

# ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР




**51st — International  
Chemistry Olympiad  
France — Paris — 2019**

**Двигаем науку вместе!**

2019-07-26



 <p>Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE</p>	<p>MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE</p>	<p>MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION</p>
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------	----------------------------------------------------------------------------------------------

## Общие указания

- Этот комплект заданий теоретического тура содержит 62 страницу.
- 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. Наблюдатель подойдет, заклеит конверт и заберет его.

**УДАЧИ!**

## Содержание

Данный теоретический тур содержит 9 не связанных друг с другом задач. Их соответствующие баллы указаны в скобках.

Задача Т1: Потенциальный ящик и бутадиен	(6)	стр. 8
Задача Т2: Получение водорода разложением воды	(7)	стр. 12
Задача Т3: О хлориде серебра	(5)	стр. 19
Задача Т4: От черного пороха к открытию иода	(7)	стр. 24
Задача Т5: Комплекс азобензол – $\beta$ -циклодекстрин для образования наномашин	(8)	стр. 31
Задача Т6: Характеризация блок-сополимера	(8)	стр. 41
Задача Т7: Движение циклов в [2]катенане	(6)	стр. 49
Задача Т8: Синтез и идентификация инозитола	(6)	стр. 54
Задача Т9: Синтез левобупивакаина	(7)	стр. 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:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Универсальная газовая постоянная:

$$R = 8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

Стандартное давление:

$$p^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$$

Атмосферное давление:

$$P_{\text{атм}} = 1 \text{ атм} = 1.013 \text{ бар} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Нуль по шкале Цельсия:

$$273.15 \text{ К}$$

Постоянная Фарадея:

$$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ Кл моль}^{-1}$$

Ватт:

$$1 \text{ Вт} = 1 \text{ Дж с}^{-1}$$

килоВатт·час:

$$1 \text{ кВт} \cdot \text{ч} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ Дж}$$

Постоянная Планка:

$$h = 6.6261 \cdot 10^{-34} \text{ Дж с}$$

Скорость света в вакууме:

$$c = 2.998 \cdot 10^8 \text{ м с}^{-1}$$

Элементарный заряд:

$$e = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

Электрон-вольт

$$1 \text{ эВ} = 1.6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Электрическая мощность:

$$P = \Delta E \times I$$

КПД:

$$\eta = P_{\text{полезное}} / P_{\text{приложенное}}$$

Соотношение Планка-Эйнштейна:

$$E = hc/\lambda = h\nu$$

Уравнение идеального газа:

$$pV = nRT$$

Свободная энергия Гиббса:

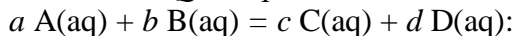
$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Отношение  $Q$  для реакции



$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Уравнение Гендерсона-Гассельбаха:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Уравнение Нернста-Питерсона:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

где  $Q$  это соответствующее отношение для полуреакции восстановления

$$\text{при } T = 298 \text{ К, } \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ В}$$

Закон Ламберта-Бера:

$$A = \epsilon l c$$

Кинетические законы в интегральной форме:

- Нулевой порядок:

$$[A] = [A]_0 - kt$$

- Первый порядок:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

- Второй порядок:

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$

Время полупревращения для реакций первого порядка:

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

Среднечисловая молярная масса  $M_n$ :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Средневесовая молярная масса  $M_w$ :

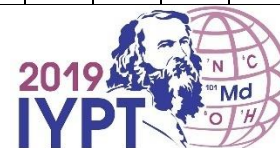
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

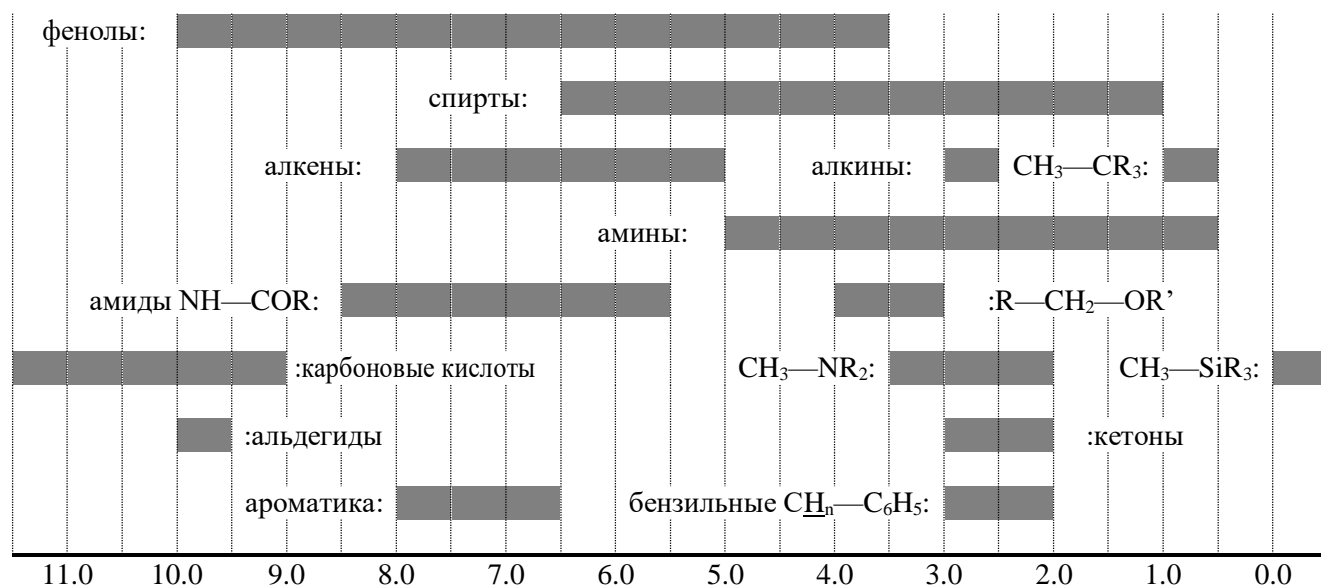
Индекс полидисперсности  $I_p$ :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

## 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 -						



**$^1\text{H}$  ЯМР****Химические сдвиги протонов (в ppm (м.д.) / по отношению к ТМС)****Константы спин-спинового взаимодействия Н-Н (в Гц)**

Тип протона	$ J_{\text{ab}} $ (Гц)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$	2-12 при свободном вращении: 6-8 акс-акс (циклогексан): 8-12 акс-эkv или экв-эkv (циклогексан): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	при свободном вращении: < 0.1 Во всех других случаях (жесткая структура): 1-8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	<i>цис</i> : 7-12 <i>транс</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

эkv = экваториальный, акс = аксиальный

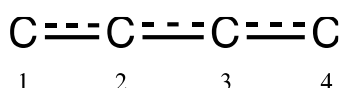
Таблица ИК спектроскопии

Вид колебаний	$\sigma$ (см <sup>-1</sup> )	Интенсивность
спирт О—Н (валентные)	3600-3200	сильная
карбоновая кислота О—Н (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 <sub>2</sub> (деформационные)	1480-1440	средняя
CH <sub>3</sub> (деформационные)	1465-1440; 1390-1365	средняя
C—O—C (валентные)	1250-1050	сильная
C—OH (валентные)	1200-1020	сильная
NO <sub>2</sub> (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												

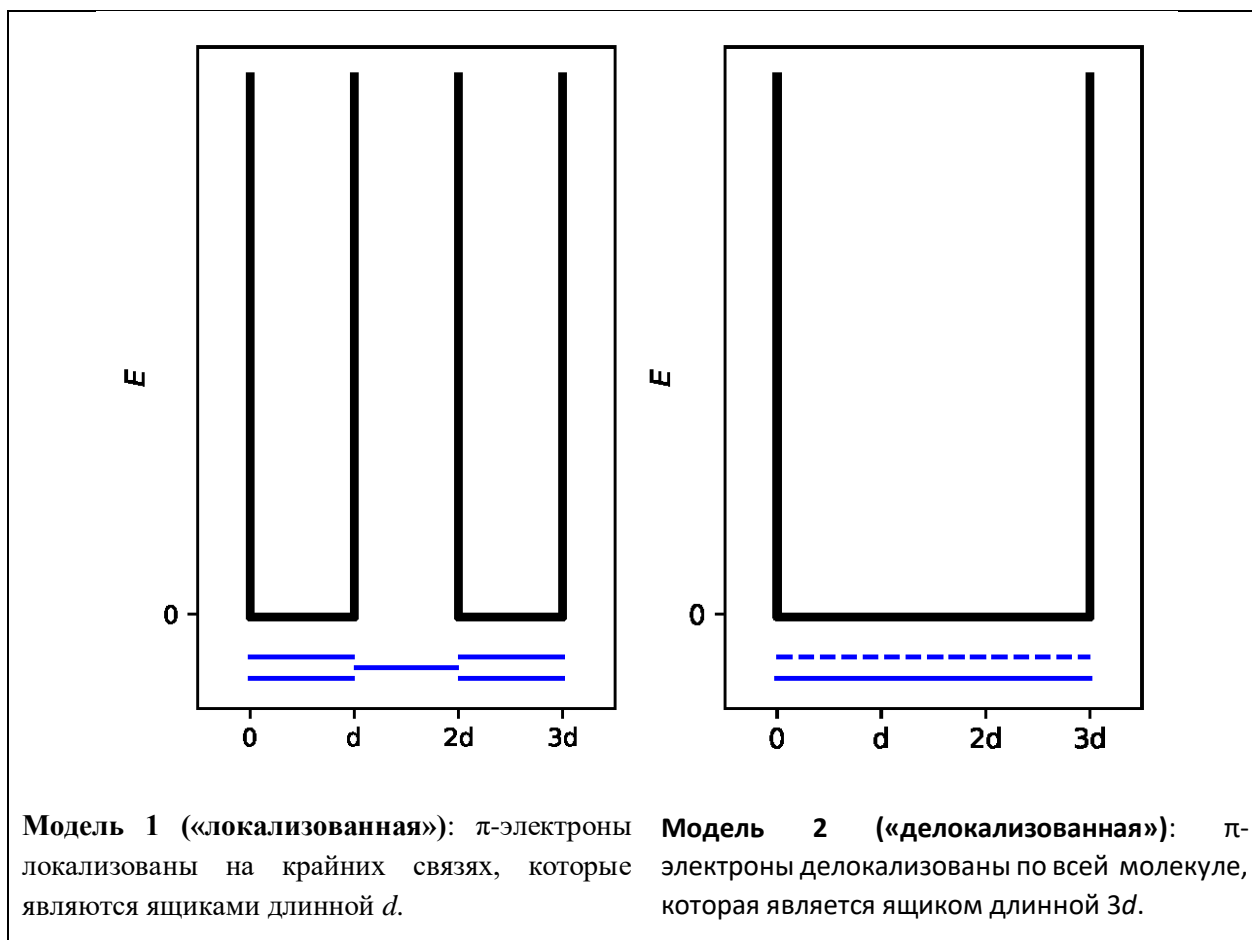
## Задача T1: Потенциальный ящик и бутадиен

Формулу 1,3-бутадиена часто записывают как  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$  с чередующимися одинарными и двойными связями. Однако, его химические свойства не согласуются с такой формулой и показывают, что  $\pi$ -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 длиной  $L$  может быть определена по формуле  $E_n = \frac{n^2 \hbar^2}{8m_e L^2}$ , где  $n$  – **натуральное** положительное число.

1. Рассмотрите две разные модели, представленные ниже. **Нарисуйте** не менее, чем по три нижних энергетических уровня  $E_n$  **для каждой модели** на соответствующей диаграмме. Учтите и отразите относительное положение уровней в рамках модели и между моделями.





2. **Расставьте**  $\pi$ -электроны в модели 1 на предыдущей диаграмме и **запишите выражение** для полной энергии  $\pi$ -системы в модели 1 как функцию  $h$ ,  $m_e$  и  $d$ .

$$E(1) =$$

3. **Расставьте**  $\pi$ -электроны в модели 2 на предыдущей диаграмме и **запишите выражение** для полной энергии  $\pi$ -системы в модели 2 как функцию  $h$ ,  $m_e$  и  $d$ .

$$E(2) =$$

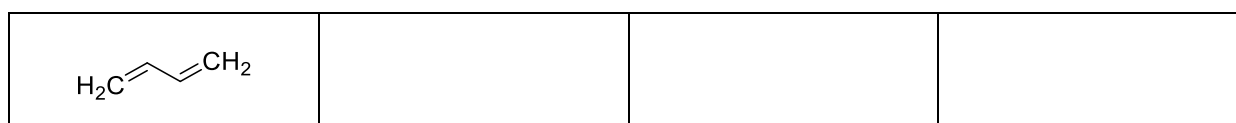
Энергия сопряжения равна полной энергии реальной  $\pi$ -системы минус полная энергия  $\pi$ -систем нескольких молекул этилена, содержащих в сумме такое же количество  $\pi$ -электронов.

4. **Запишите** энергию сопряжения  $\Delta E_{\text{сопряжения}}$  бутадиена как функцию  $h$ ,  $m_e$  и  $d$ .

$$\Delta E_{\text{сопряжения}} =$$

Модели 1 и 2 слишком примитивны. 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 длина ящика равна  $L$ , с началом по оси абсцисс в 0 и концом в  $L$ ;
- Атомы углерода имеют координаты по оси абсцисс  $L/8$ ;  $3L/8$ ;  $5L/8$  и  $7L/8$ .

