

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР



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

Двигаем науку вместе!



 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 Т1: Потенциальный ящик и бутадиен	6	8
Задача Т2: Получение водорода разложением воды	7	13
Задача Т3: Хлорид серебра	5	19
Задача Т4: От черного пороха к открытию иода	7	24
Задача Т5: Комплекс азобензол – β -циклодекстрин для наномашин	8	30
Задача Т6: Характеризация блок-сополимера	8	39
Задача Т7: Движение циклов в [2]катенане	6	47
Задача Т8: Идентификация и синтез инозита	6	53
Задача Т9: 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 $c^\circ = 1 \text{ моль л}^{-1}$ 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:

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

Формула Планка:

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

Уравнение идеального газа:

$$pV = nRT$$

Энергия Гиббса:

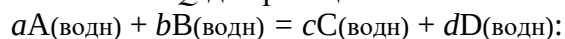
$$G = H - TS$$

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

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

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

Отношение Q для реакции



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

Уравнение Гендерсона-Хассельбаха:

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

Уравнение Нернста:

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

где Q – 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 уравнения 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 :

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

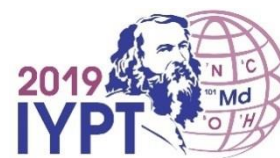
Индекс полидисперсности I_p :

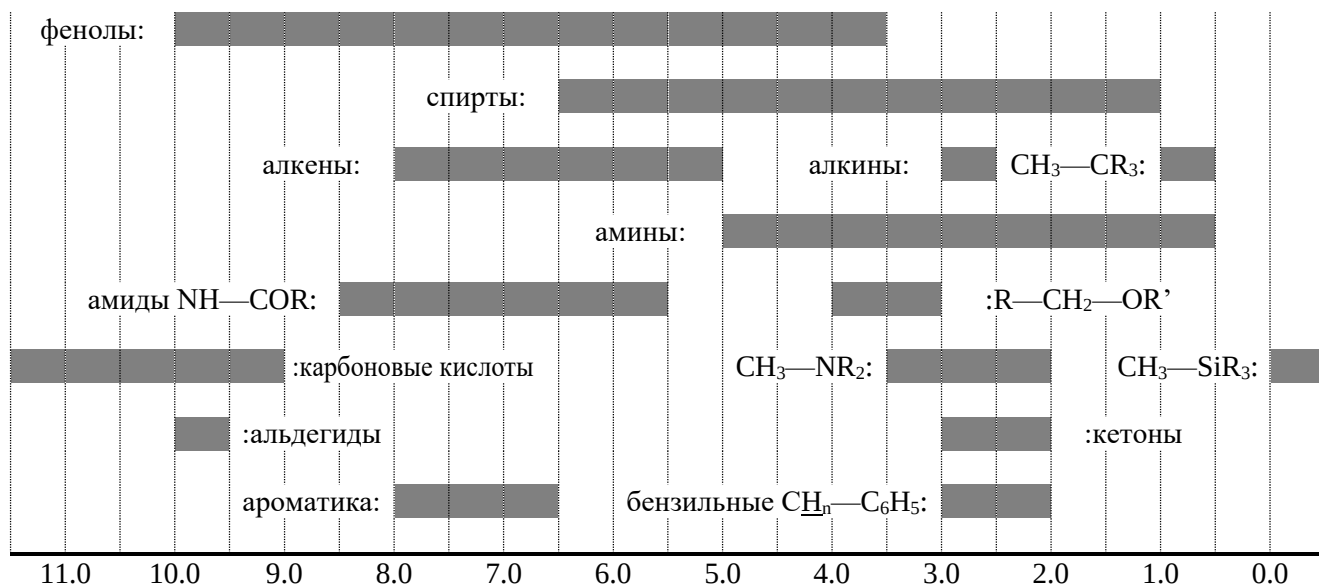
$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

