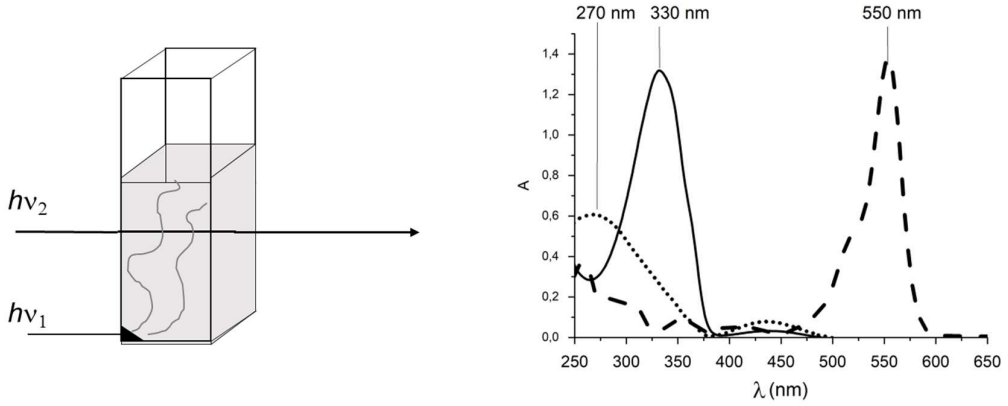


Рис. 6 – Слева: экспериментальная установка, используемая для слежения за процессом высвобождения красителя; справа: спектры поглощения транс-азобензола (сплошная линия), цис-азобензола (линия точками) и родамина Б (пунктирная линия)

11. **Определите** λ_1.

$\lambda_1 =$ нм

12. **Определите** λ_2.

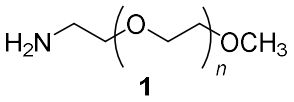
$\lambda_2 =$ нм

Задача Т6 8 баллов	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Всего
	Очки	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Результат										

Задача Т6: Характеризация блок-сополимера

Блок-сополимеры, получаемые путем сшивки разных полимеров (блоков), обладают уникальными свойствами, например, способностью к самосборке в надмолекулярные структуры. В данной задаче рассматривается синтез и характеризация такого полимера.

Изучение первого блока



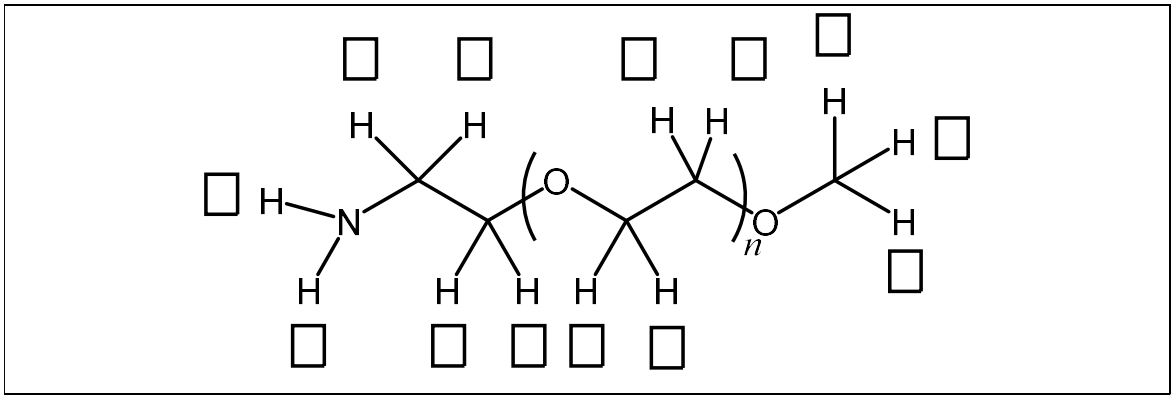
1

В этой части мы изучим водорастворимый гомополимер **1** (α-метокси-ω-аминополиэтиленгликоль).
В спектре ^{1}H ЯМР соединения **1** (DMSO-d_6, 60 °C, 500 МГц) наблюдаются следующие сигналы:

Индекс	δ (м.д.)	Интегральная интенсивность
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	~ 3.5	133.7

*Таблица 1, *в присутствии D_2O сигнал при 2.7 м.д. исчезает.*

1. **<u>Соотнесите</u>** пики в ^{1}H ЯМР спектре (a, b, c, d) из Таблицы 1 с каждым из приведенных ниже протонов.



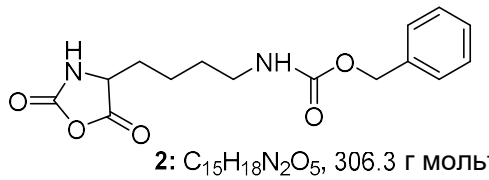
2. **Выразите** среднюю степень полимеризации n как функцию интегральной интенсивности сигнала OC_2H_4 (A_{OC2H4}) повторяющегося звена и интегральной интенсивности сигнала OCH_3 (A_{OCH3}) концевой группы. **Вычислите** n.

n =

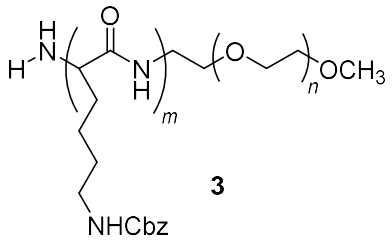
Если вы забыли, чему вас учили на химфаке, и не смогли найти n, вы можете использовать значение n = 100 во всех последующих пунктах данной задачи.

Изучение сополимера, построенного из двух блоков

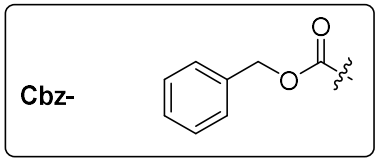
Синтез второго блока сополимера проводится в ходе реакции соединения **1** с соединением **2** (N-карбоксиангидрид ε-(бензилоксикарбонил)-лизина), в результате которой образуется блок-сополимер **3**.



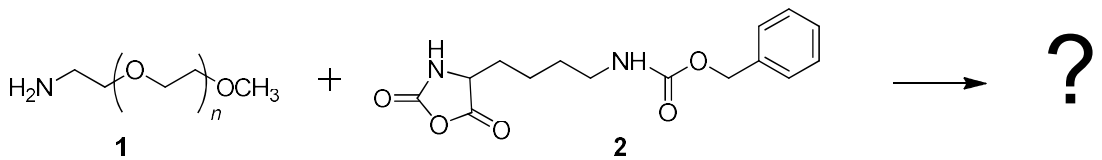
2: $C_{15}H_{18}N_2O_5$, 306.3 г моль$^{-1}$



3



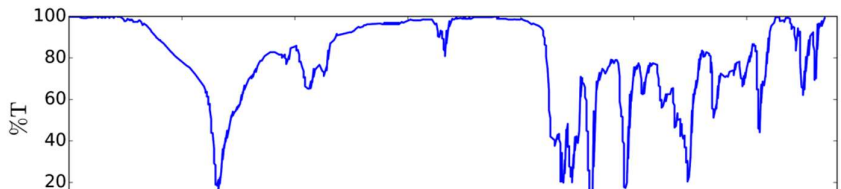
3. **Изобразите** структурную формулу интермедиата, который образуется на первой стадии при добавлении **1** к **2**. Учтите, что в ходе второй стадии выделяется газ **G**. **Изобразите** структурную формулу **G**.