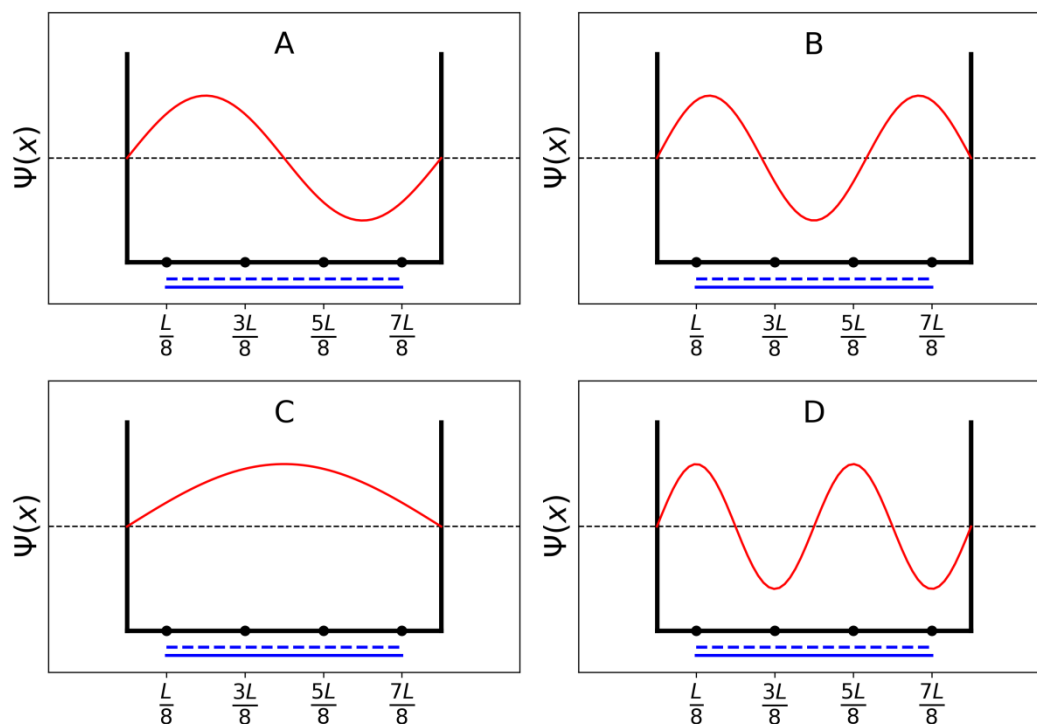
Для уровня  $n$  волновая функция  $\pi$ -электрона имеет вид:

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

а  $\pi$ -электронная плотность для системы с  $N$   $\pi$ -электронами равна:

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

Четыре  $\pi$ -волновые функции, соответствующие молекулярным орбиталям  $\pi$ -системы бутадиена, приведены ниже (в случайном порядке).



6. **Расположите** в ряд по возрастанию энергии, соответствующие этим четырем  $\pi$ -волновым функциям ( $E_A$ ,  $E_B$ ,  $E_C$  и  $E_D$ ).

< < <

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

8. В рамках модели 3, **приведите** значения  $\pi$ -волновых функций  $\psi_n$  для занятых орбиталей в точках  $0$ ,  $L/4$  и  $L/2$  для  $n = 1$  и  $n = 2$ , выразив их через  $L$ .

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

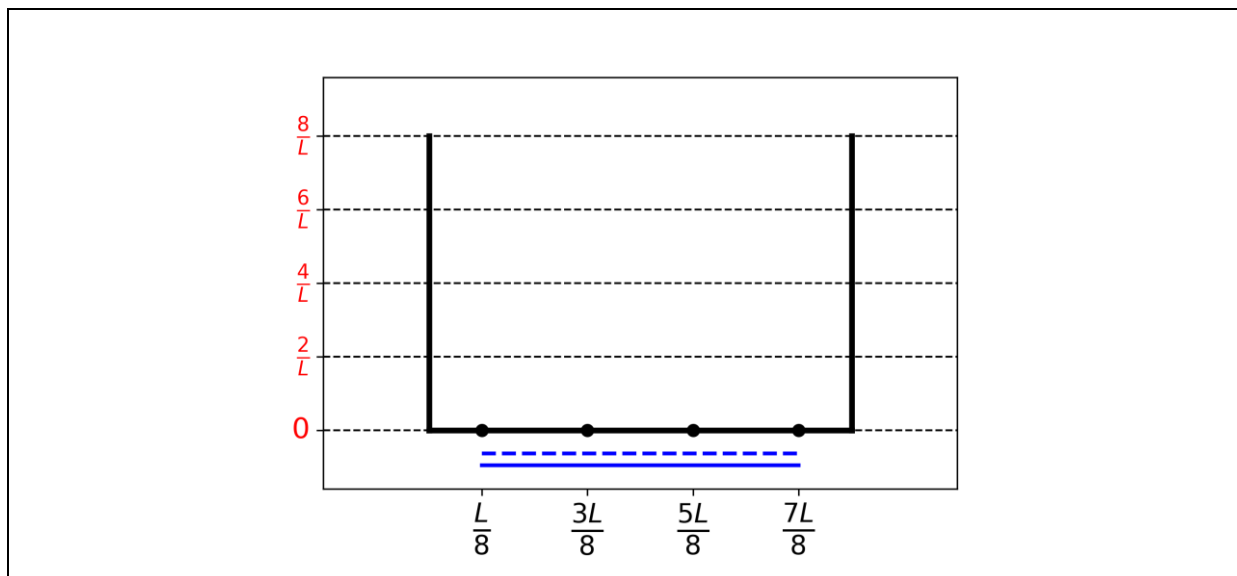
9. В рамках модели 3, **приведите** значения  $\pi$ -электронной плотности в точках 0,  $L/4$  и  $L/2$ .

$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Нарисуйте** график  $\pi$ -электронной плотности 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	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Всего
	Очки	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	
7 баллов	Результат											

## Задача Т2: Получение водорода разложением воды

Данные:

Вещество	H <sub>2</sub> (г)	H <sub>2</sub> O(ж)	H <sub>2</sub> O(г)	O <sub>2</sub> (г)
$\Delta_f H^\circ$ (кДж моль <sup>-1</sup> )	0	-285.8	-241.8	0
$S_m^\circ$ (Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup> )	130.6	69.9	188.7	205.2

Молекулярный водород (H<sub>2</sub>) может служить альтернативой традиционным углеродсодержащим видам топливам. Важной задачей является снижение его стоимости и 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 К.

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.

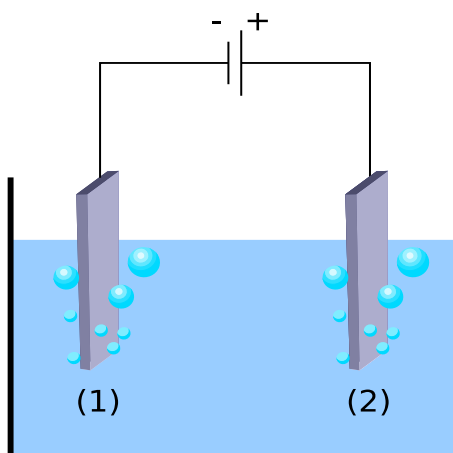


Рис. 1 – Электрохимическая ячейка для разложения воды

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 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 К. **Выберите** правильное условие. Все реагенты и продукты находятся в стандартном состоянии.

Расчет:

$\Delta E_{\text{теор}} = \dots\dots\dots$  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 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 напряжение,  $\Delta E_{\text{мин}}$ , зависит от материала анода, как показано в таблице:

Анод	$\Delta E_{\text{мин}}$ (В)
IrO <sub>x</sub>	1.6
NiO <sub>x</sub>	1.7
CoO <sub>x</sub>	1.7
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.9

Различие между  $\Delta E_{\text{мин}}$  и  $\Delta E_{\text{теор}}$  приводит к снижению КПД устройства.

5. **Приведите** выражение для КПД устройства  $\eta_{\text{электр}}$  (доля потребленной энергии, которая израсходована на разложение воды) через  $\Delta E_{\text{теор}}$  и  $\Delta E_{\text{мин}}$ . **Рассчитайте** КПД электролиза воды для Pt катода и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  анода. **Укажите** самый эффективный анод из тех, которые приведены в таблице.

$\eta_{\text{электр}} =$

КПД электролиза для Pt и  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  электродов,  $\eta_{\text{электр}} =$  %

Самый эффективный анод:

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

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

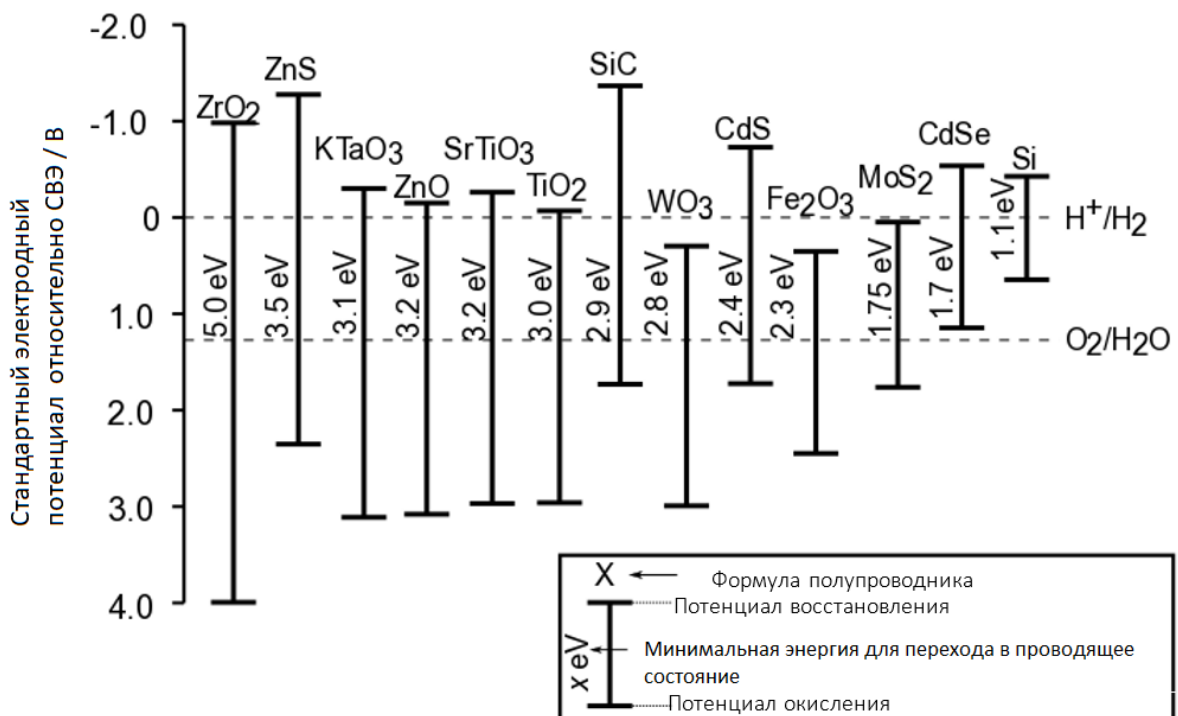


Рис. 2 – Условия перехода в проводящее состояние и электродные потенциалы различных полупроводников. Пунктирными линиями обозначены потенциалы окисления и восстановления воды. СВЭ = Стандартный водородный электрод.

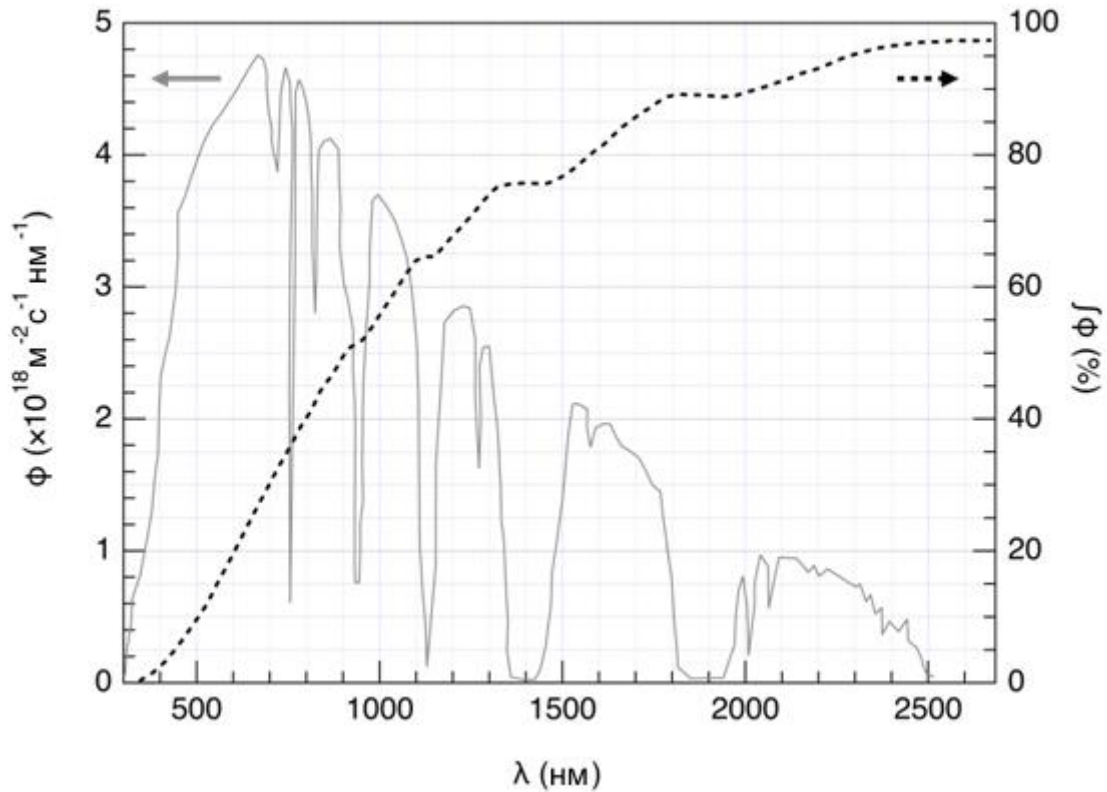


Рис. 3 – Левая ось: Спектральное распределение (зависимость от длины волны) потока солнечного излучения  $\phi$ . Поток – это число фотонов на единицу площади, попадающих на полупроводник в единицу времени. Правая ось и пунктирная линия: интегральный поток (т.е. доля потока всех фотонов с длиной волны меньшей данной, от полного потока).

- б. **Оцените** по графику минимальную долю потока солнечного излучения, необходимую для перевода в проводящее состояние следующие полупроводники:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{Si}$ . **Приведите** в явном виде выражения и единицы величин, использованных для вычислений.

Объяснение / расчет:





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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  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 ТЗ	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Всего
	Очки	1	3	3	3	4	4	2	7	2	2	3	4	
5 баллов	Результат													

## Задача ТЗ: Хлорид серебра

Справочные данные для температуры 298 К:

$$pK_{s1}(\text{AgCl}) = 9.7; pK_{s2}(\text{Ag}_2\text{CrO}_4) = 12$$

$$\text{Константа устойчивости комплекса } [\text{Ag}(\text{NH}_3)_n]^+: \beta_n = 10^{7.2}$$

Электродные потенциалы относительно стандартного водородного электрода:

$$\text{Стандартный потенциал для } \text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{тв}): E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{тв})) = 0.80 \text{ В}$$

$$\text{Условный потенциал } \text{O}_2(\text{водн})/\text{HO}^-(\text{водн}) \text{ (в морской воде): } E'(\text{O}_2(\text{водн})/\text{HO}^-(\text{водн})) = 0.75 \text{ В}$$

### Часть А: Цитаты из лекции Гей-Люссака

Приведенные далее цитаты из лекции Гей-Люссака (французского химика и физика, 1778-1850) описывают некоторые свойства хлорида серебра.

**Цитата А:** “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 В:** “Данная соль не имеет вкуса, так как является нерастворимой”.