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 -



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

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

эkv = экваториальный, акс = аксиальный

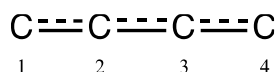
Таблица ИК спектроскопии

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
$\equiv$ C—H (валентные)	3300	сильная
=C—H (валентные)	3100-3000	слабая
C—H (валентные)	2950-2840	слабая
—(CO)—H (валентные)	2900-2800	слабая
C $\equiv$ N (валентные)	2250	сильная
C $\equiv$ 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
Т1	Очки	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Результат												

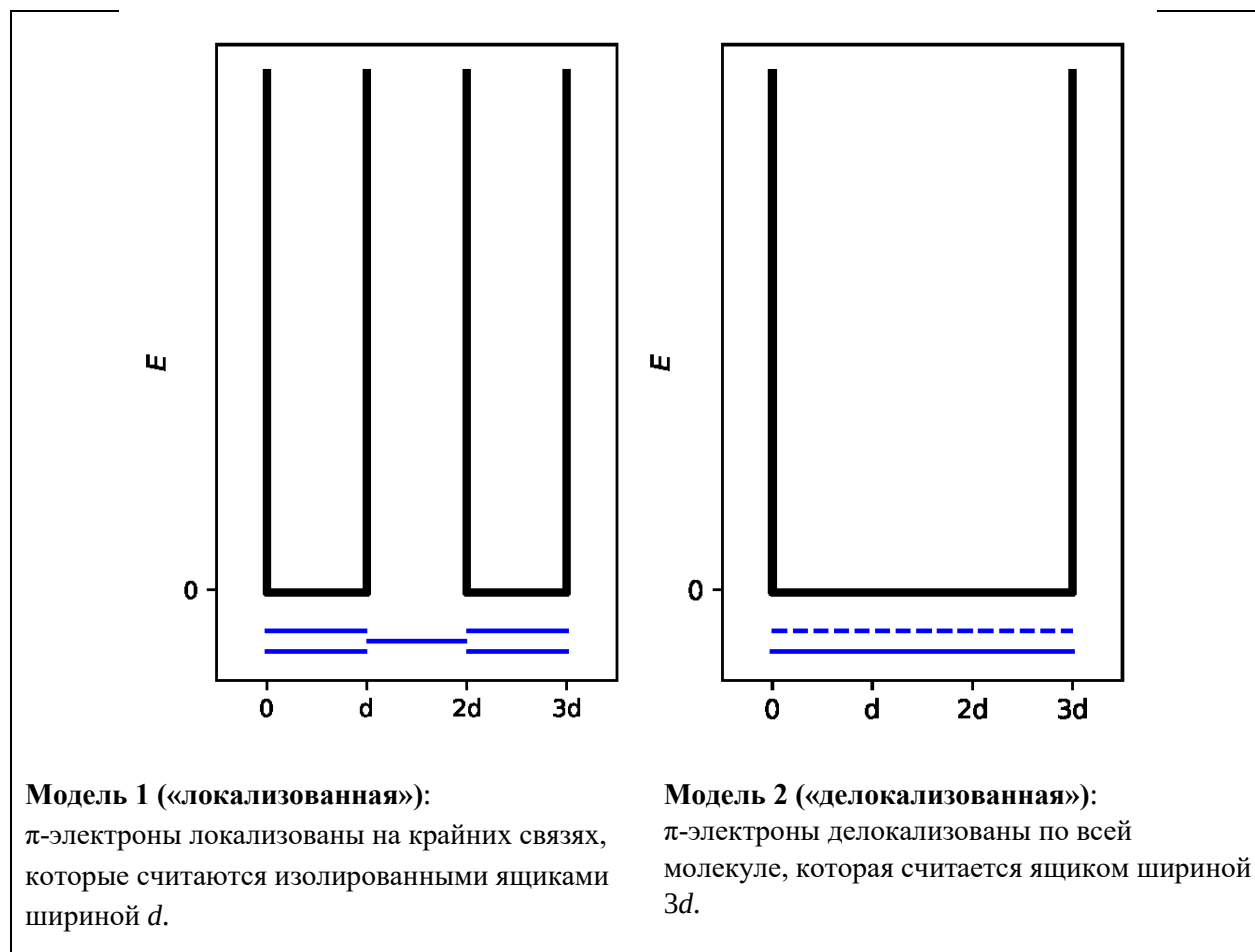
Задача Т1: Потенциальный ящик и бутадиен

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 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: $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, где n – **положительное целое** число.