1 **2**

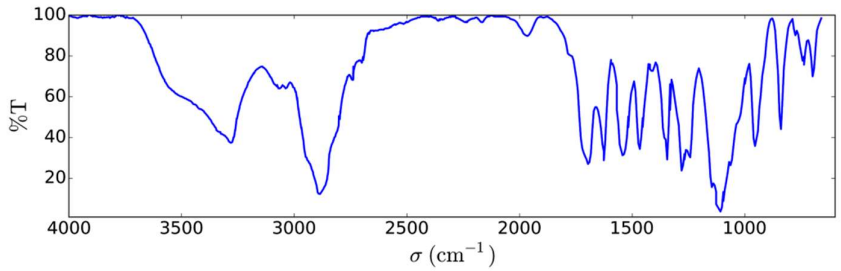
G:

4. Характеризацию соединений часто проводят по инфракрасным (ИК) спектрам. **Соотнесите** три ИК спектра, представленных ниже, с соединениями **1**, **2** и **3**.



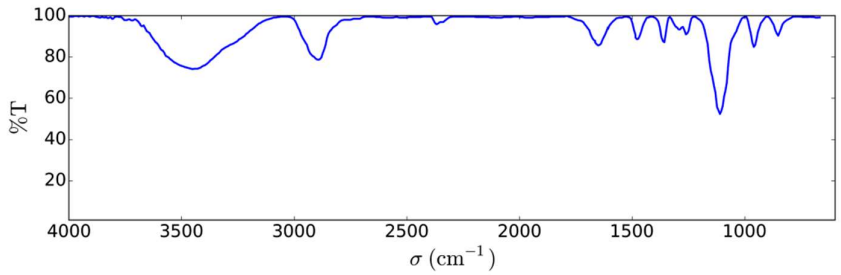
Соединение:

☐ **1** ☐ **2** ☐ **3**



Соединение:

☐ **1** ☐ **2** ☐ **3**



Соединение:

☐ **1** ☐ **2** ☐ **3**

5. ^{1}H ЯМР спектр сополимера **3** (DMSO-d_6, 60 °C, 500 МГц) приведен на рис. 1. Используя некоторые или все сигналы, интегральная интенсивность которых указана в Таблице 2, **рассчитайте** среднечисловую молярную массу M_n, используя значение n из пункта 2. **Обведите** кружочком(ами) группу(ы) атомов, которые вы используете для расчетов, а также **укажите** соответствующий(ие) ей(им) символ(ы) (α, β…).

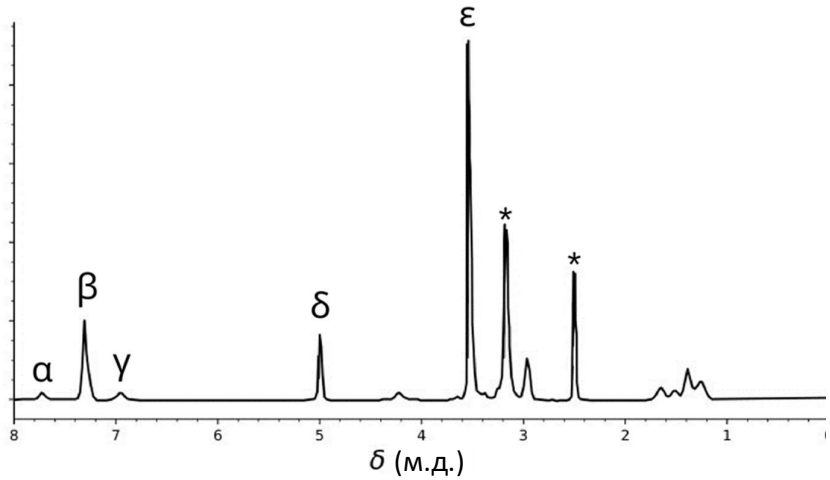
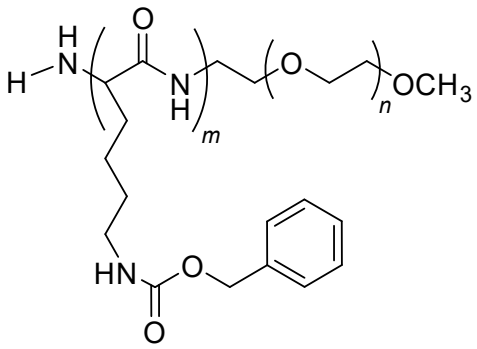


*Рис. 1 – сигналы, помеченные *, относятся к растворителю и воде.*

Таблица 2

Пик	Интегральная интенсивность
α	22.4
ß	119
γ	23.8
δ	47.6
ε	622



M_n = кг моль$^{-1}$

Запишите ответ с двумя цифрами после запятой.

Реакция между **1** и **2**, проведенная при 40 °C, привела к образованию сополимера **3a** через 20 ч, сополимера **3b** через 25 ч и сополимера **3c** через 30 ч. Результаты гель-фильтрации, также называемой эксклюзионной хроматографией, приведены на рис. 2.

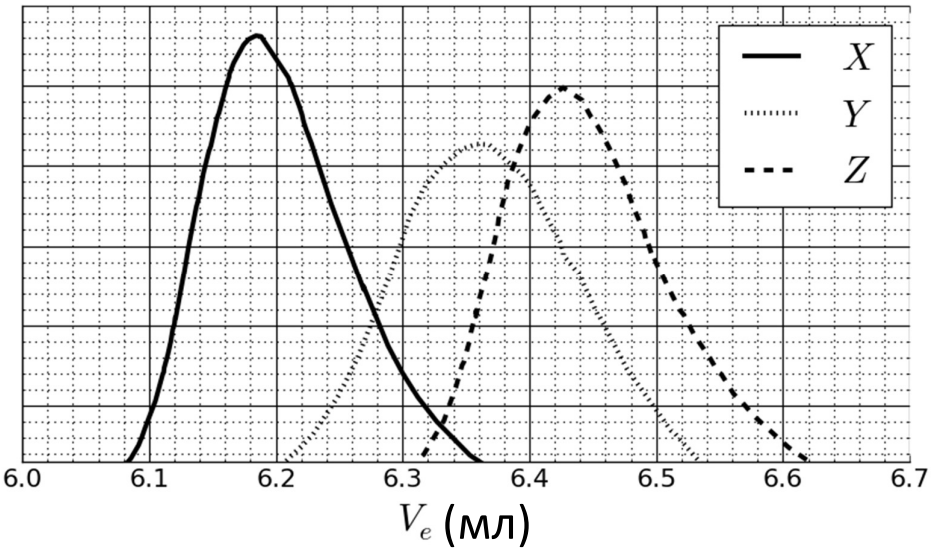


*Рис. 2. Хроматограмма сополимеров **3a**, **3b** и **3c** в виде зависимости от объёма элюента, V_e*

6. **Соотнесите** кривые на рис. 2 с сополимерами **3a**, **3b** и **3c**.