**Цитата С:** “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 Е:** “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.”

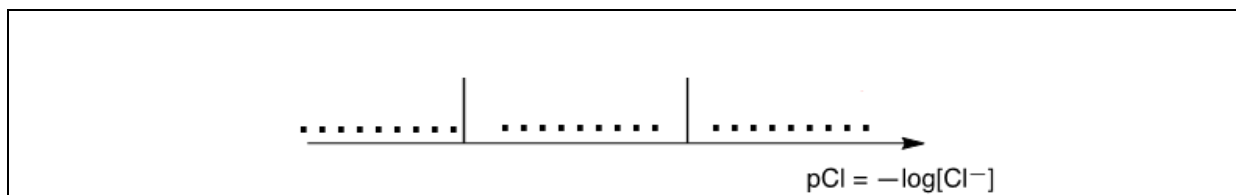
1. Для цитаты А: Запишите уравнение реакции (с коэффициентами) синтеза  $\text{AgCl}(\text{тв})$ .

2. Для цитаты В: Рассчитайте растворимость ( $s$ )  $\text{AgCl}(\text{тв})$  в воде при 298 К в моль  $\text{л}^{-1}$ .

Расчет:

$s =$  МОЛЬ  $\text{л}^{-1}$

3. Для **цитаты С**: в растворах с высокой концентрацией хлорид-ионов образуется комплекс со стехиометрией 1:2. Ниже приведена шкала  $pCl$  без масштаба (значения  $pCl$  увеличиваются слева направо). **Поместите** в каждую область шкалы преобладающую форму серебра. Указывать значения  $pCl$  на границах областей не требуется.



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

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

Уравнение реакции:

Расчет:

$K =$

*Если Вам не удалось 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 до момента исчезновения твердого вещества. В этот момент  $[NH_3] = 1.78$  моль  $л^{-1}$ . **Определите** стехиометрию комплекса, пренебрегая разбавлением.

Расчеты:

$n =$

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

7. Морская вода обладает слабощелочной реакцией и обогащена кислородом. В данных условиях металлическое серебро может восстанавливать кислород. **Запишите** уравнение химической 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 К.

Уравнение реакции:

Расчеты:

$K =$

**Часть В: Метод Мора**

Метод Мора основан на колориметрическом титровании хлорид-ионов ( $\text{Cl}^-$ ) ионами серебра ( $\text{Ag}^+$ ) в присутствии хромата калия ( $2\text{K}^+$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ). Три капли ( $\sim 0.5$  мл) раствора  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  с концентрацией  $7.76 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{л}^{-1}$  добавляют к  $V_0 = 20.00$  мл раствора хлорида натрия неизвестной концентрации  $C_{\text{Cl}}$ . Полученный раствор титруют раствором нитрата серебра ( $\text{Ag}^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ) с концентрацией  $C_{\text{Ag}} = 0.050$  моль  $\text{л}^{-1}$ , что приводит к моментальному выпадению осадка твердого вещества **А**. Красный осадок (твердое вещество **В**) появляется при  $V_{\text{Ag}} = 4.30$  мл.

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

$K^{\circ}_1 =$
$K^{\circ}_2 =$

9. **Напишите формулы** твердых веществ **А** и **В**.

Твердое вещество <b>А</b> :
Твердое вещество <b>В</b> :

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

Расчеты:
$C_{\text{Cl}} =$ моль $\text{л}^{-1}$
<i>Если Вам не удалось получить ответ, используйте величину <math>C_{\text{Cl}} = 0.010</math> моль <math>\text{л}^{-1}</math> при последующих вычислениях.</i>

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

Расчеты:
----------

$$V_{\text{Ag}}(\text{МИН}) = \quad \text{мл}$$

12. **Рассчитайте** остаточную концентрацию хлорид-ионов ( $[\text{Cl}^-]_{\text{ост}}$ ) в момент, когда начинается образование осадка хромата серебра. Сравнением двух величин **обоснуйте**, почему  $\text{CrO}_4^{2-}$  является подходящим индикатором для определения конечной точки титрования.

Расчеты:

$$[\text{Cl}^-]_{\text{ост}} = \quad \text{моль л}^{-1}$$

$\text{CrO}_4^{2-}$  является подходящим индикатором конечной точки титрования, так как (сравните величины):

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

### Задача Т4: От черного пороха к открытию йода

В 19 веке французский предприниматель Б. Куртуа занимался получением нитрата **A** ( $M_A(NO_3)_m$ ), используемого в производстве черного пороха. Первоначально импортируемый из Азии, **A** начали в последствии производить из нитрата **B** ( $M_B(NO_3)_n$ ) обменом с соединением **C**, получаемым из водорослей.

1. **Установите** формулы нитратов **A** и **B**, представляющих собой безводные соли щелочных или щелочноземельных металлов (**M<sub>A</sub>** и **M<sub>B</sub>**). Образец одного из нитратов содержит не более 1 % по массе не содержащих металлы примесей, а образец второго нитрата содержит  $9 \pm 3$  % по массе таких примесей. Массовая доля металла **M<sub>A</sub>** в одном из образцов равна 38.4 %, а массовая доля металла **M<sub>B</sub>** в другом образце равна 22.4 %. Подтвердите свой ответ **выкладками и расчетами**.

**A:** \_\_\_\_\_

**B:** \_\_\_\_\_



Для получения **A** к раствору, содержащему 442.8 г вещества **B**, взятому в избытке, прибавили твердое вещество **C** массой 262.2 г. При этом образовалось 190.0 г белого осадка **D**, который был удален фильтрованием. Фильтрат выпарили, а полученную твердую смесь **E** нагревали до тех пор, пока масса остатка (содержащего только нитриты,  $\text{NO}_2^-$ ) не перестала изменяться. При этом единственным газообразным продуктом был кислород объемом 60.48 л при 0 °С и 1 атм (считайте кислород идеальным газом).

2. **Рассчитайте** массовые доли компонентов в смеси **E**, состоящей только из соединений **A** и **B**, и не содержащей никаких примесей. При синтезе использовалось чистое безводное вещество **C**.

Выкладки и расчеты

w% (**A**):

w% (**B**):

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

Выкладки и расчеты

**C:**

**D:**

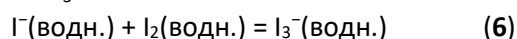
Реакция между **B** и **C**:

В 1811 году, работая с золой водорослей, Куртуа заметил, что медные сосуды изнашиваются быстрее, чем обычно. Когда он изучал это явление, его кошка вошла в лабораторию и пролила раствор концентрированной серной кислоты на сухую залу водорослей. При этом немедленно выделились фиолетовые пары (реакция **1**, в ней серная кислота является окислителем). Так был открыт йод ( $I_2$ )! Йод был причиной коррозии меди (**2**). Применение йода в медицине позволило Куртуа открыть новое производство по его получению действием хлора на водоросли (реакция **3**). В настоящее время йод получают, используя  $NO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $H^+$  (реакция **4**) или  $IO_3^-$ ,  $I^-$ ,  $H^+$  (реакция **5**).

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

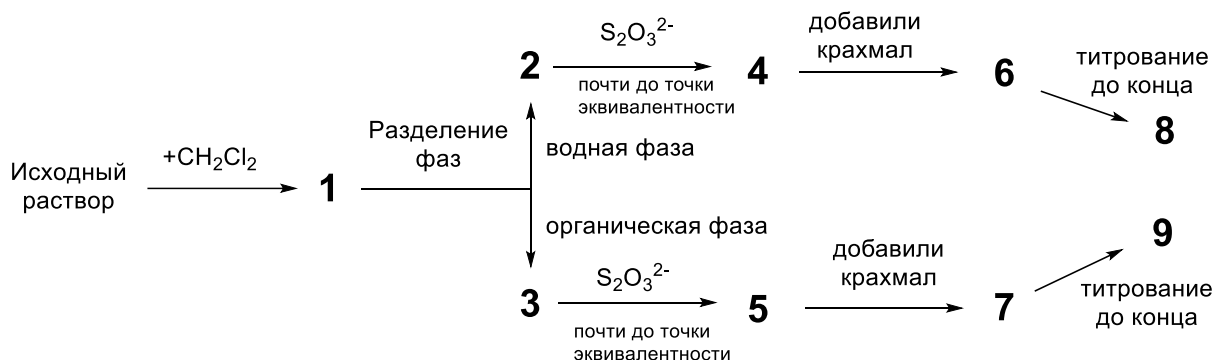
<b>1</b>
<b>2</b>
<b>3</b>
<b>4</b>
<b>5</b>

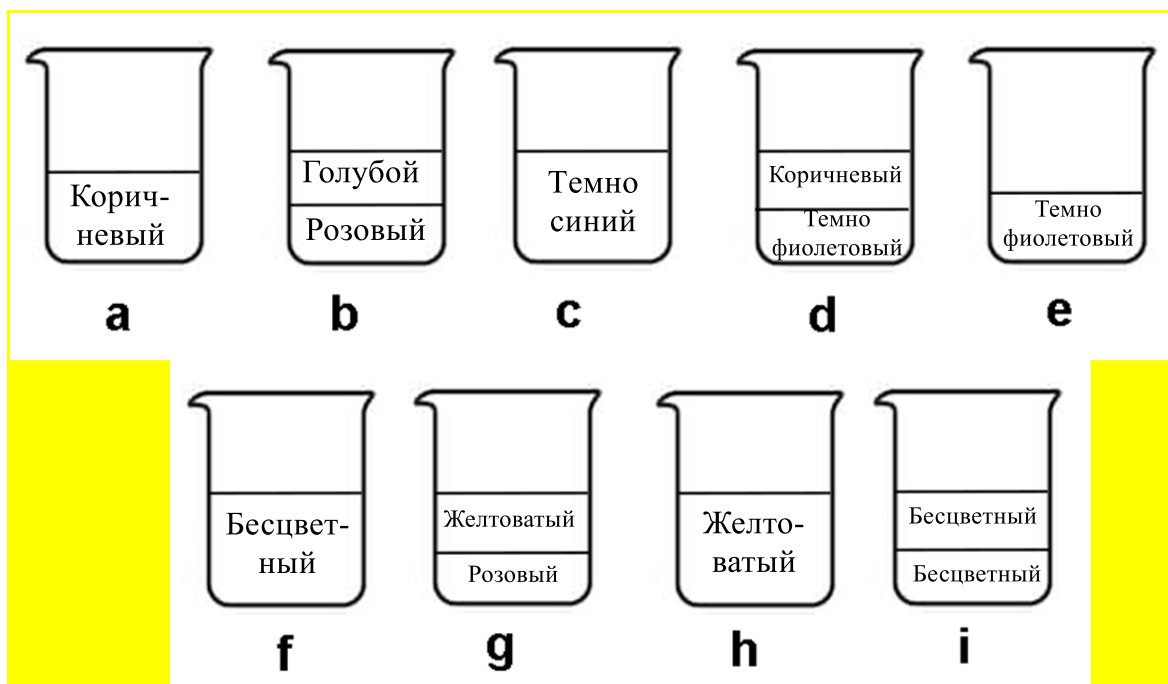
Растворимость йода в воде очень мала, но резко возрастает при добавлении йодид-ионов. При этом образуется трийодид-ион  $I_3^-$ :



Равновесие (реакция **6**) может быть изучено с использованием экстракции  $I_2$  дихлорметаном. Ионы  $I^-$  и  $I_3^-$  не растворимы в органическом растворителе, а  $I_2$  растворим хорошо и при экстракции его дихлорметаном, его концентрация в дихлорметане в 15 раз превышает концентрацию в водном растворе.

Был проведен следующий эксперимент. Исходный раствор был приготовлен путем растворения кристаллического йода в 50.0 мл водного раствора, содержащего 0.1112 г йодида 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, в 1,000 л которого содержится 14.9080 г пентагидратата тиосульфата натрия. Весь эксперимент схематически представлен ниже:





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

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

6. **Приведите** уравнение двух возможных реакций в водной фазе, протекающих при титровании, с участием йода и тиосульфата натрия.

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

Вычисления

$$m(I_2) = \quad \text{г}$$

8. **Рассчитайте** константу равновесия  $K^\circ$  для реакции (6).

Вычисления



$K^{\circ} =$

Задача Т5 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 Т5: Комплекс азобензол – β-циклодекстрин для наномашин

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

- Изобразите** стереоизомеры азобензола ( $H_5C_6-N=N-C_6H_5$ ) и **проведите** в каждой молекуле линию между двумя самыми удаленными атомами углерода в их молекулах. **Сравните** длины этих линий ( $d_{\text{транс}}$  и  $d_{\text{цис}}$ ), поставив знак “больше” или “меньше”.

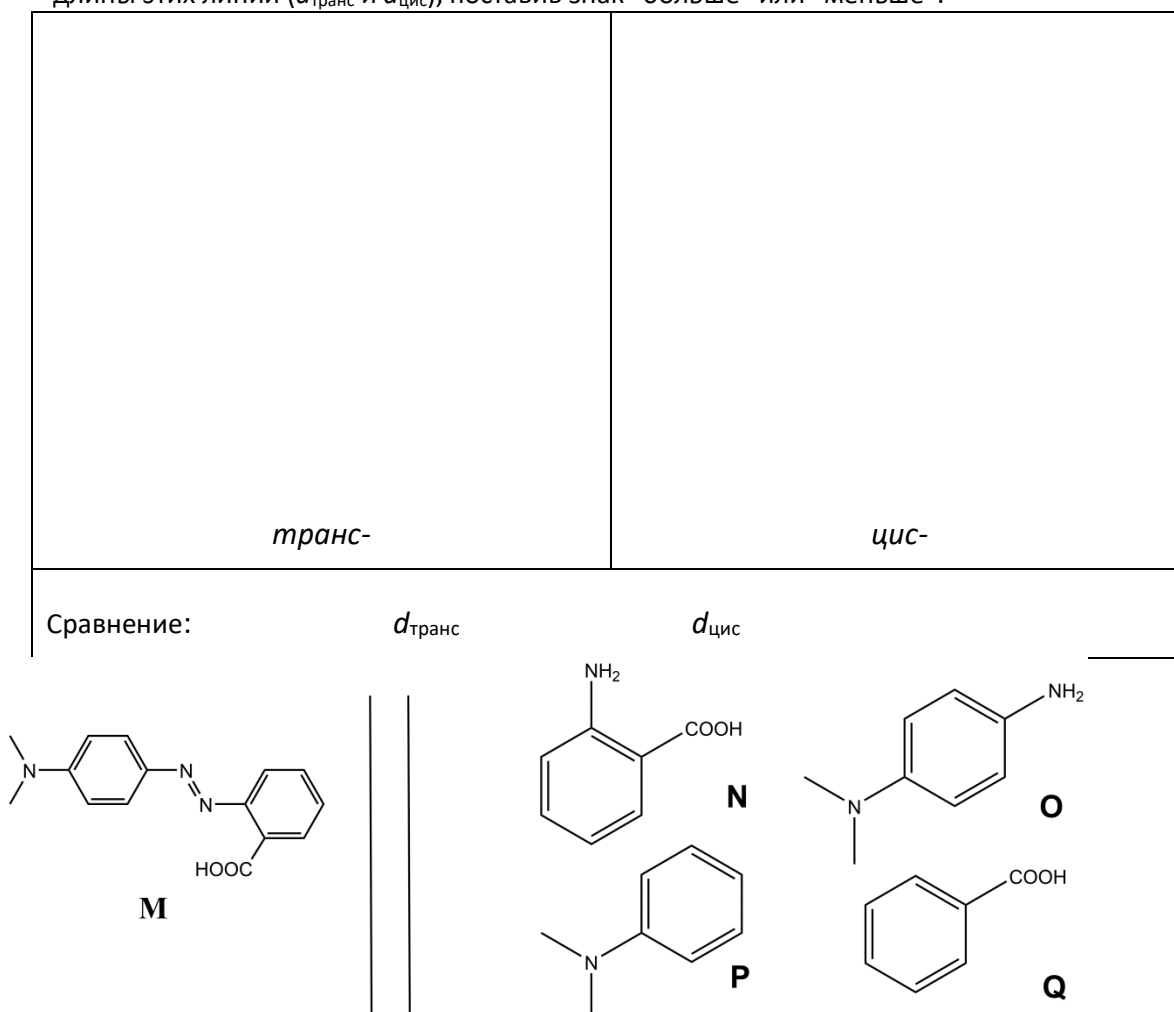


Рис. 1 – Возможные реагенты для синтеза **M**.