- 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.



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 $\hbar$, m_e и d .

$$E(2) =$$

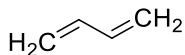
Энергия сопряжения равна полной энергии реальной π -системы минус полная энергия π -систем нескольких молекул этилена, содержащих суммарно такое же количество π -электронов.

4. **Запишите** выражение для энергии сопряжения $\Delta E_{\text{сопр}}$ бутадиена через $\hbar$, 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 $7L/8$.

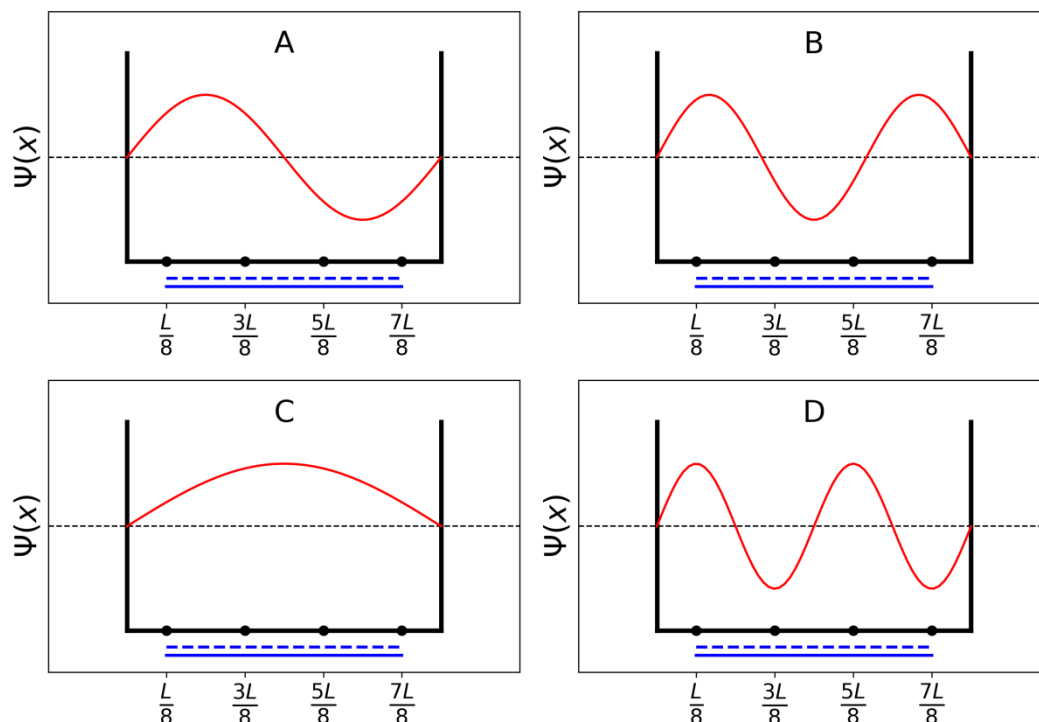
Для уровня n волновая функция π -электрона имеет вид:

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

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. **Расположите** в ряд по возрастанию уровни энергии E_A , E_B , E_C и E_D , соответствующие этим четырем π -волновым функциям.

<
<
<

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

8. В рамках модели 3 **найдите** 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 .