3a:	☐ *X*	☐ *Y*	☐ *Z*
3b:	☐ *X*	☐ *Y*	☐ *Z*
3c:	☐ *X*	☐ *Y*	☐ *Z*

С целью калибровки хроматограммы была использована смесь стандартных полимеров с известными массами (3, 30, 130, 700 и 7000 кг моль$^{-1}$) (рис. 3).
Логарифм молярной массы является линейной функцией объема элюента, V_e.

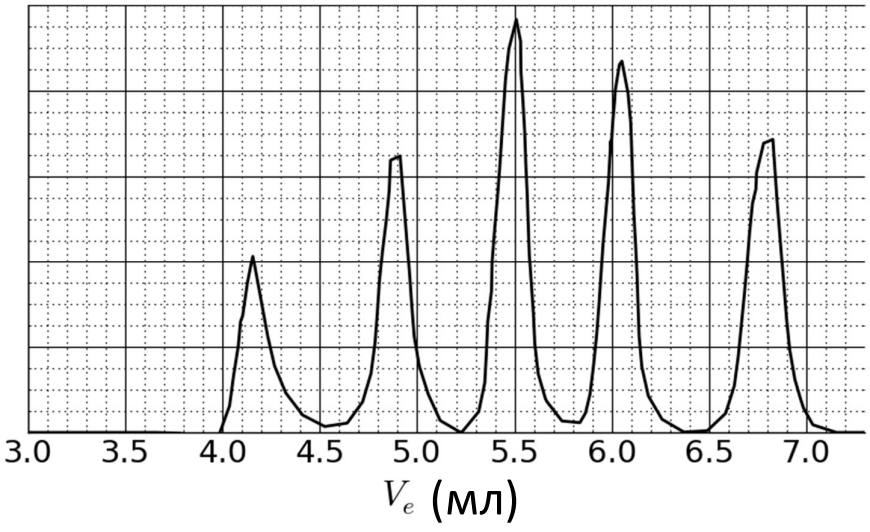
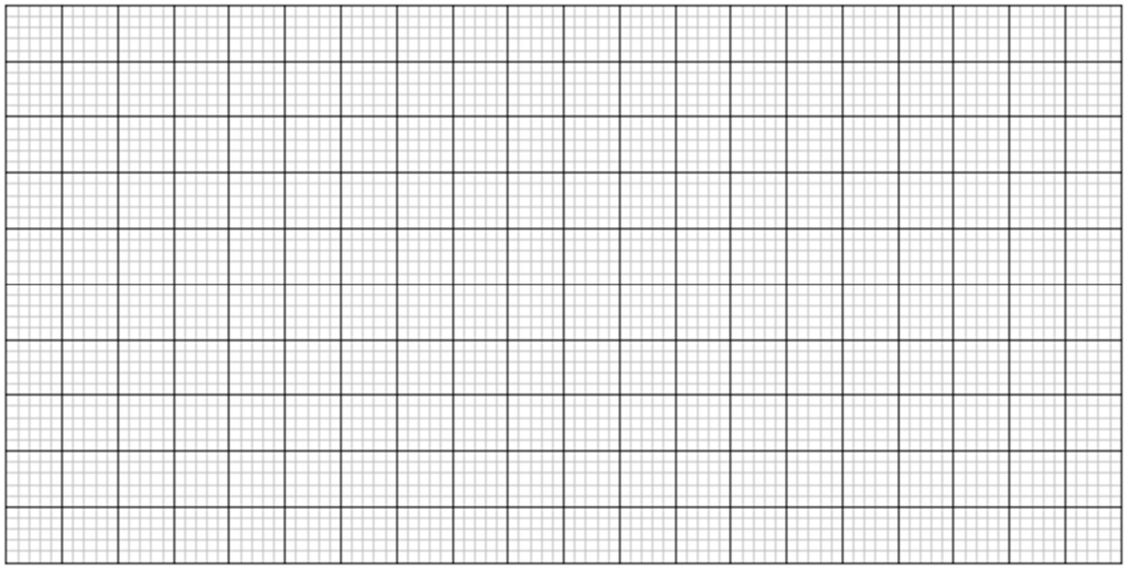


Рис. 3. Хроматограмма смеси стандартных полимеров

7. Из анализа кривых на рис. 2 и 3 **определите** V_e сополимера, которому соответствует кривая *X*. Используйте найденное значение для **оценки** степени полимеризации *m* второго блока. **Приведите ваши расчеты**; вы можете использовать калькулятор или построить график.

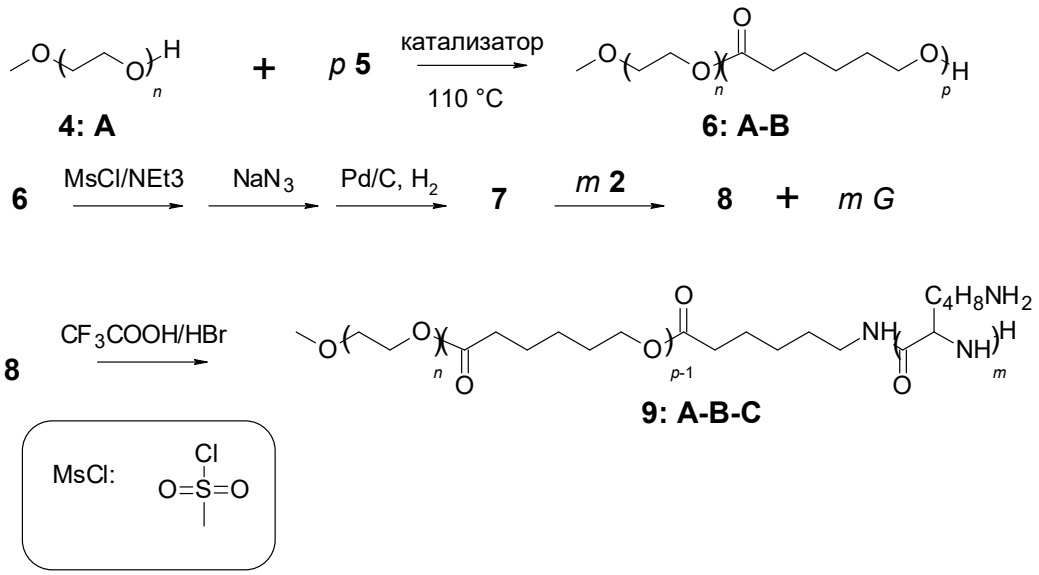
V_e = мл



m =

Синтез триблок-сополимера

Триблок-сополимер **9** может быть использован в биологических исследованиях, связанных с образованием мицелл. Сополимер **9** может быть синтезирован путем внедрения среднего блока **B** с использованием мономера **5**.



8. **Изобразите** структуры **5**, **7** и **8**.