- Соединение **M** может быть синтезировано в две стадии из простых реагентов (рис. 1). Среди предложенных реагентов (от **N** до **Q**) **выберите** те, которые позволяют получать **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 $K_t$

$\beta$ -циклодекстрин (**C**, рис. 2) является циклическим гептамером глюкозы, который может образовывать комплексы включения с азосоединениями. В пунктах с 3 по 6 с помощью спектроскопии будет определена константа устойчивости  $K_t$ , соответствующая образованию комплекса включения **CM<sub>транс</sub>**, как показано на рис. 2.

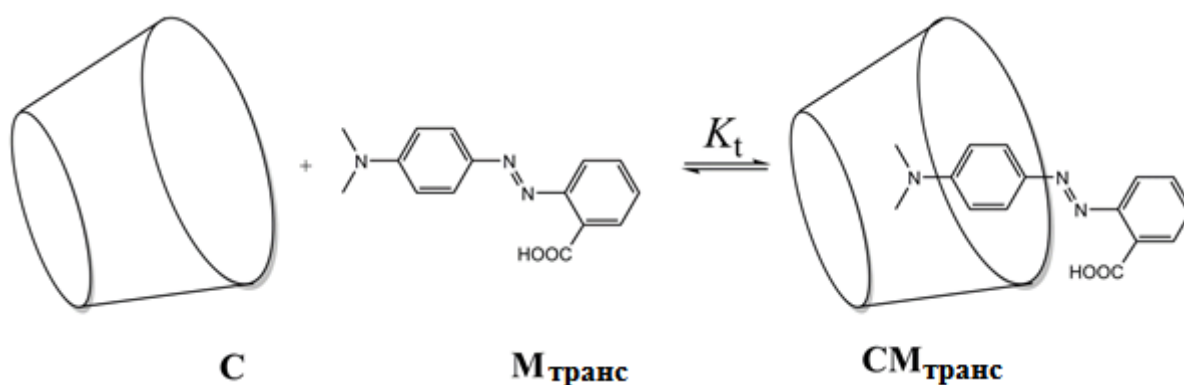


Рис. 2 – Образование комплекса включения **CM<sub>транс</sub>**.

Был приготовлен ряд растворов путем смешения растворов **C** и **M<sub>транс</sub>** в разных пропорциях. В полученных растворах начальные концентрации стали равны  $[C]_0$  и  $[M_{\text{транс}}]_0$ . В приготовленных растворах  $[M_{\text{транс}}]_0$  одинаково для всех, а  $[C]_0$  - варьируется. При фиксированной длине волны измеряли изменение разности в оптической плотности  $\Delta A$  между поглощением каждого из приготовленных растворов и раствором чистого **M<sub>транс</sub>**. Будем обозначать молярные коэффициенты поглощения **CM<sub>транс</sub>** и **M<sub>транс</sub>** как  $\epsilon_{\text{CM}_{\text{транс}}}$  и  $\epsilon_{\text{M}_{\text{транс}}}$  соответственно.  $L$  - длина оптического пути луча через образец. Поглощением **C** ( $\epsilon_C$ ) можно пренебречь.

3. Покажите, что  $\Delta A = \alpha \cdot [CM_{\text{транс}}]$  и выразите  $\alpha$  через известную константу(константы).

Выкладки:



$$\alpha =$$

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

Выкладки:

5. **Покажите**, что, если концентрация **C** сильно превышает **M<sub>транс</sub>** (то есть  $[C]_0 \gg [M_{\text{транс}}]_0$ ), то  $\Delta A = \alpha \cdot \frac{\beta \cdot [C]_0}{1 + K_t \cdot [C]_0}$  и **выразите**  $\beta$  через постоянную (постоянные) и начальную (начальные) концентрацию (концентрации).

Выкладки:

$$\beta =$$

6. **Определите**  $K_t$  с использованием следующей экспериментальной калибровочной прямой (рис. 3).

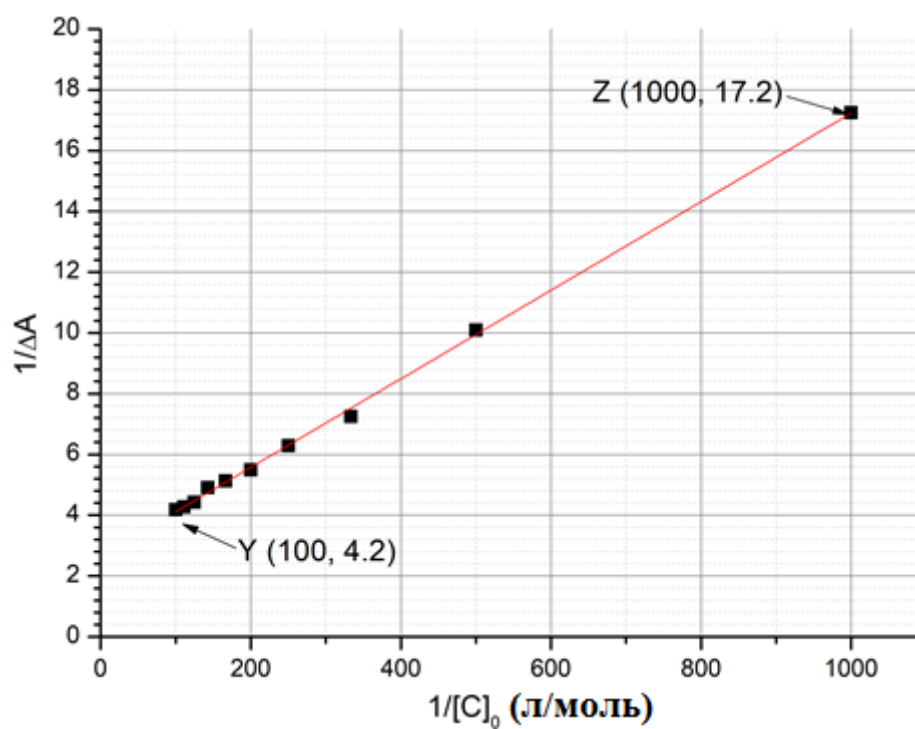


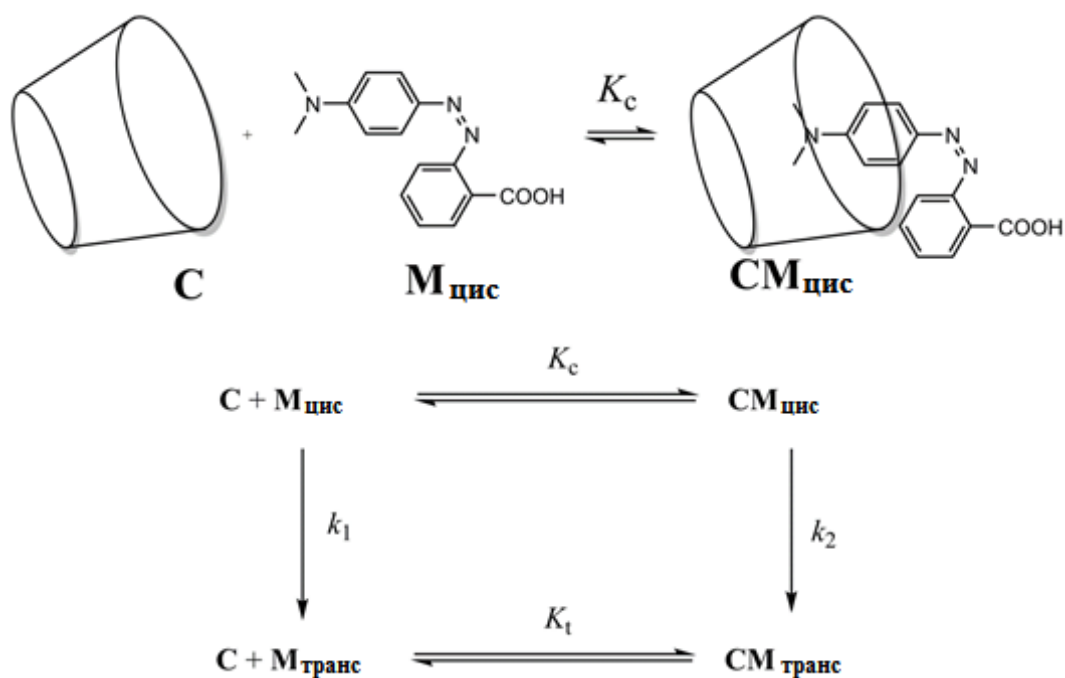
Рис. 3 – Зависимость  $1/\Delta A$  от  $1/[C]_0$ .

Выкладки и расчеты:

$$K_t =$$

### Определение константы устойчивости $K_c$

В пунктах с 7 по 9 Вам предстоит определить с помощью кинетических данных константу устойчивости  $K_c$ , соответствующую образованию комплекса включения  $SM_{\text{цис}}$  из  $M_{\text{цис}}$ . Образец, содержащий только  $M_{\text{транс}}$ , облучают, получая, таким образом, известное количество  $M_{\text{цис}}$ ,  $[M_{\text{цис}}]_0$ .  $M_{\text{цис}}$  (свободный или в составе комплекса включения) затем термически изомеризуется в  $M_{\text{транс}}$ . В отсутствие  $S$  изомеризация описывается кинетикой первого порядка с константой скорости  $k_1$ . Все равновесия комплексообразования являются более быстрыми чем процессы изомеризации. Кинетическая схема, соответствующая этому эксперименту, представлена на рис. 4.

Рис. 4 – Кинетическая схема изомеризации  $M_{\text{цис}}$  в присутствии  $C$ .

Скорость расходования  $r$  общего количества  $M_{\text{цис}}$  (свободного и связанного в комплекс) определяется как

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

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

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

7. **Покажите** что  $k_{\text{obs}} = \frac{\gamma + \delta \cdot k_2 [C]}{1 + K_c [C]}$  и **выразите**  $\gamma$  и  $\delta$  через известную константу(константы).

Выкладки:

$\gamma =$  $\delta =$ 

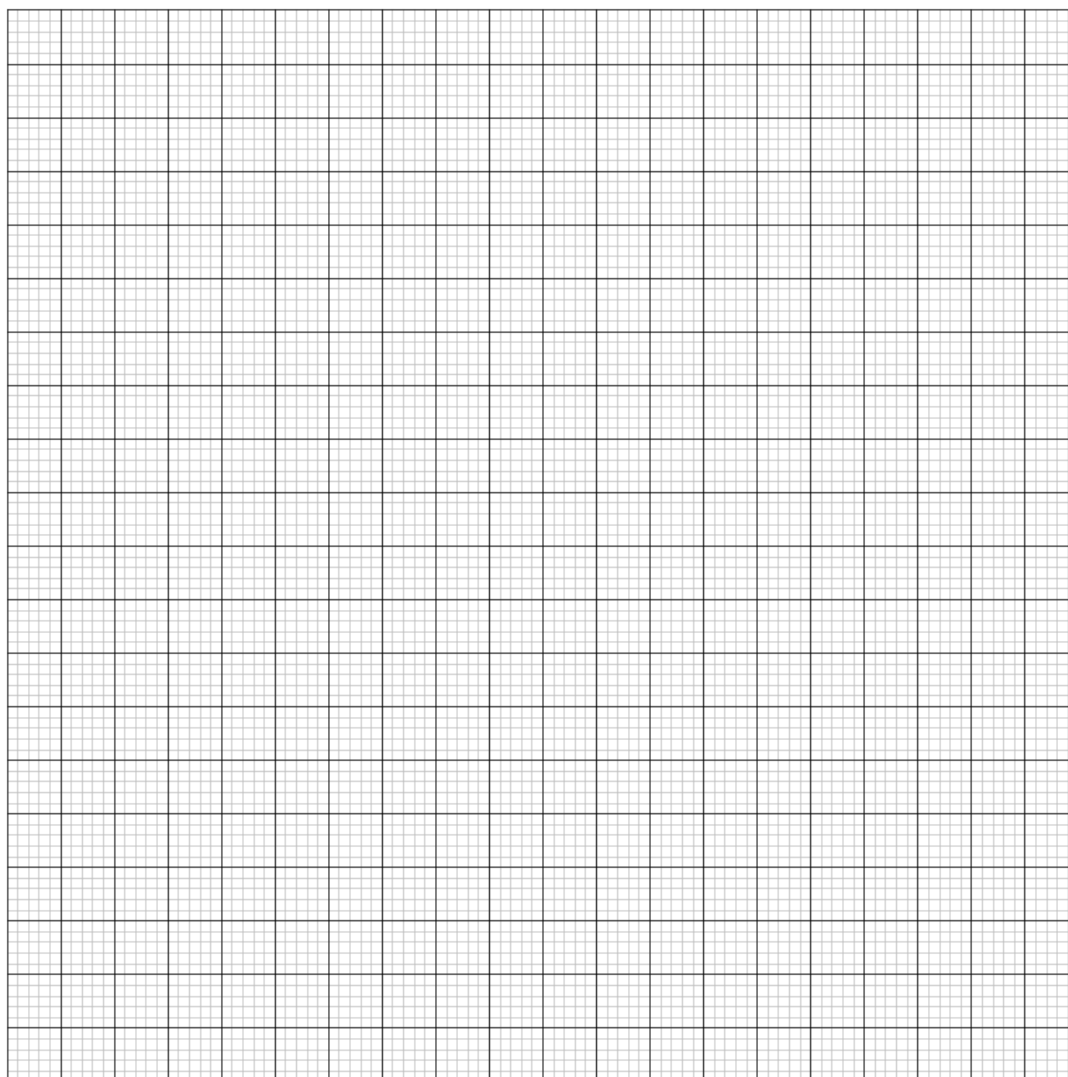
8. **Выберите**, в каком(-их) условии(-их) период полупревращения  $t_{1/2}$ , соответствующий  $k_{obs}$ , можно выразить как  $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[C]_0)$ , считая, что  $[C]_0 \gg [M_{цис}]_0$ . **Обоснуйте** свой ответ соответствующими выкладками .