$\psi_1(0) =$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

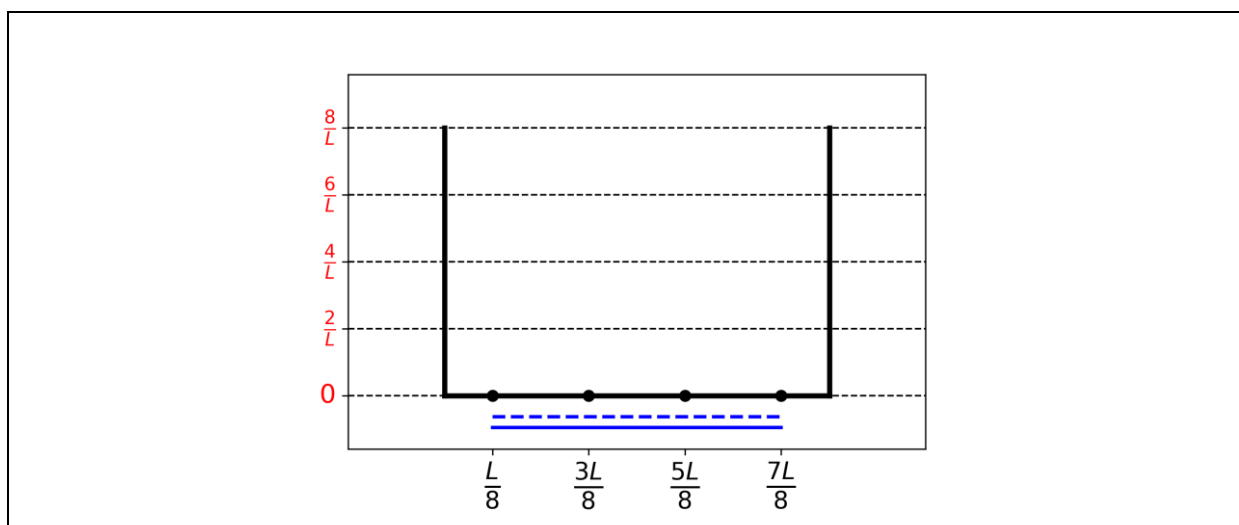
9. В рамках модели 3, **найдите** значения π -электронной плотности в точках 0, $L/4$ и $L/2$.

$$\rho(0) =$$

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

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

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	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Всего
T2	Очки	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
7 баллов	Результат											

Задача T2: Получение водорода разложением воды

Данные:

Вещество	H ₂ (г)	H ₂ O(ж)	H ₂ O(г)	O ₂ (г)
$\Delta_f H^\circ$ (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 (H₂) 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 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.

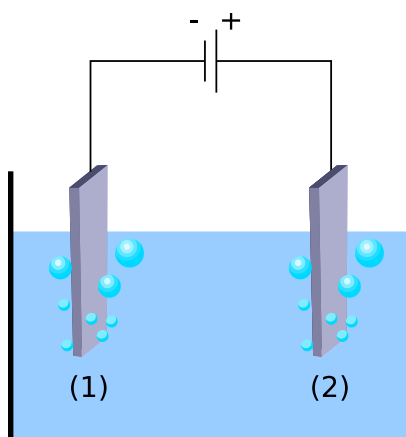


Рис. 1. Электрохимическая ячейка для разложения воды

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 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 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 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	$\Delta E_{\text{мин}}$ (В)
IrO _x	1.6
NiO _x	1.7
CoO _x	1.7
Fe ₂ O ₃	1.9

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

5. **Приведите** выражение для КПД устройства $\eta_{\text{электр}}$ (отношения энергии, которая пошла на разложение воды, к общей полученной энергии) через $\Delta E_{\text{теор}}$ и $\Delta E_{\text{мин}}$. **Рассчитайте** КПД электролиза воды для Pt катода и Fe₂O₃ анода. **Укажите** самый эффективный анод из тех, которые приведены в таблице.

$\eta_{\text{электр}} =$

КПД электролиза для Pt и Fe₂O₃ электродов, $\eta_{\text{электр}} =$ %

Самый эффективный анод:

Если вы далеки от электрохимии и 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 фотокатализатора используются полупроводники, которые переходят в проводящее состояние при поглощении света.