5 (Учтите, что образуется единственный продукт «**6: A-B**)

7 (Учтите, что на последней стадии выделяется газ)

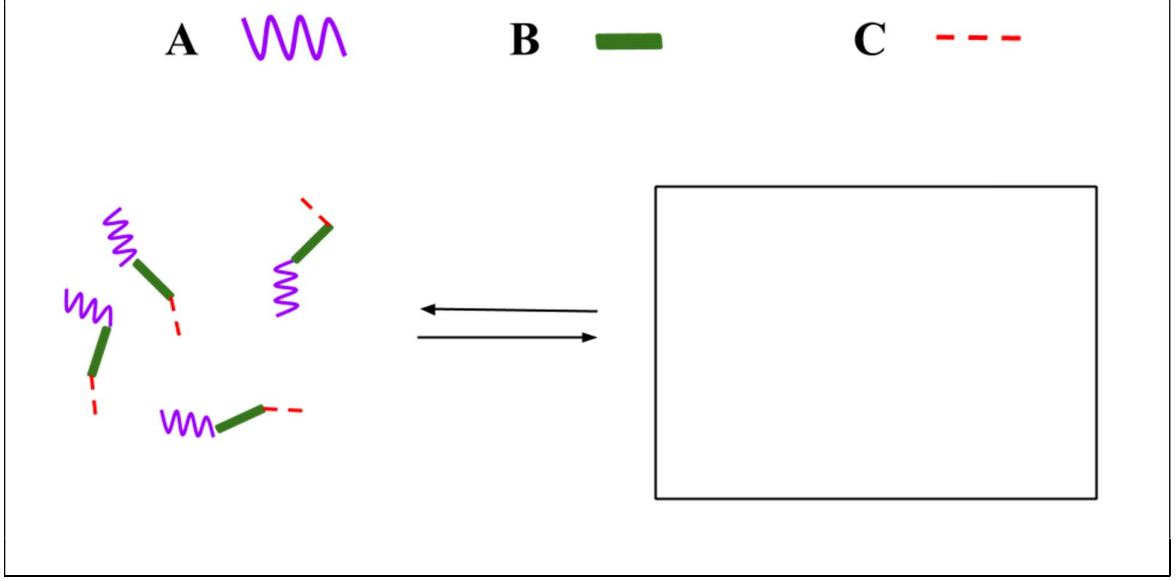
8

9. Амфифильный блок-сополимер **9: A-B-C** находит применение в медицине, поскольку способен самопроизвольно собираться в мицеллы в водной среде (pH = 7). Для каждого блока сополимера **<u>укажите</u>**, является он гидрофильным или гидрофобным. **<u>Изобразите</u>** схему мицеллы, построенной из 4 молекул сополимера.

A: ☐ гидрофобный ☐ гидрофильный

B: ☐ гидрофобный ☐ гидрофильный

C: ☐ гидрофобный ☐ гидрофильный



Задача Т7 6 баллов	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Всего
	Очки	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Результат												

Задача Т7: Движение циклов в [2]катенане

В 2016 году Саваж, Стоддарт и Феринга были удостоены Нобелевской премии *"за дизайн и синтез молекулярных машин"*. Примером такой "машины" является [2]катенан, молекула которого содержит два сцепленных цикла. В этой системе один макроцикл содержит бидентантный фенантролиновый лиганд, а другой макроцикл содержит два лиганда: фенантролиновый и тридентантный терпиридиновый. Ион меди координируется к одному из лигандов каждого макроцикла. В зависимости от степени окисления меди (+1 или +2) образуется одна из двух конформаций ниже (Рис. 1).

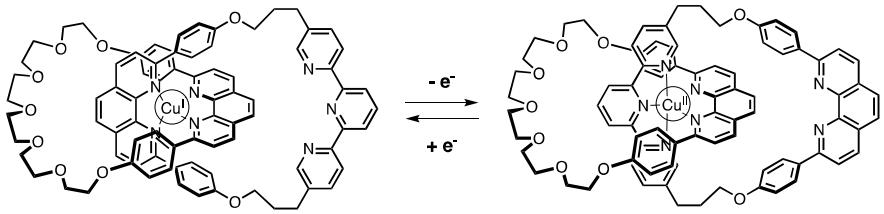
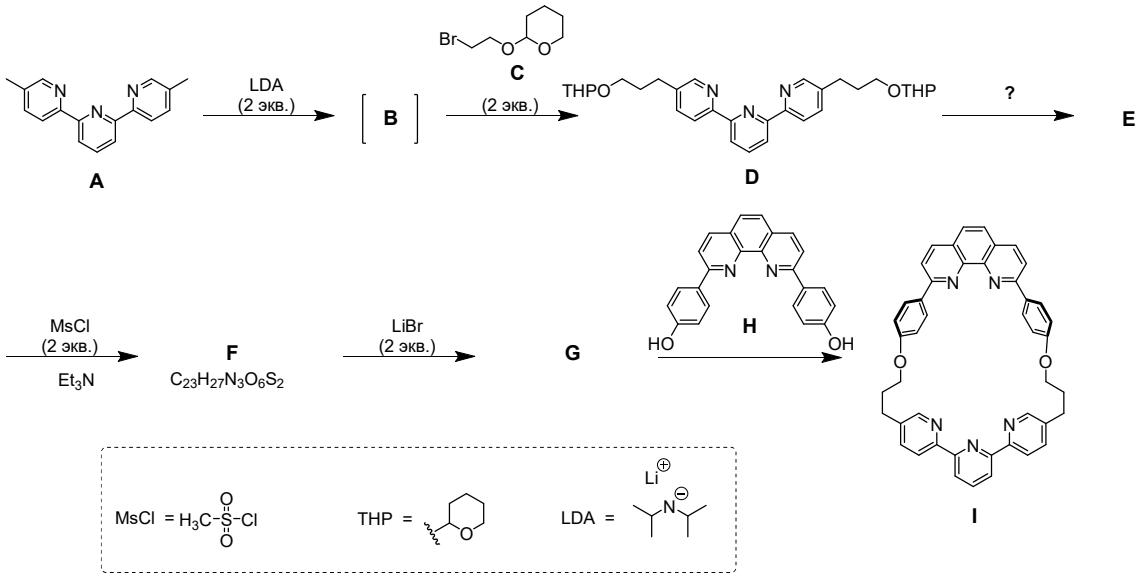


Рисунок. 1. Комплексообразование меди с [2]катенаном

Схема синтеза макроцикла приведена ниже:



1. **<u>Приведите</u>** структуру **B**.

B

2. **Приведите** структуры **E**, **F** и **G**.

E
F
G

3. Из приведенных ниже условий **выберите** то(те), в котором(ых) **D** превращается в **E**.