- Очень медленная изомеризация  $M_{цис}$  в циклодекстрине
- Очень медленная изомеризация свободного  $M_{цис}$
- $SM_{цис}$  является очень стабильным
- $SM_{транс}$  является очень стабильным

Выкладки:

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

$[C]_0$ (моль л <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (с)	$[C]_0$ (моль л <sup>-1</sup> )	$t_{1/2}$ (с)
0	3.0	$3.0 \cdot 10^{-3}$	5.9
$1.0 \cdot 10^{-4}$	3.2	$5.0 \cdot 10^{-3}$	7.7
$5.0 \cdot 10^{-4}$	3.6	$7.5 \cdot 10^{-3}$	9.9
$1.0 \cdot 10^{-3}$	4.1	$1.0 \cdot 10^{-2}$	12.6



Уравнение линейной регрессии:

$K_c =$

## Наномашины

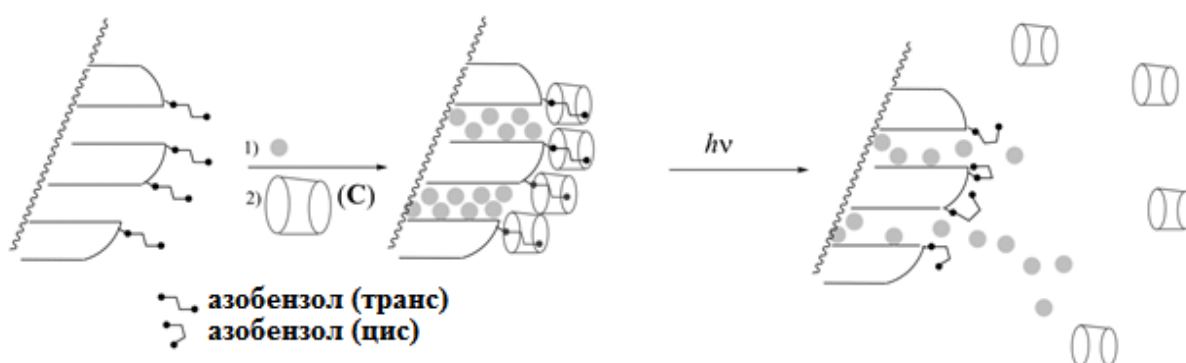


Рис. 5 – Разрушение комплекса включения азобензол-циклодекстрин, вызванное фотоизомеризацией, для доставки лекарственного средства (показано в виде серых сфер).

Другое соединение азобензола (для которого  $K_c \ll K_t$ ), первоначально находящееся в *транс*-форме, ковалентно привито на диоксид кремния (рис. 5). Поры диоксида кремния заполнены красителем (родамин В, обозначен серыми кружками на рис. 5). При добавлении С образуется комплекс включения, который блокирует поры и предотвращает высвобождение красителя.

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

- $K_t \gg 1$
- $K_t \gg 1$  и  $K_c \ll 1$
- $K_t / K_c \ll 1$
- $K_t \gg 1$  и  $K_c \gg 1$
- $K_c \ll 1$

Порошок диоксида кремния с привитым комплексом азобензол-циклодекстрин, заполненный красителем, помещают в угол кюветы (рис. 6), чтобы порошок не мог перейти в раствор. Порошок облучают при длине волны  $\lambda_1$ , чтобы вызвать высвобождение красителя из пор (рис. 5). Чтобы контролировать это высвобождение с помощью спектроскопии поглощения, измеряют поглощение раствора на длине волны  $\lambda_2$ .

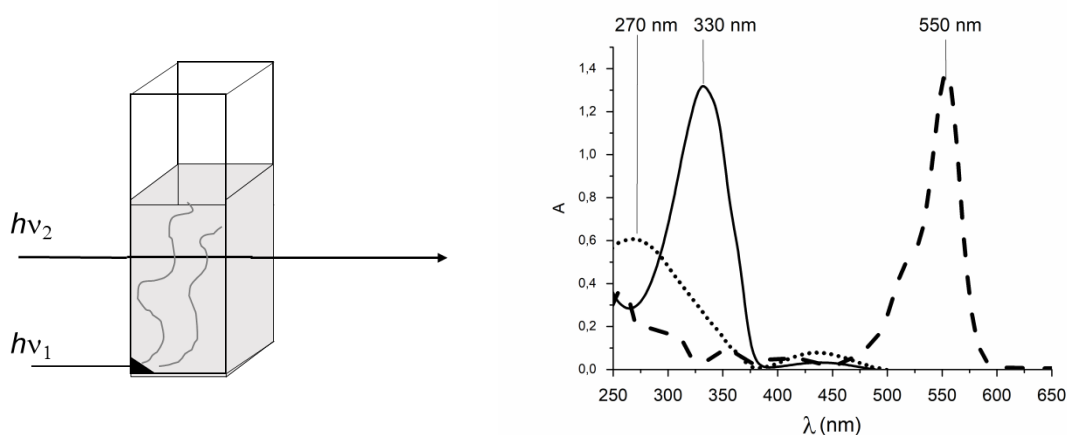


Рис. 6 – Слева: экспериментальная установка, используемая для контроля высвобождения красителя; справа: спектры поглощения *транс*-азобензола (сплошная линия), *цис*-азобензола (линия точками) и родамина В (пунктирная линия).

11. **Определите**  $\lambda_1$ .

$\lambda_1 =$             нм

12. **Определите**  $\lambda_2$ .

$\lambda_2 =$             нм

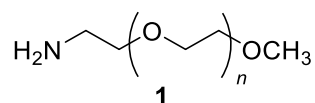


Задача Т6 8 баллов	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Всего
	Очки.	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Результат										

## Задача Т6: Характеризация блок-сополимера

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

### Изучение первого блока



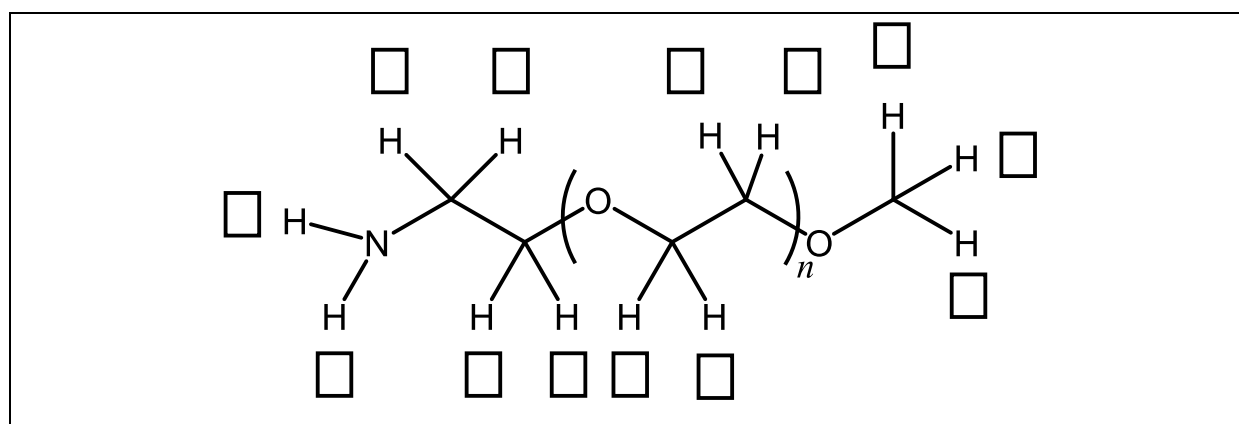
В этой части мы изучим водорастворимый гомополимер **1** ( $\alpha$ -метокси- $\omega$ -аминополиэтиленгликоль).

В спектре  $^1\text{H}$  ЯМР соединения **1** ( $\text{DMSO-}d_6$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $500\text{ МГц}$ ) наблюдаются следующие сигналы:

Индекс	$\delta$ (м.д.)	Интегральная интенсивность
a	2.7*	0.6
b	3.3	0.9
c	3.4	0.6
d	$\sim 3.5$	133.7

Таблица 1, \*в присутствии  $\text{D}_2\text{O}$ , сигнал при 2.7 м.д. исчезает.

- Соотнесите** пики в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре (a, b, c, d) из Таблицы 1 с каждым из приведенных ниже протонов.



- Выразите** среднюю степень полимеризации  $n$  как функцию интегральной интенсивности сигнала  $\text{OC}_2\text{H}_4$  ( $A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$ ) повторяющегося звена и интегральной интенсивности сигнала  $\text{OCH}_3$  ( $A_{\text{OCH}_3}$ ). **Вычислите**  $n$ .

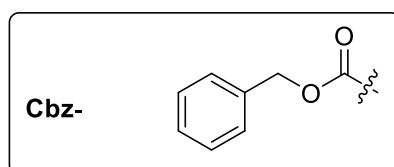
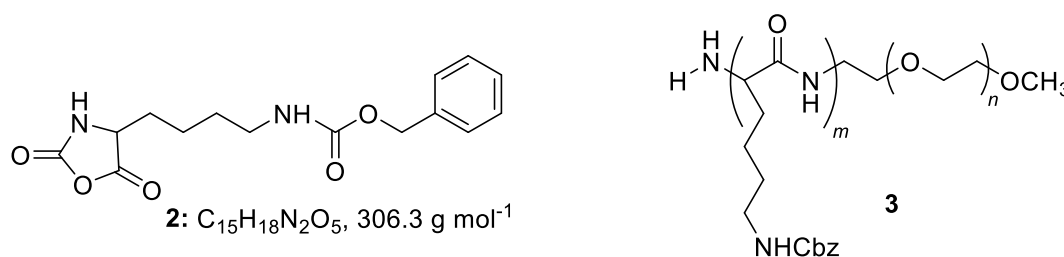
$$n =$$

Если вам не удалось найти  $n$ , вы можете использовать значение  $n = 100$

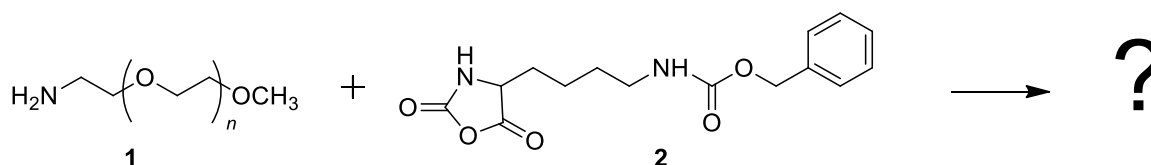
во всех последующих пунктах данной задачи.

### Изучение сополимера, построенного из двух блоков

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

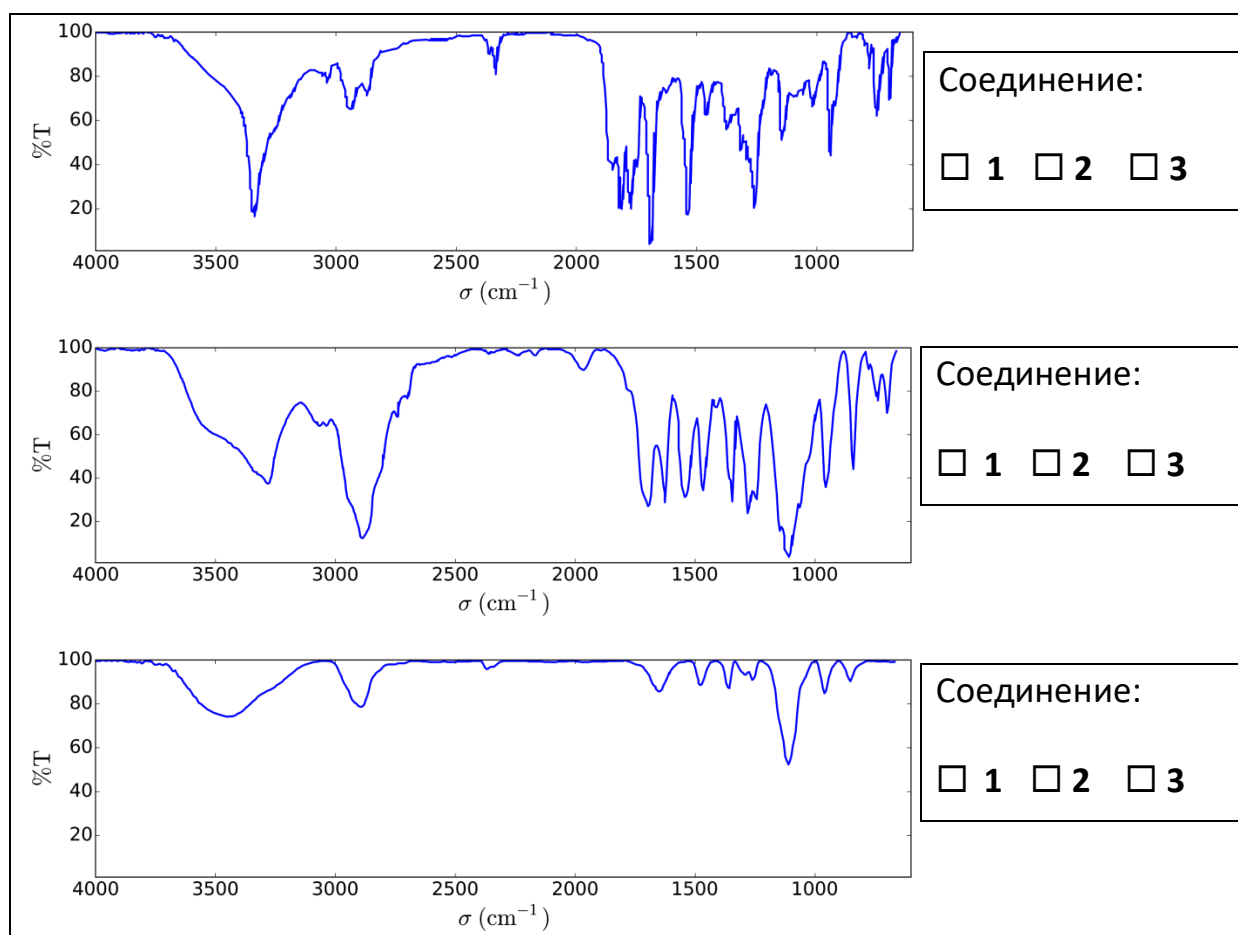


3. **Нарисуйте** структурную формулу интермедиата реакции, который образуется на первой стадии при добавлении **1** к **2**. Учтите, что в ходе второй стадии выделяется газ **G**. **Нарисуйте** структурную формулу **G**.