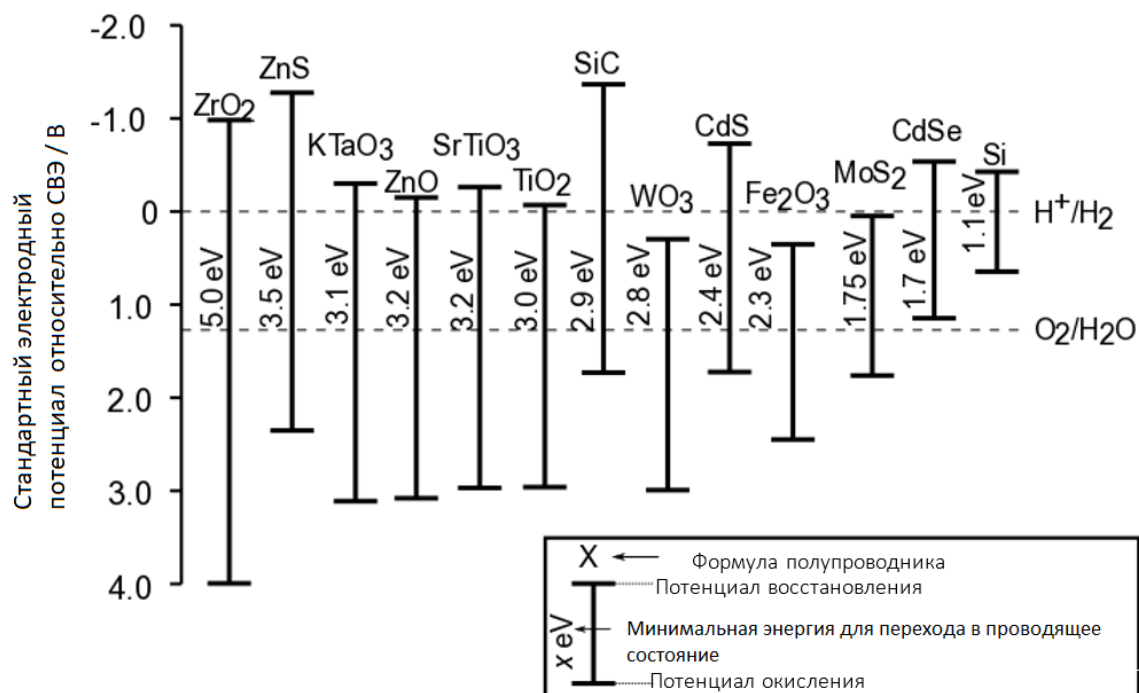


Рис. 2 – Энергии перехода в проводящее состояние и электродные потенциалы различных полупроводников. Пунктирными линиями обозначены потенциалы окисления и восстановления воды. СВЭ = Стандартный водородный электрод.