- ☐ H^+, H_2O
- ☐ OH^-, H_2O
- ☐ $NaBH_4$, CH_3OH
- ☐ H_2, Pd/C, ТГФ

4. В данном синтезе MsCl играет роль реагента для создания:

- ☐ уходящей группы
- ☐ защитной группы
- ☐ деактивирующей группы
- ☐ направляющей группы

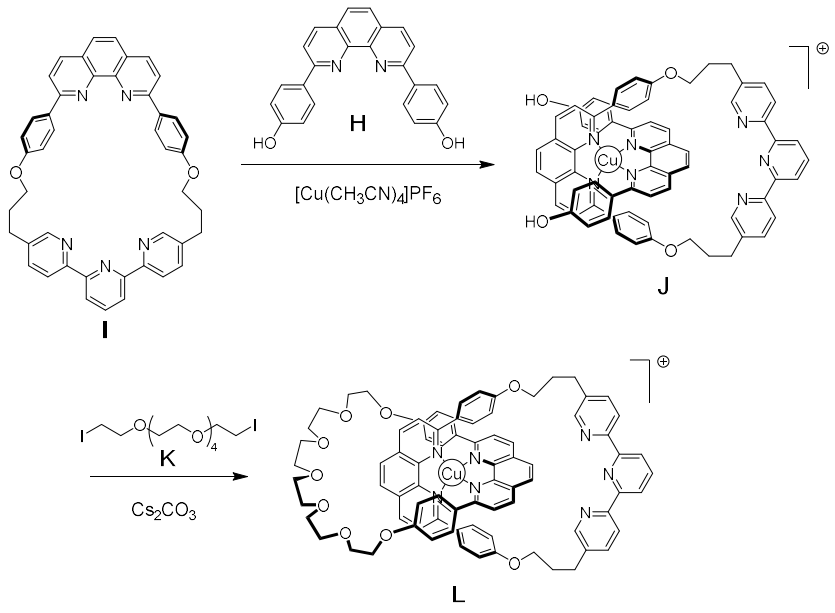
5. Вещество **G** получают взаимодействием **F** и LiBr в ацетоне. Это реакция:

☐ электрофильного ароматического замещения ☐ нуклеофильного ароматического замещения ☐ S_N1 ☐ S_N2

6. **<u>Нарисуйте</u>** переходное состояние скорость-лимитирующей стадии реакции **F → G** с указанием стереохимии (изобразите только один реакционный центр). Углеродную цепь обозначьте как R.

Переходное состояние:

В синтезе [2]катенана **L** используют темплатный эффект медного комплекса:



7. **<u>Запишите</u>** полную электронную конфигурацию Cu(0) в основном состоянии. **<u>Определите</u>** степень окисления Cu в комплексе **J** и **<u>приведите</u>** полную электронную конфигурацию свободного иона меди в этой степени окисления.

Полная электронная конфигурация Cu(0):

Степень окисления Cu в **J**:

Полная электронная конфигурация свободного иона меди в той же степени окисления, что и в **J**:

8. **Укажите** (отметьте галочкой) геометрию окружения иона меди в **L**. Считая, что эта геометрия идеальная, **изобразите** диаграмму расщепления d подуровня в поле лигандов и **заполните** ее электронами. **Приведите** максимальное значение спина (*S*) этого комплекса.

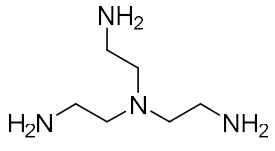
Геометрия окружения Cu в **L**:
☐ Октаэдрическая
☐ Тетраэдрическая
☐ Плоскоквадратная
☐ Тригональная бипирамида

Заполненная электронами диаграмма расщепления d подуровня:

S =

9. Из приведенных ниже соединений, выберите то(те), которое(ые) может(гут) удалить ион меди из **L** с образованием свободного [2]катенана:

☐ CH_3CN
☐ NH_4PF_6
☐ KCN
☐ tren



tren

В **L** ион меди может существовать в двух степенях окисления (+1 или +2), в которых координационные сферы различаются (тетра- или пента-координированный ион меди, Рис. 2).

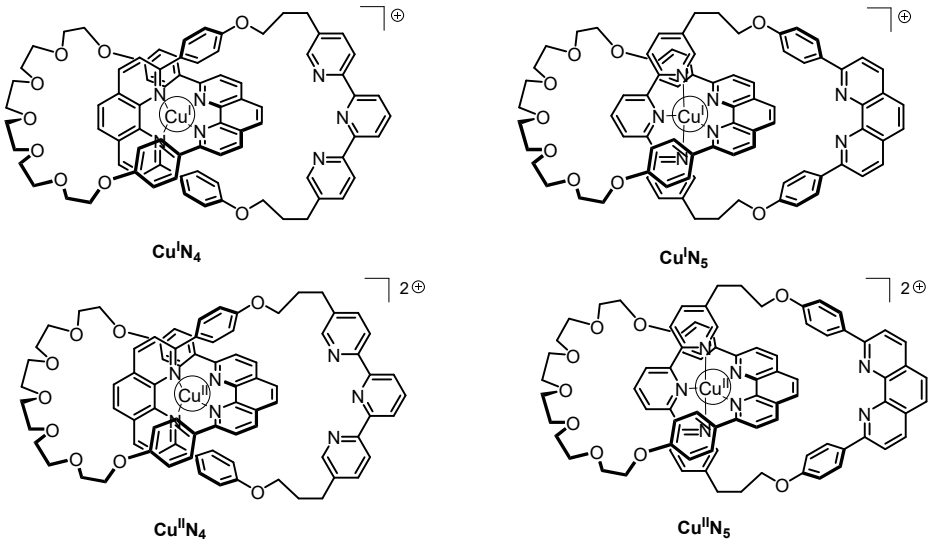


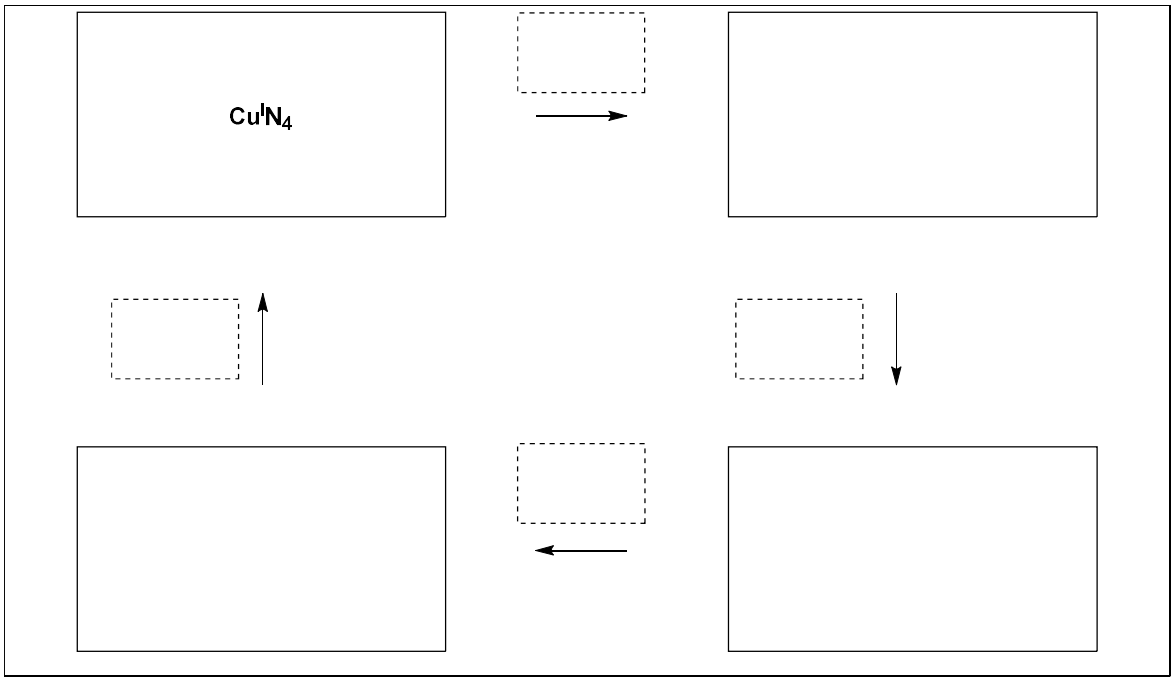
*Рис. 2. Состояния **L***

Устойчивость комплексов Cu(I) можно оценить, сравнив электронное строение центрального атома в комплексе с электронной конфигурацией инертного газа.