G:

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



5.  $^1\text{H}$  ЯМР спектр сополимера **3** ( $\text{DMSO-}d_6$ ,  $60^\circ\text{C}$ ,  $500\text{ МГц}$ ) 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) им символ(-ы) ( $\alpha$ ,  $\beta$ ...).

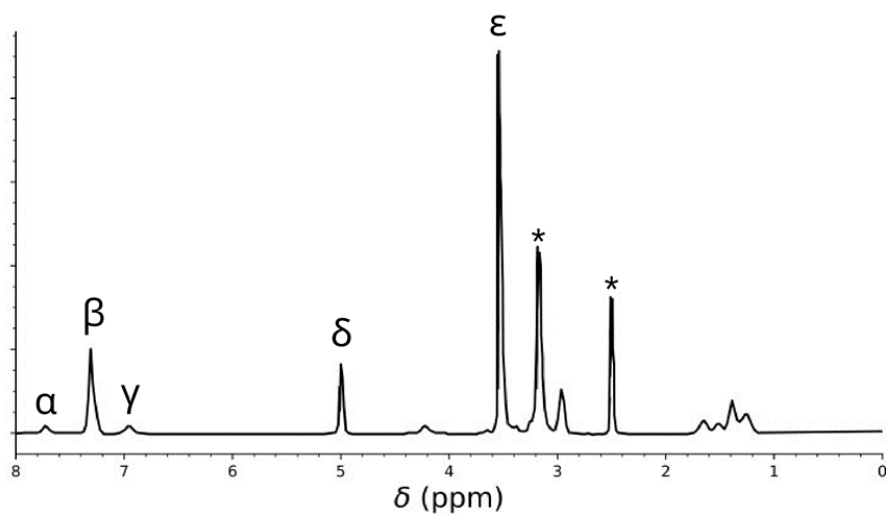
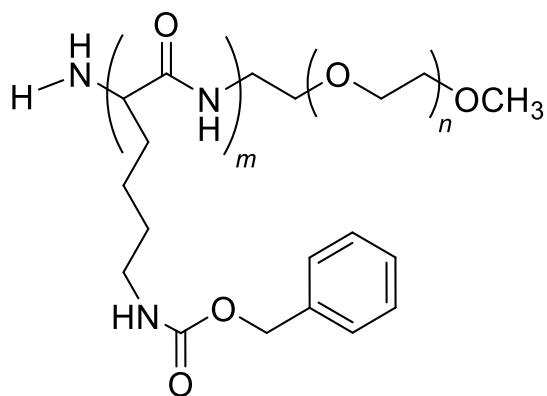


Таблица 2

Пик	Площадь
$\alpha$	22.4
$\beta$	119
$\gamma$	23.8
$\delta$	47.6
$\epsilon$	622

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



$$M_n = \quad \text{кг моль}^{-1}$$

Запишите ответ с двумя цифрами после запятой.

Реакция между **1** и **2**, проведенная при 40 °С, 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 (size-exclusion chromatography, SEC), приведены на рис. 2.

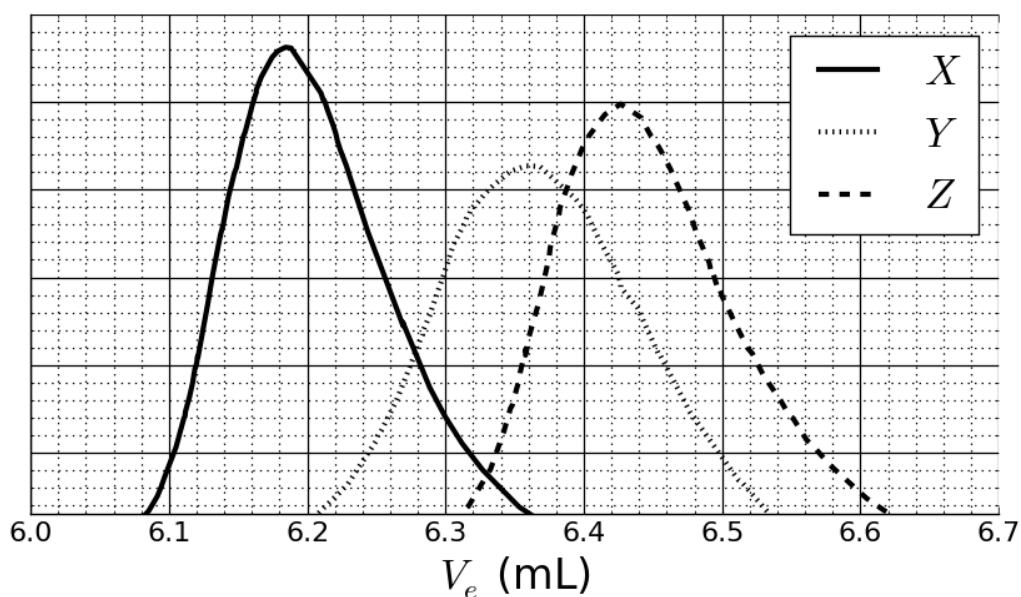


Рис. 2. SEC хроматограмма соединений **3a**, **3b** и **3c** в виде зависимости от объема элюента,  $V_e$ .

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

<b>3a:</b>	<input type="checkbox"/> X	<input type="checkbox"/> Y	<input type="checkbox"/> Z
<b>3b:</b>	<input type="checkbox"/> X	<input type="checkbox"/> Y	<input type="checkbox"/> Z
<b>3c:</b>	<input type="checkbox"/> X	<input type="checkbox"/> Y	<input type="checkbox"/> Z

С целью калибровки хроматограммы была использована смесь стандартных полимеров с известными массами (3, 30, 130, 700 и 7000 кг моль<sup>-1</sup>) (рис. 3).

Логарифм молярной массы является линейной функцией объема элюента,  $V_e$ .

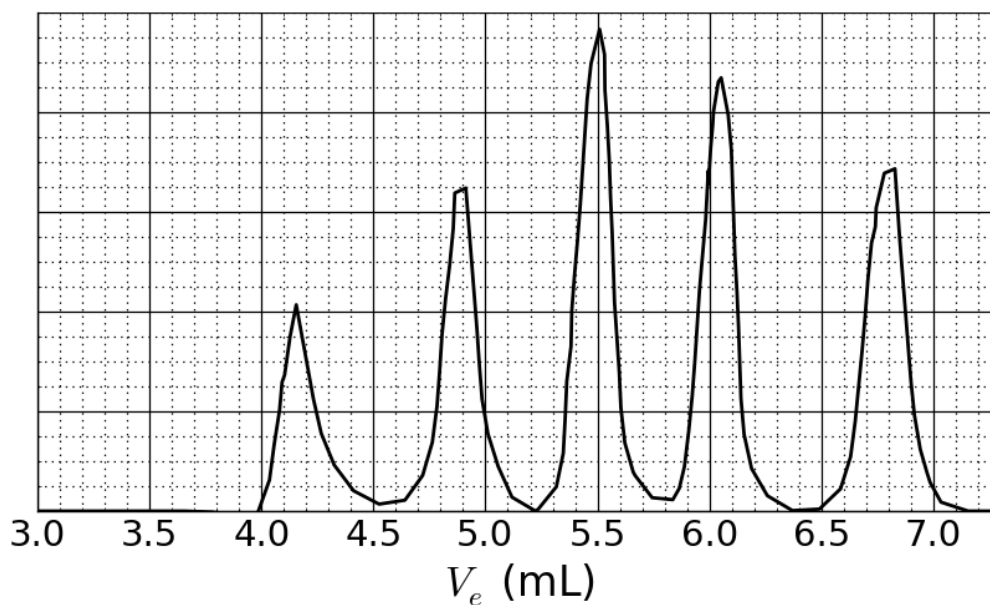
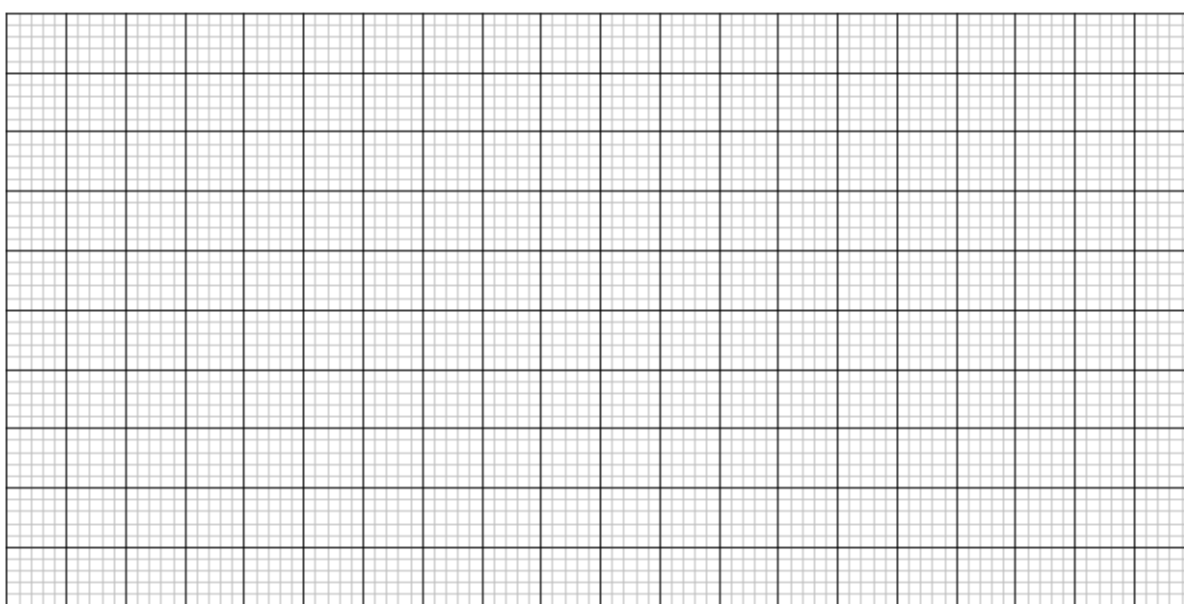


Рис. 3. SEC хроматограмма смеси стандартных полимеров.

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

$V_e =$

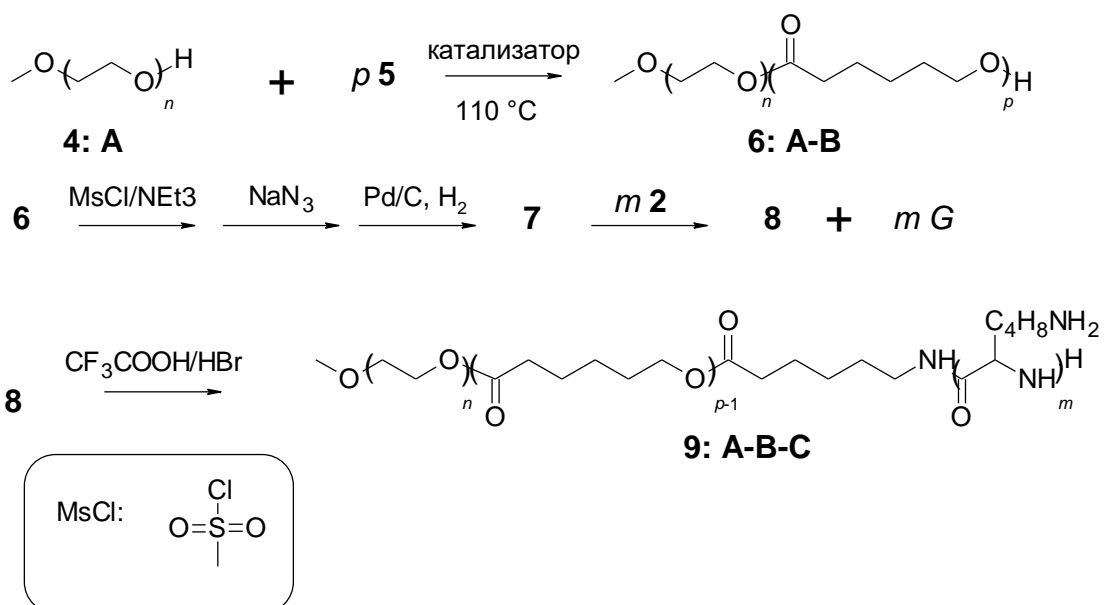
мл



$$m =$$

### 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**.

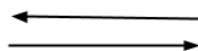
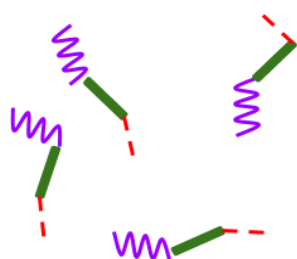
5

7

8

9. Амфифильный блок-сополимер **9: A-B-C** находит применение в медицине, поскольку он способен самопроизвольно собираться в мицеллы в водной среде (pH = 7), что может быть использовано для адресной доставки лекарственных препаратов. **Укажите** свойство каждого блока сополимера. Учитывая установленные соответствия, **нарисуйте** схему мицеллы, построенной из 4 молекул сополимера.

- A:**       гидрофобный                       гидрофильный  
**B:**       гидрофобный                       гидрофильный  
**C:**       гидрофобный                       гидрофильный

**A** **B** **C** 



Задача Т7	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Всего
6 Баллов	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 содержащая 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 и в зависимости от степени окисления, что стабилизирует одну из двух конформаций (Рисунок 1).