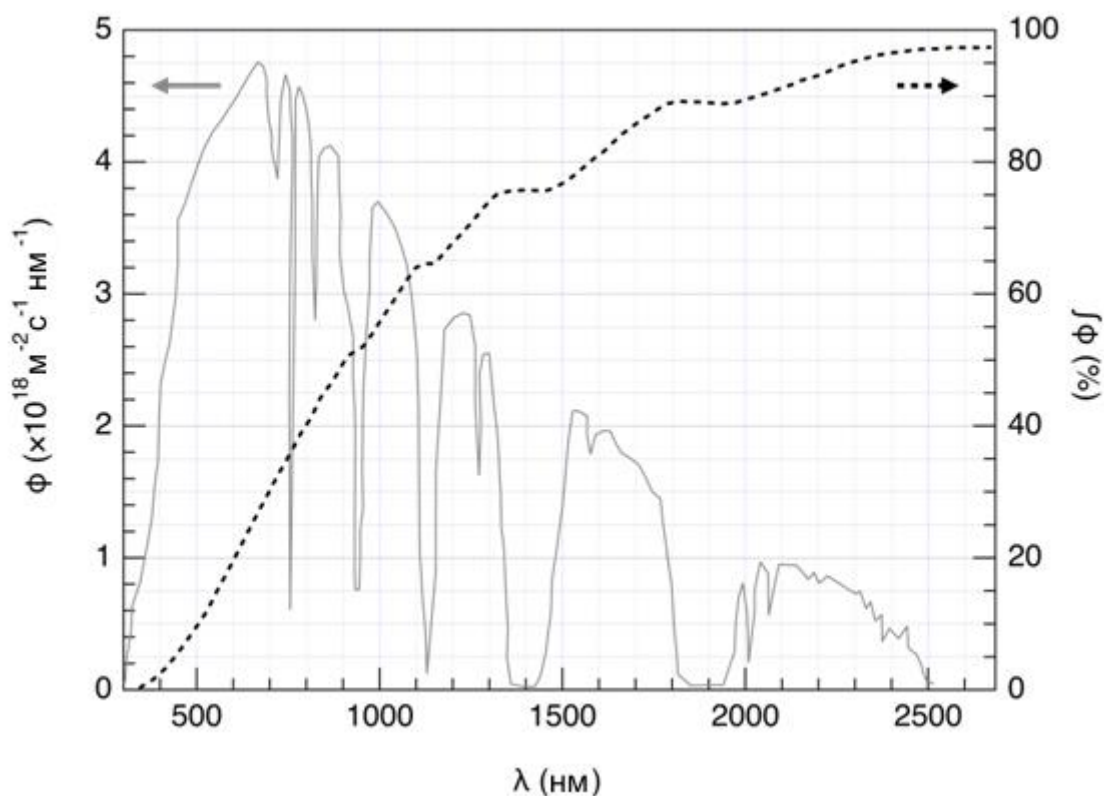


Рис. 3 – Левая ось: Спектральное распределение (зависимость от длины волны) потока солнечного излучения Φ . Поток – это число фотонов на единицу площади, падающих на полупроводник в единицу времени. Правая ось и пунктирная линия: интегральный поток (т.е. отношение потока всех фотонов с длиной волны, 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 ₂ O 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 H₂ и O₂ при облучении полупроводника солнечным светом при $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и атмосферном давлении $p_{\text{атм}}$. При мощности света $P = 1.0\text{ кВт м}^{-2}$ и фотоэлектроде площадью $S = 16\text{ мм}^2$ за $\Delta t = 1$ час выделилось $V = 0.37\text{ см}^3\text{ H}_2(\text{г})$.

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

Расчет:

$\eta_{\text{прям}} =$ %

Если вы совсем запутались и не смогли определить $\eta_{\text{прям}}$, примите значение $\eta_{\text{прям}} = 10\%$ 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 ТЗ	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Всего
5 баллов	Очки	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	Результат													

Задача ТЗ: Хлорид серебра

Справочные данные для температуры 298 К:

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

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

Электродные потенциалы относительно стандартного водородного электрода:

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

Реальный потенциал $\text{O}_2(\text{водн})/\text{OH}^-(\text{водн})$ (в морской воде):

$E'(\text{O}_2(\text{водн})/\text{OH}^-(\text{водн})) = 0.75 \text{ В}$

Часть А: Цитаты из лекции Гей-Люссака

Приведенные далее цитаты из лекции Гей-Люссака (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 $\text{AgCl}(\text{тв})$.

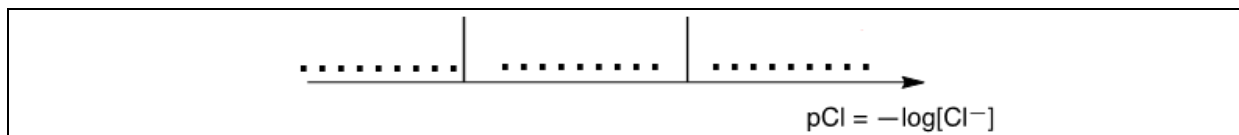
2. Для цитаты В: Рассчитайте растворимость (s) $\text{AgCl}(\text{тв})$ в воде при 298 К в моль л^{-1} .

Расчет:

$s =$

моль 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). **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 Е**.

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

Уравнение реакции:

Расчеты:

$K =$

Часть В: 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 Cl^- . Полученный раствор титруют раствором нитрата серебра (Ag^+ , NO_3^-) с концентрацией $C_{\text{Ag}^+} = 0.050$ моль 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 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 Cl^- в растворе хлорида натрия.