10. **Заполните** пропуски в тексте числами и поставьте галочку:

Комплекс $Cu^{I}N_4$ имеет … электронов во внутренней координационной сфере металла.
Комплекс $Cu^{I}N_5$ имеет … электронов во внутренней координационной сфере металла.
Комплекс $Cu^{I}N_4$ более ☐ / менее ☐ устойчив, чем комплекс $Cu^{I}N_5$.

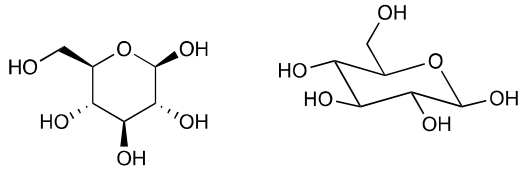
11. **Завершите** приведенную ниже схему, **вписав** в «сплошные» прямоугольники обозначения комплексов из Рис. 2, а в «пунктирные» прямоугольники – обозначения: ↺ (вращение); $+ e^-$; $- e^-$.


$Cu^{I}N_4$

Задача T8 6 баллов	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Всего
	Очки	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Результат																

Задача T8: Идентификация и синтез инозитов

В этой задаче термины "**<u>проекция Миллза</u>**" и "**<u>перспективная проекция</u>**" используются следующим образом (показано на примере β-глюкозы):



проекция Миллза перспективная проекция

Инозитами называются циклогексан-1,2,3,4,5,6-гексаолы. Некоторые из них, в частности *мио*-инозит, принимают участие в ряде биологических процессов.

Структура *мио*-инозита

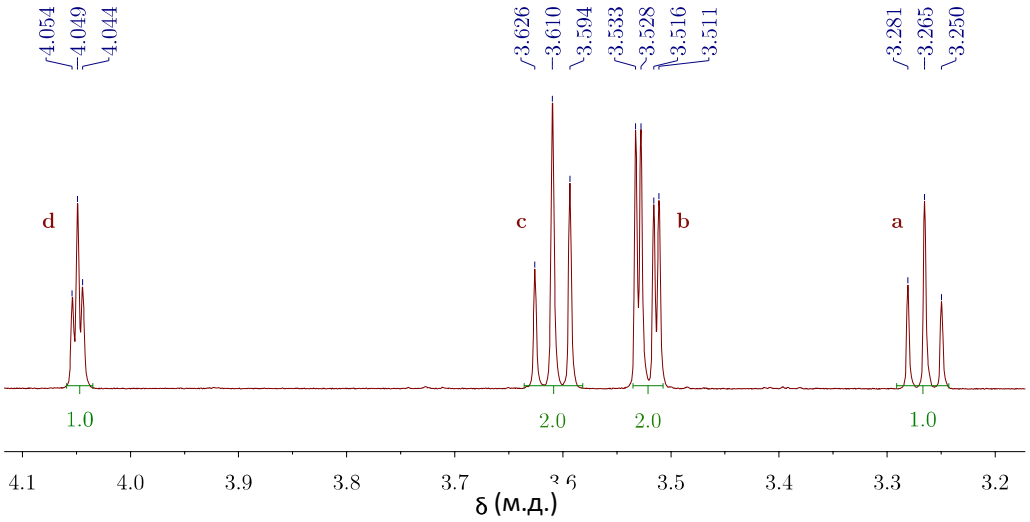
1. **<u>Изобразите</u>** структурную формулу инозитов без указания стереохимии.

Это семейство молекул включает 9 стереоизомеров (с учетом всех энантиомеров).

2. **<u>Изобразите</u>** структуры Миллза всех оптически активных стереоизомеров.

У *мио*-инозита устойчивым является только один из конформеров кресельного типа, структура которого была доказана при помощи ^{1}H ЯМР спектроскопии. Представленный ниже спектр был получен при 600 МГц в D_2O. Никакие другие сигналы от этого

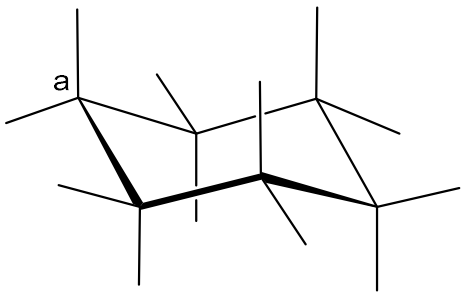
соединения не наблюдаются в приведенном спектре. Под каждым сигналом указана его интегральная интенсивность.



3. **Приведите** брутто-формулу основного соединения, образующегося из *мио*-инозита в указанных выше условиях регистрации ^{1}H ЯМР-спектра, согласующуюся с количеством протонов на приведенном выше спектре.

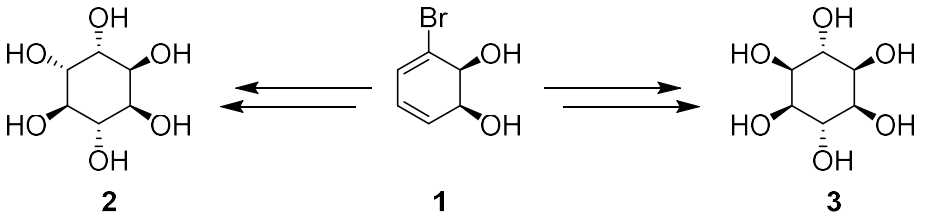
4. На основании количества сигналов и их интегральной интенсивности, **запишите** количество плоскостей симметрии в изученном соединении.

5. **Дорисуйте** перспективную проекцию наиболее стабильного конформера *мио*-инозита. Отметьте каждый атом водорода буквами **a**, **b**, **c** и **d**, которые соответствуют сигналам в приведенном выше спектре ЯМР. Протон **a** должен находиться возле углерода **a** на рисунке ниже. **Нарисуйте** проекцию Миллза *мио*-инозита.