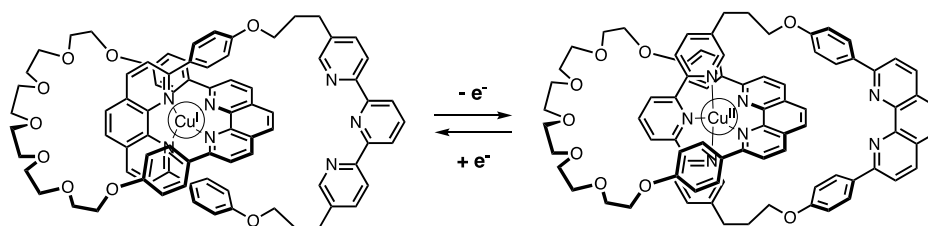
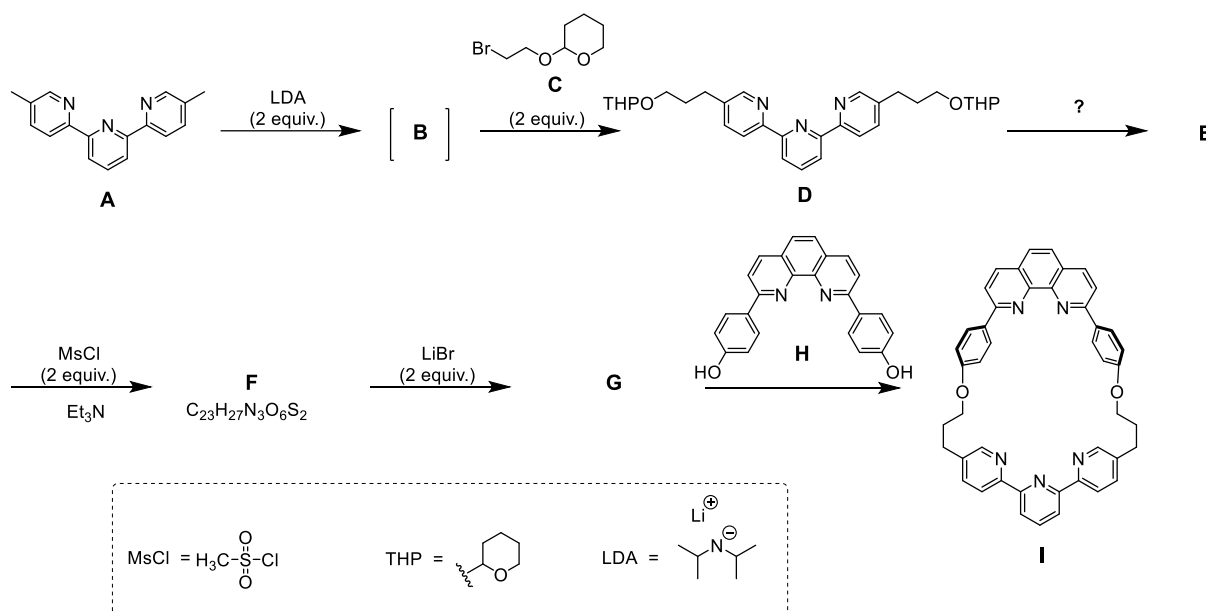


Рисунок. 1 – Мультстабильность циклов в [2]катенане.

Схема синтеза макроцикла приведена ниже:



1. **Приведите** 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**.

- $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$
- $\text{H}_2$ ,  $\text{Pd/C}$ , THF

4. В данном синтезе  $\text{MsCl}$  играет роль реагента для создания:

- Уходящей группы
- Защитной группы
- Деактивирующей группы
- Направляющей группы

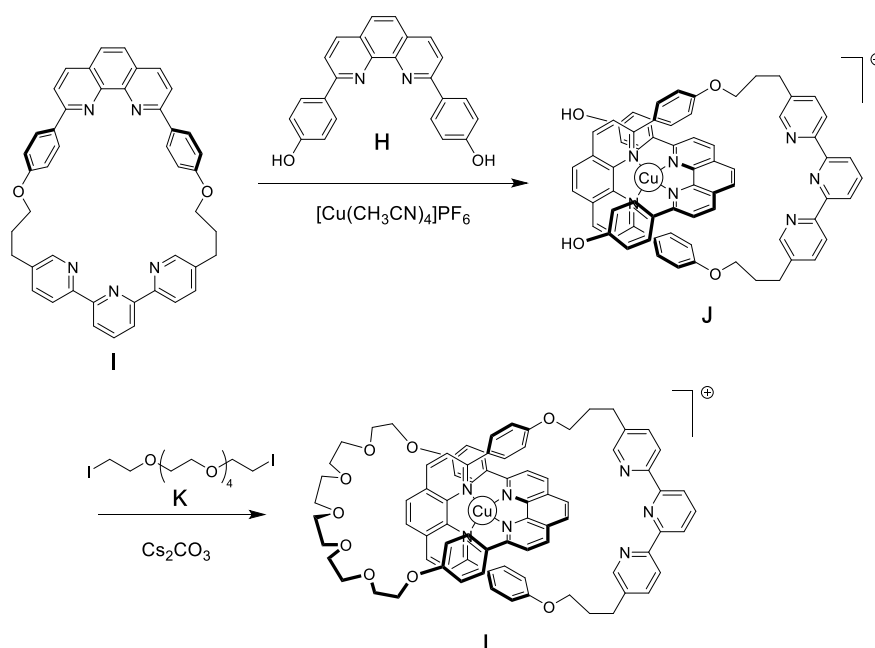
5. Вещество **G** получают взаимодействием **F** и  $\text{LiBr}$  в ацетоне. Это реакция:

- Электрофильного ароматического замещения
- Нуклеофильного ароматического замещения
- $\text{S}_{\text{N}}1$
- $\text{S}_{\text{N}}2$

6. **Нарисуйте** переходное состояние скорость-лимитирующей стадии реакции **F**  $\rightarrow$  **G** с указанием стереохимии на примере одного реакционного центра. Углеродную цепь обозначьте как R.

Переходное состояние:

В синтезе [2]катенана **L** используют темплатный эффект в комплексе с медью:



7. **Запишите** полную электронную конфигурацию  $\text{Cu}(0)$  в основном состоянии. Приведите степень окисления  $\text{Cu}$  в комплексе **J** и приведите полную электронную конфигурацию для иона меди в этой степени окисления.

Полная электронная конфигурация  $\text{Cu}(0)$ :

Степень окисления  $\text{Cu}$  в **J**:

Полная электронная конфигурация иона меди в **J**:

8. **Укажите** (отметьте галочкой) геометрию иона меди в **L**. В предположении что геометрия расположения лигандов вокруг меди идеальная, **нарисуйте** диаграмму электронных уровней d орбиталей согласно теории кристаллического поля. **Заполните** эту диаграмму электронами. **Приведите** максимальное значение спина (*S*) этого комплекса.

Геометрия Cu в **L**:

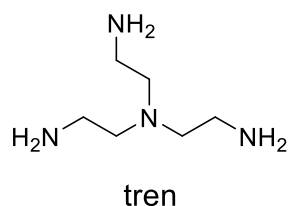
- Октаэдрическая  
 Тетраэдрическая  
 Плоскоквадратная  
 Тригональная бипирамида

Заполненная электронами диаграмма d орбиталей:

$S =$

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

- CH<sub>3</sub>CN  
 NH<sub>4</sub>PF<sub>6</sub>  
 KCN  
 tren



В [2]катенане **L**, ион меди может существовать в двух степенях окисления (+I) или (+II). В каждой из степеней медь имеет различную координационную сферу (тетра- или пента-координированную, Рисунок 2).

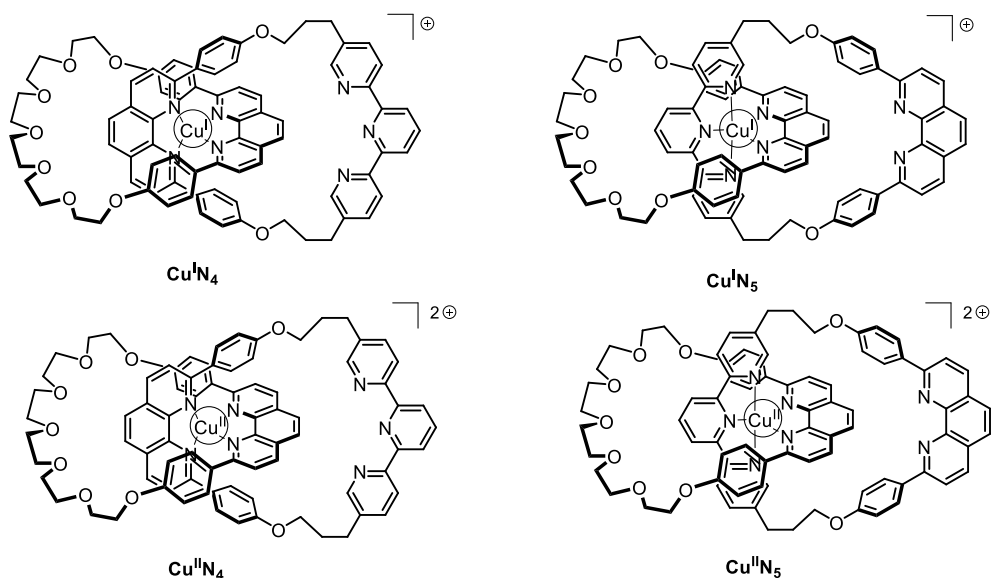


Рисунок 2 – Состояния [2]катенана L.

Стабильность Cu(I) комплексов можно оценить, соотнося их электронное строение с электронной конфигурацией соответствующего благородного газа.

10. **Заполните** пропуски в тексте и поставьте галочки:

Комплекс Cu<sup>I</sup>N<sub>4</sub> имеет ... электронов во внутренней координационной сфере металла.

Комплекс Cu<sup>I</sup>N<sub>5</sub> имеет ... электронов во внутренней координационной сфере металла.

Комплекс Cu<sup>I</sup>N<sub>4</sub> более  / менее  стабилен чем комплекс Cu<sup>I</sup>N<sub>5</sub>.

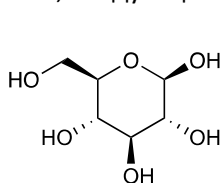
11. **Заполните** «сплошные» прямоугольники обозначением вышеупомянутых комплексов из Рисунка 2. Заполните «пунктирные» прямоугольники условиями электрохимического контроля системы используя следующие обозначения: (вращение); + e<sup>-</sup>; - e<sup>-</sup>.

<div style="border: 1px solid black; width: 100%; height: 100%; display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <span style="font-size: 1.2em;">Cu<sup>I</sup>N<sub>4</sub></span> </div>	<div style="border: 1px dashed black; width: 50%; height: 30px; margin: 0 auto;"></div> <div style="text-align: center;">→</div>		<div style="border: 1px dashed black; width: 50%; height: 30px; margin: 0 auto;"></div> <div style="text-align: center;">↓</div>	
<div style="border: 1px dashed black; width: 50%; height: 30px; margin: 0 auto;"></div> <div style="text-align: center;">↑</div>		<div style="border: 1px solid black; width: 100%; height: 100%;"></div>		<div style="border: 1px solid black; width: 100%; height: 100%;"></div>
<div style="border: 1px solid black; width: 100%; height: 100%;"></div>	<div style="border: 1px dashed black; width: 50%; height: 30px; margin: 0 auto;"></div> <div style="text-align: center;">←</div>	<div style="border: 1px solid black; width: 100%; height: 100%;"></div>		<div style="border: 1px solid black; width: 100%; height: 100%;"></div>

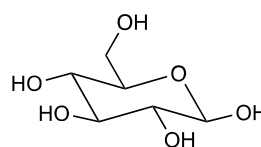
Задача Т8 6 баллов	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Всего
	Очки	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Результат																

## Задача Т8: Синтез и идентификация инозитов

В этой задаче термины “**проекция Миллза**” и “**перспективная проекция**” используются, как показано на примере β-глюкозы, следующим образом:



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.

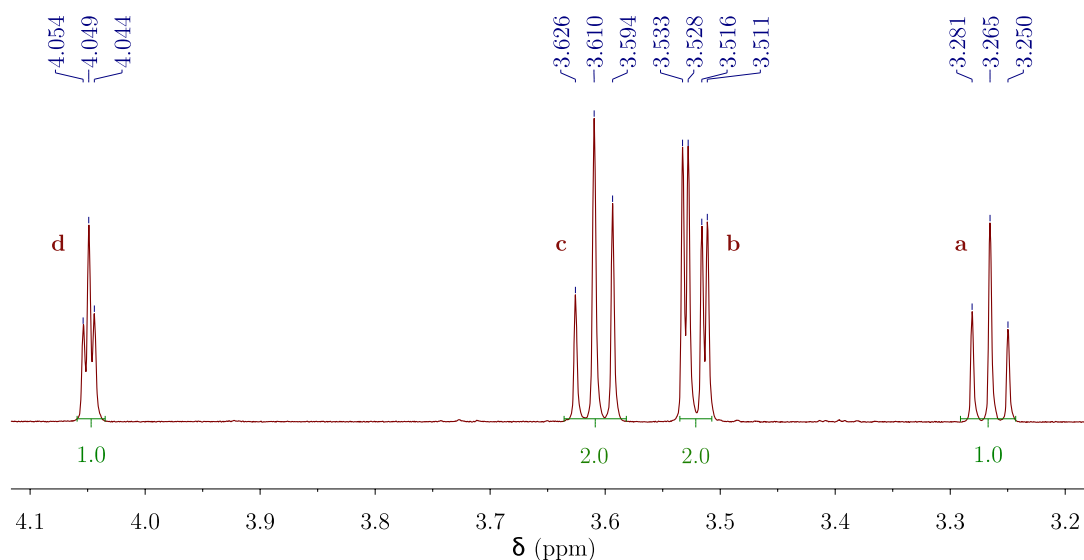
### Структура *мио*-инозита

1. **Нарисуйте** структурную формулу инозитов без указания стереохимии.

Это семейство молекул содержит 9 различных стереоизомеров, в число которых входят энантиомеры.

2. **Нарисуйте** структуры Миллза всех оптически активных стереоизомеров.

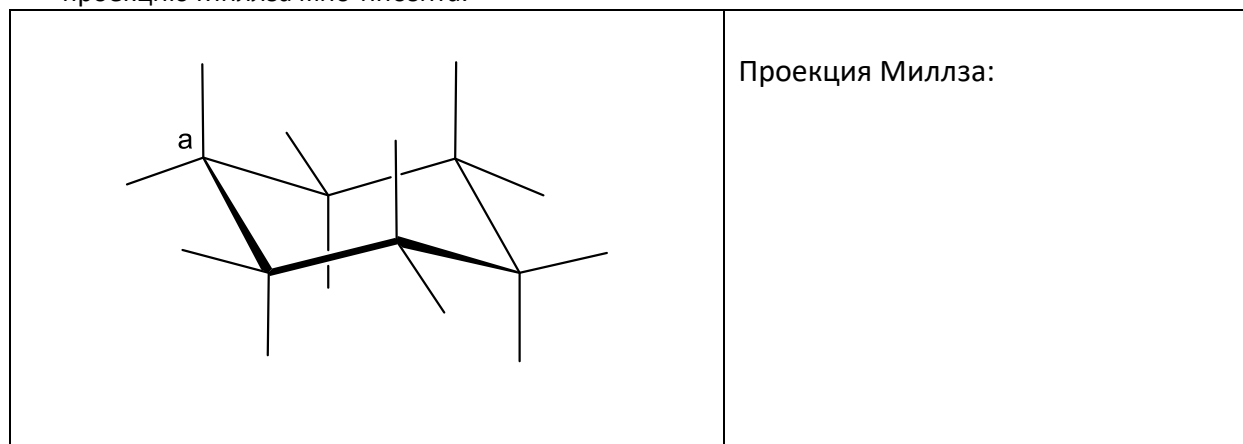
Для *мио*-инозита устойчивым является только один из конформеров кресельного типа, структура которого была доказана на основании  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии. Спектр был получен при 600 МГц в  $\text{D}_2\text{O}$ . Никакие другие сигналы от этого соединения не наблюдаются в этом спектре. Под каждым сигналом указана его интегральная интенсивность.