Расчеты:

$\text{Cl}^- =$ моль л^{-1}

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

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

Расчеты:

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

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

Расчеты:

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

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

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 иода

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

1. Установите формулы нитратов **A** и **B**, представляющих собой безводные соли щелочных или щелочноземельных металлов (**M_A** и **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 **M_A** в одном из образцов равна 38.4 %, а массовая доля металла **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

С:

D:

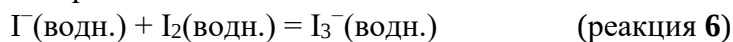
Уравнение реакции между В и С:

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

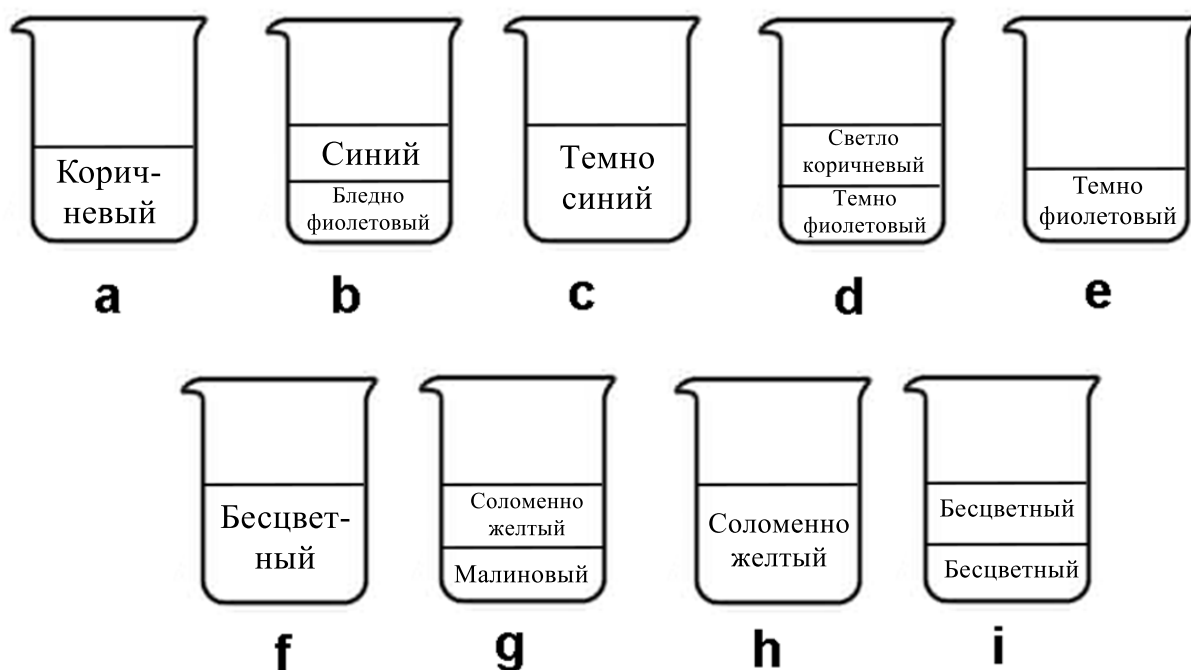
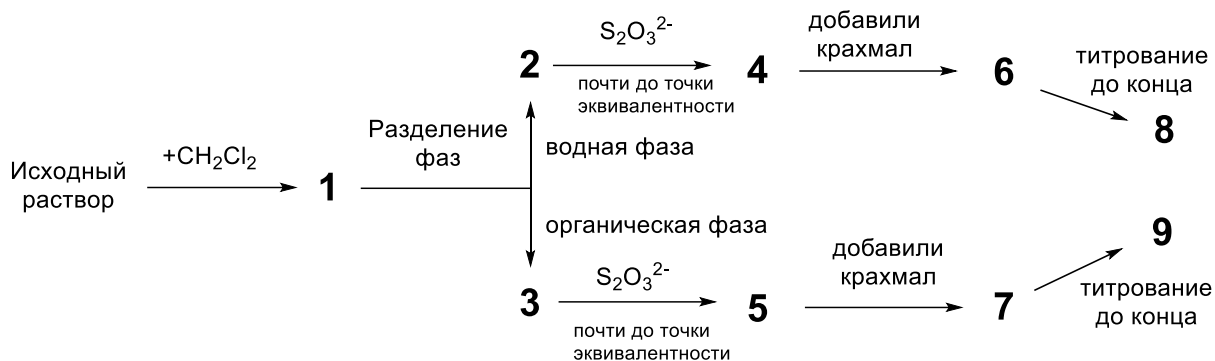
Растворимость иода в воде очень мала, но резко возрастает при добавлении иодид-ионов. При этом образуется трииодид-ион I_3^- :