	Проекция Миллза:

Синтез инозитов

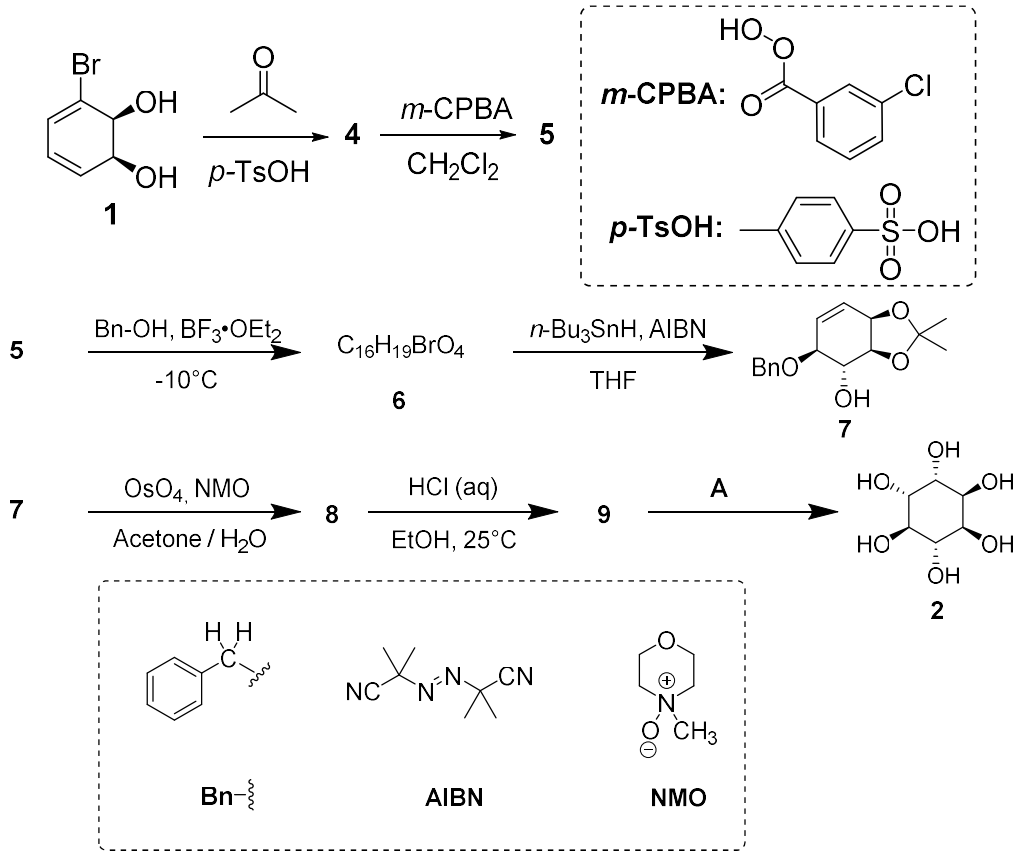
Масштабируемый синтез некоторых инозитфосфатов является актуальным для ряда медицинских задач. Синтез инозита **2** из бромдиола **1** исследован ниже.



6. **Выберите** один или несколько вариантов того, каким образом соотносятся между собой соединения **2** и **3**.

☐ энантиомеры
☐ эпимеры
☐ диастереомеры
☐ атропоизомеры

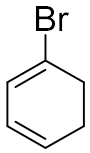
Инозит **2** может быть получен из соединения **1** в 7 стадий:



7. **Нарисуйте** структуру соединения **4** в проекции Миллза.

4

8. В реакции получения вещества **5** участвует двойная связь с большей электронной плотностью. **Обведите кружочком** двойную связь с наибольшей электронной плотностью на нижеприведенной структуре 1-бром-1,3-циклогексадиена – аналога соединения **4**. **Покажите** все электронные эффекты атома брома в этой молекуле.



9. **Нарисуйте** структуру основного диастереомера соединения **5** в проекции Миллза.

5

10. **Укажите** общее количество стереоизомеров соединения **5**, которые могут получиться в этом синтезе, если исходить из энантиомерно чистого соединения **1**.

11. В превращении **5** → **6** образуется побочный продукт с такой же брутто-формулой, который мы обозначим как **6'**. **Нарисуйте** структуры веществ **6** и **6'** в проекции Миллза

6	**6’**

12. **Нарисуйте** структуры основных диастереомеров соединений **8** и **9** в проекции Миллза.

8	**9**

13. **Выберите** правильное(ые) условие(я) **A** (см. схему) для получения соединения **2**.

- ☐ H_2, Pd/C
- ☐ K_2CO_3, HF
- ☐ HCOOH, H_2O
- ☐ $BF_3 \cdot OEt_2$

14. Если в соединении **1** отсутствует атом брома, то, кроме соединения **2** в вышеприведенной схеме, образуется еще один стереоизомер. Полагая, что стереоселективность всех протекающих реакций и количественные соотношения всех реагентов остаются неизменными в отсутствие брома, **нарисуйте** структуру второго стереоизомера в проекции Миллза и **укажите**, как его стереохимия соотносится с соединением **2**.

- ☐ энантиомеры
- ☐ эпимеры
- ☐ диастереомеры
- ☐ атропоизомеры

15. **Выберите**, какая(ие) стадия(ии) является(ются) стадией(ями) снятия защитных/направляющих групп в схеме синтеза соединения **2** из **1.**

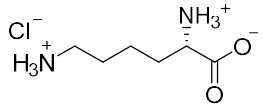
- ☐ **1 → 4**
- ☐ **4 → 5**
- ☐ **5 → 6**
- ☐ **6 → 7**
- ☐ **7 → 8**
- ☐ **8 → 9**
- ☐ **9 → 2**

Задача T9 7 баллов	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Всего
	Очки	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Результат														

Задача T9: Синтез левобупивакаина

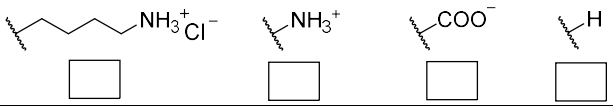
Часть I

Местный анестетик бупивакаин (Marcaine™) входит в перечень ВОЗ основных лекарственных веществ. Несмотря на то, что используемый препарат применяется в виде рацемической смеси, было показано, что один из энантиомеров бупивакаина, названный левобупивакаин, имеет меньшую кардиотоксичность и поэтому безопаснее рацемата. Левобупивакаин может быть синтезирован из природной аминокислоты L-лизина.



гидрохлорид L-лизина

1. **Укажите** конфигурацию хирального центра в гидрохлориде L-лизина. **Поясните** ваш выбор, указав порядок старшинства заместителей при хиральном центре.