3. **Приведите** брутто-формулу основного соединения, образующегося из мио-инозита в исследуемом образце, которая соответствует числу протонов в  $^1\text{H}$  ЯМР спектре.

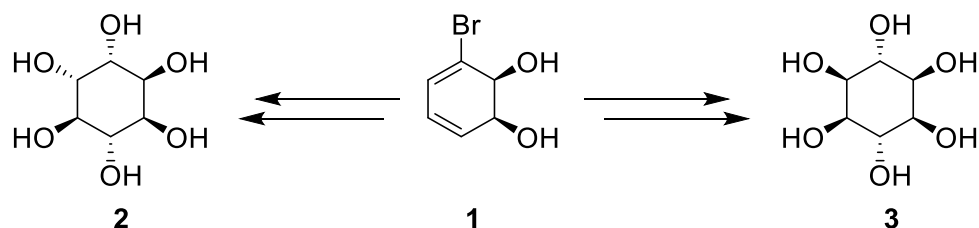
4. На основании количества сигналов и их интегральной интенсивности, **запишите** количество плоскостей симметрии в этом соединении.

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



**Синтезы инозитов**

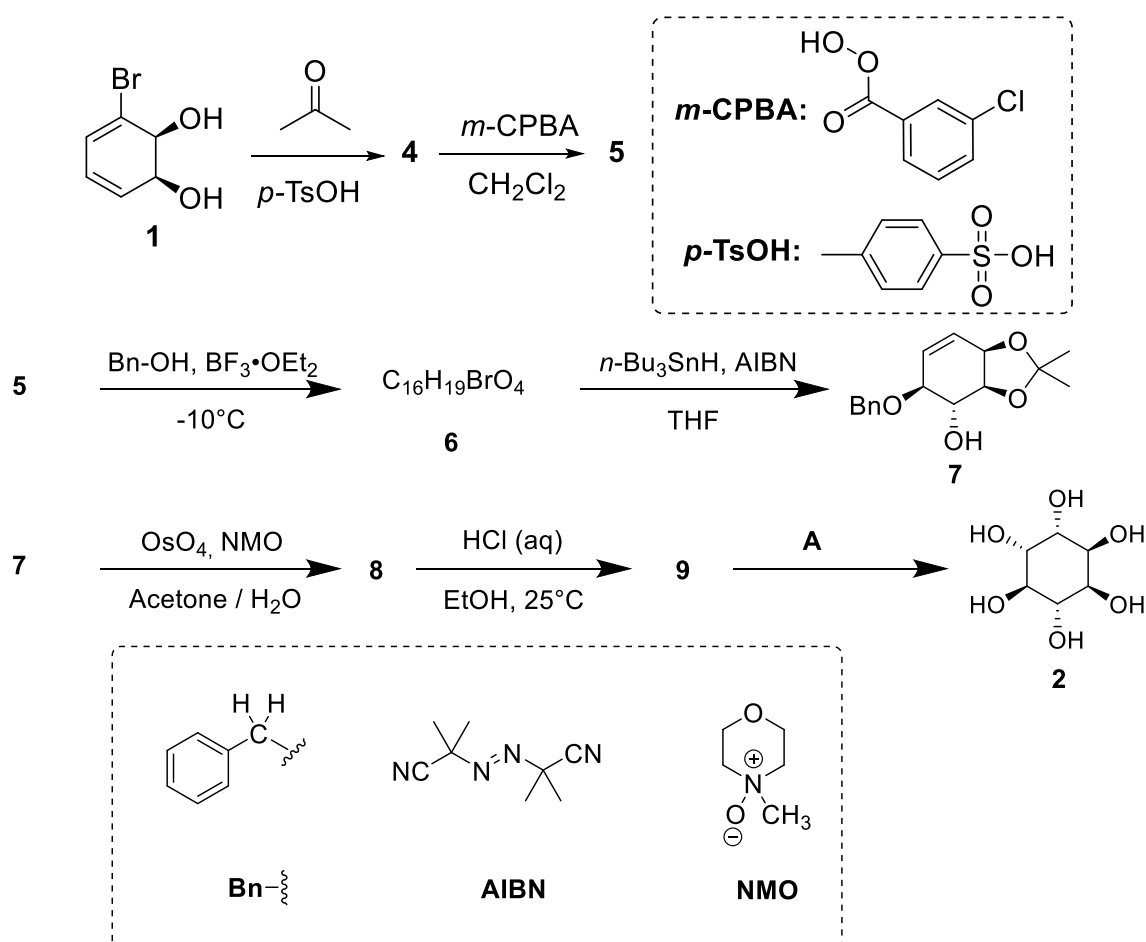
Масштабируемый синтез некоторых инозитфосфатов является актуальным для ряда медицинских задач. Синтез инозита **2** из бромдиола **1** исследован ниже.



б. **Выберите** (один или несколько вариантов), каким образом соотносятся между собой соединения **2** и **3**.

- энантимеры  
 эпимеры  
 диастереомеры  
 атропоизомеры

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

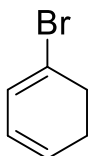




7. **Нарисуйте** структуру соединения **4** в проекции Миллза.

**4**

8. В реакции получения вещества **5** участвует наиболее электронобогатая двойная связь. **Обведите кружочком** наиболее электронобогатую двойную связь в 1-бром-1,3-циклогексадиене, который является аналогом соединения **4**. Отдельными рисунками **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 также побочный продукт с такой же брутто-формулой, который обозначается **6'**. **Нарисуйте** структуры веществ **6** и **6'** в проекции Миллза

**6**

**6'**

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

<b>8</b>	<b>9</b>
----------	----------

13. **Выберите** правильные условия **A** для получения соединения **2**.

- H<sub>2</sub>, Pd/C
- K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, HF
- HCOOH, H<sub>2</sub>O
- BF<sub>3</sub>·OEt<sub>2</sub>

14. При отсутствии брома в соединении **1**, кроме соединения **2** в вышеприведенной схеме, получается еще один стереоизомер. Полагая, что стереоселективность всех реакций и эквивалентные отношения всех реагентов в этой синтетической схеме остаются неизменными, **нарисуйте** структуру второго стереоизомера в проекции Миллза и **укажите**, как его стереохимия соотносится с соединением **2**.

- энантиомеры
- эпимеры
- диастереомеры
- атропоизомеры

15. **Выберите** какие стадия(-ии) являются стадиями снятия защитных/направляющих групп в схеме синтеза соединения **2** из **1**.

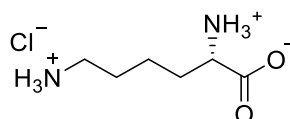
- 1 → 4
- 4 → 5
- 5 → 6
- 6 → 7
- 7 → 8
- 8 → 9
- 9 → 2

Задача Т9	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	
7 баллов	Результат														

## Задача Т9: 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 продемонстрировано что один изомер 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: <input type="checkbox"/> R <input type="checkbox"/> S	Старшинство 1 > 2 > 3 > 4:  <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"><math>\text{NH}_3^+ \text{Cl}^-</math> <input type="text"/></div> <div style="text-align: center;"><math>\text{NH}_3^+</math> <input type="text"/></div> <div style="text-align: center;"><math>\text{COO}^-</math> <input type="text"/></div> <div style="text-align: center;"><math>\text{H}</math> <input type="text"/></div> </div>
---------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

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

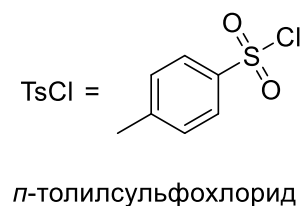
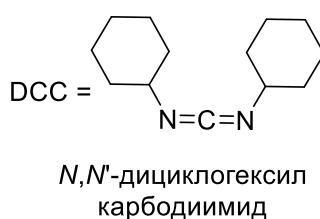
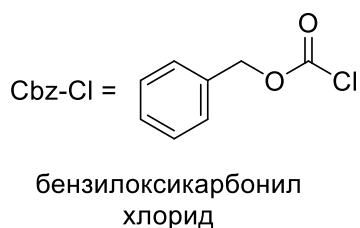
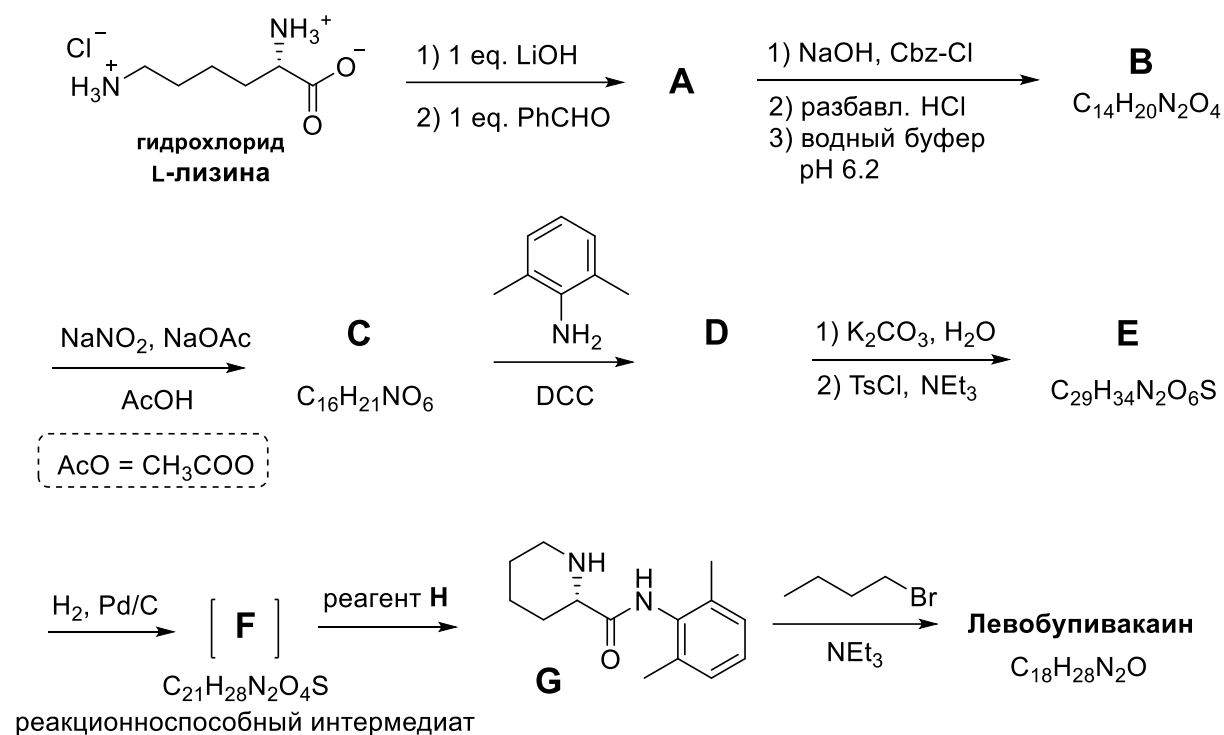
- Все природные L-аминокислоты левовращающие.  
 Природные L-аминокислоты могут быть как левовращающими, так и правовращающими.  
 Все природные L-аминокислоты имеют конфигурацию хирального центра (S).  
 Все природные L-аминокислоты имеют конфигурацию хирального центра (R).

Часто требуется, чтобы только одна аминогруппа в L-лизине вступала в реакцию. Соли  $\text{Cu}^{2+}$  в присутствии избытка водной щелочи могут селективно снижать реакционную способность одной из двух аминогрупп. После образования комплекса, только  $\text{NH}_2$  группа, не связанная в комплекс, может реагировать.

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

Комплекс
----------

К счастью, в синтезе левобупивакаина, изображенного на схеме ниже, нет необходимости снижать реакционную способность одной из аминогрупп в реакции с бензальдегидом:



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** подходящий(-ие) ответ(-ы)):

- энантиоселективная реакция.  
 энантиоспецифическая реакция.  
 региоселективная реакция.

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

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

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 могут быть использованы как реагент **H**:

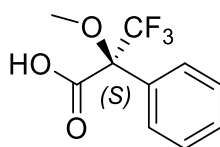
- |                                                         |                                                         |
|---------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> разбавл. HCl                   | <input type="checkbox"/> Zn/HCl                         |
| <input type="checkbox"/> K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | <input type="checkbox"/> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| <input type="checkbox"/> разбавл. KMnO <sub>4</sub>     | <input type="checkbox"/> разбавл. NaOH                  |
| <input type="checkbox"/> SOCl <sub>2</sub>              | <input type="checkbox"/> PCl <sub>5</sub>               |

10. Нарисуйте структурную формулу левобупивакаина включая стереохимию.

Левобупивакаин C<sub>18</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O

### Часть II.

Синтез левобупивакаина требует использования оптически чистого L-лизина. Общий метод, используемый для подтверждения энантиомерной чистоты аминокислот – это их перевод в амиды с использованием кислоты Мошера (структура (S)-изомера приведена ниже).



(S) кислота Мошера

11. **Нарисуйте** структурную формулу амида с учетом стереохимии, 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.

- |                                                                                                                                                                                                                                                     |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> Два диастереомера.<br><input type="checkbox"/> Четыре диастереомера.<br><input type="checkbox"/> Рацемическая смесь двух энантиомеров.<br><input type="checkbox"/> Четыре соединения: два энантиомера и два диастереомера. |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

13. **Выберите** метод(-ы), которые могут быть использованы для количественного определения энантиомерной чистоты лизина после получения производных с кислотой Мошера:

- |                                                                                                                                                                                                 |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> ЯМР спектроскопия.<br><input type="checkbox"/> Жидкостная хроматография.<br><input type="checkbox"/> Масс-спектрометрия.<br><input type="checkbox"/> УФ-спектроскопия. |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|