Конфигурация:	Старшинство 1 > 2 > 3 > 4:
☐ *R* ☐ *S*	

2. Префикс L в L-лизине соответствует определенной конфигурации хирального центра. **Выберите** все правильные утверждения:

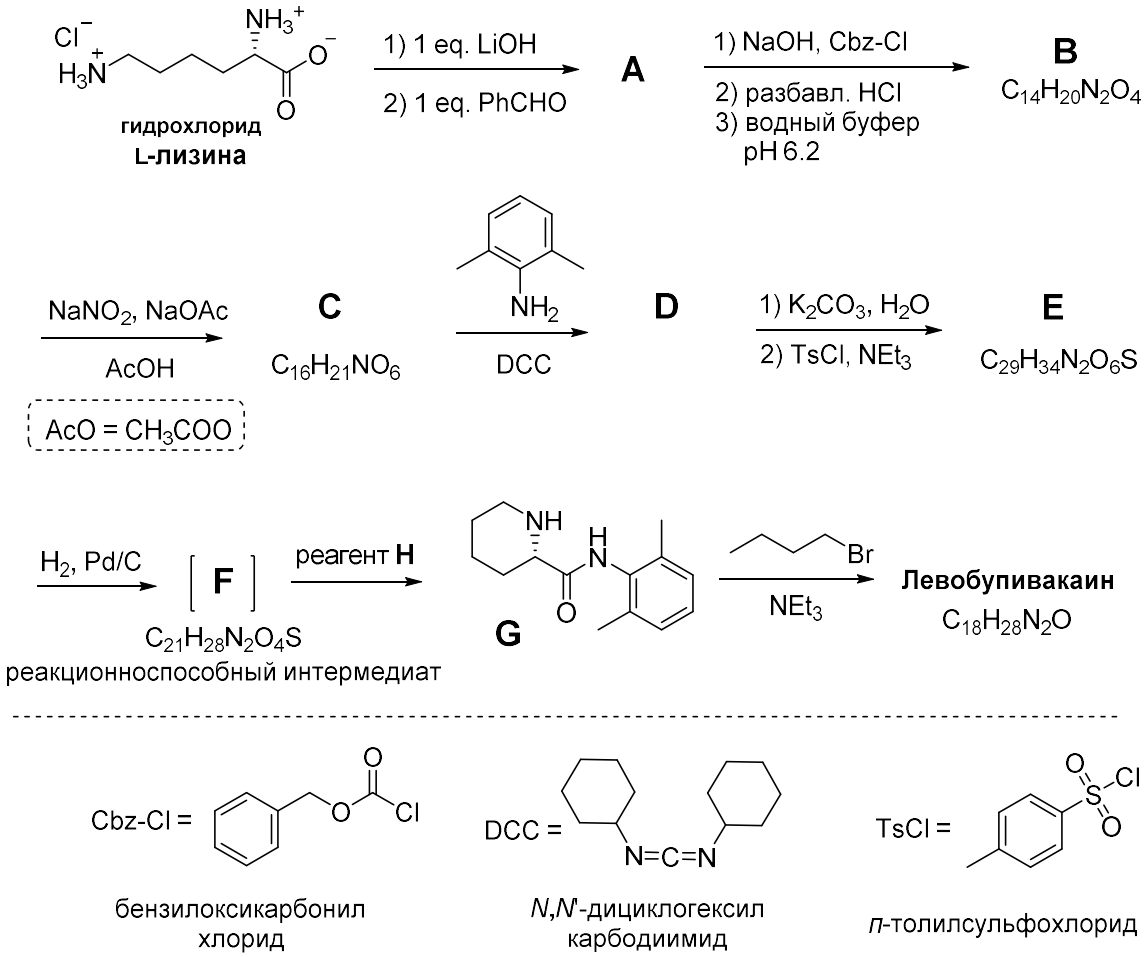
- ☐ Все природные L-аминокислоты – левовращающие.
- ☐ Природные L-аминокислоты могут быть как левовращающими, так и правовращающими.
- ☐ Все природные L-аминокислоты имеют конфигурацию хирального центра (*S*).
- ☐ Все природные L-аминокислоты имеют конфигурацию хирального центра (*R*).

Часто требуется, чтобы только одна аминогруппа в L-лизине вступала в реакцию. Соли Cu^{2+} в присутствии избытка водной щелочи могут селективно снижать реакционную способность одной из двух аминогрупп. После образования комплекса только NH_2 группа, не связанная в комплекс, может вступать в реакцию.

3. Учитывая, что L-лизин выступает в роли бидентантного лиганда, и что к одному иону Cu^{2+} в водной щелочи координируются два L-лизина, **нарисуйте** структурную формулу этого комплекса.

Комплекс

К счастью, в синтезе левобупивакаина, изображенного на схеме ниже, в реакцию вступает нужная аминогруппа даже без использования солей Cu^{2+}:



Для ответов на последующие вопросы вы можете использовать сокращения, приведенные на схеме выше.

4. **Нарисуйте** структурную формулу соединения **A** с учетом стереохимии.

A

5. Превращение L-лизина в соединение **A** – это (**выберите** правильный(ые) ответ(ы)):

☐ энантиоселективная реакция
☐ энантиоспецифическая реакция
☐ региоселективная реакция

6. **Нарисуйте** структурные формулы соединений **B**–**F** с учетом стереохимии.

B $C_{14}H_{20}N_2O_4$	**C** $C_{16}H_{21}NO_6$
D	**E** $C_{29}H_{34}N_2O_6S$
F $C_{21}H_{28}N_2O_4S$	

7. Какова роль DCC в превращении **C** → **D**?

☐ Защитная группа для аминогруппы
☐ Защитная группа для гидроксигруппы
☐ Активирующий реагент в реакции образования амидной связи

8. TsCl использовали для того, чтобы сделать возможным:

☐ нуклеофильное замещение аминогруппы
☐ электрофильное замещение аминогруппы
☐ нуклеофильное замещение гидроксигруппы
☐ электрофильное замещение гидроксигруппы

9. **Отметьте** все возможные реагенты, которые можно использовать как реагент **H**:

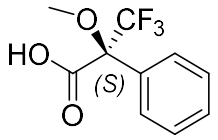
☐ разбавл. HCl	☐ Zn/HCl
☐ K_2CO_3	☐ H_2SO_4
☐ разбавл. $KMnO_4$	☐ разбавл. NaOH
☐ $SOCl_2$	☐ PCl_5

10. **Нарисуйте** структурную формулу левобупивакаина с указанием стереохимии.

Левобупивакаин $C_{18}H_{28}N_2O$

Часть II

Синтез левобупивакаина требует использования энантиомерно чистого L-лизина. Общий метод подтверждения энантиомерной чистоты аминокислот – превращение их в амиды с использованием кислоты Мошера, структура (S)-изомера которой приведена ниже.



(S) кислота Мошера

11. **Нарисуйте** структурную формулу амида (с указанием стереохимии каждого стереоцентра), образующегося при ацилировании α-аминогруппы L-лизина (S)-изомером кислоты Мошера.

12. **Сколько** продуктов образуется из рацемического лизина и (S)-изомера кислоты Мошера? Считайте, что только α-аминогруппа лизина ацилируется в этих условиях.

- ☐ Два диастереомера
- ☐ Четыре диастереомера
- ☐ Рацемическая смесь двух энантиомеров
- ☐ Четыре соединения: два энантиомера и два диастереомера

13. **Выберите** метод(ы), который(ые) можно использовать для количественного определения энантиомерной чистоты лизина после его модификации кислотой Мошера:

- ☐ ЯМР-спектроскопия
- ☐ Жидкостная хроматография
- ☐ Масс-спектрометрия
- ☐ УФ/видимая спектроскопия