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 пентагидрата 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:

$$m(I_2) = \quad \text{г}$$

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

Расчеты

$K =$

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 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 ($d_{\text{транс}}$ и $d_{\text{цис}}$), поставив знак “больше” или “меньше”.

<i>транс-</i>	<i>цис-</i>
Сравнение: $d_{\text{транс}}$ $d_{\text{цис}}$	

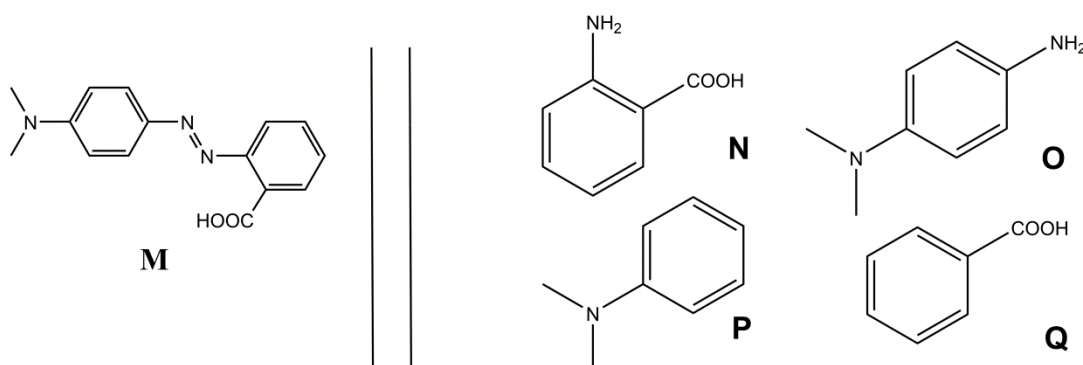


Рис. 1 – Возможные реагенты для синтеза **M**

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 **СМ_{транс}**, как показано на рис. 2.

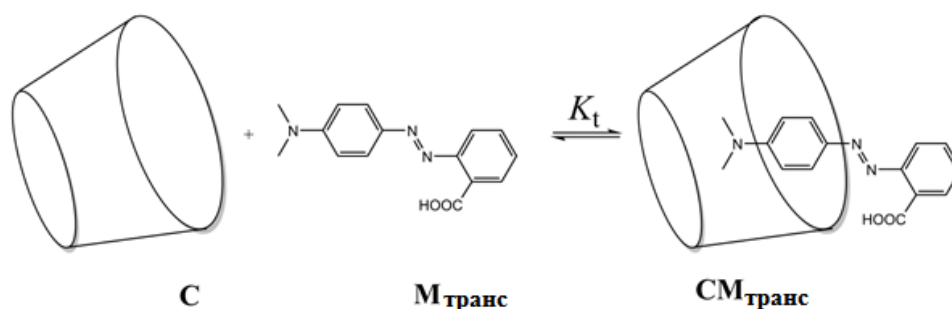


Рис. 2 – Образование комплекса включения **СМ_{транс}**

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

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

Расчеты:

$$\alpha =$$

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

Выкладки:

5. **Покажите**, что, когда **C** находится в большом избытке по отношению к **M_{транс}** (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** β через константу(ы) и начальную(ые) концентрацию(и).

Выкладки:

$$\beta =$$

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

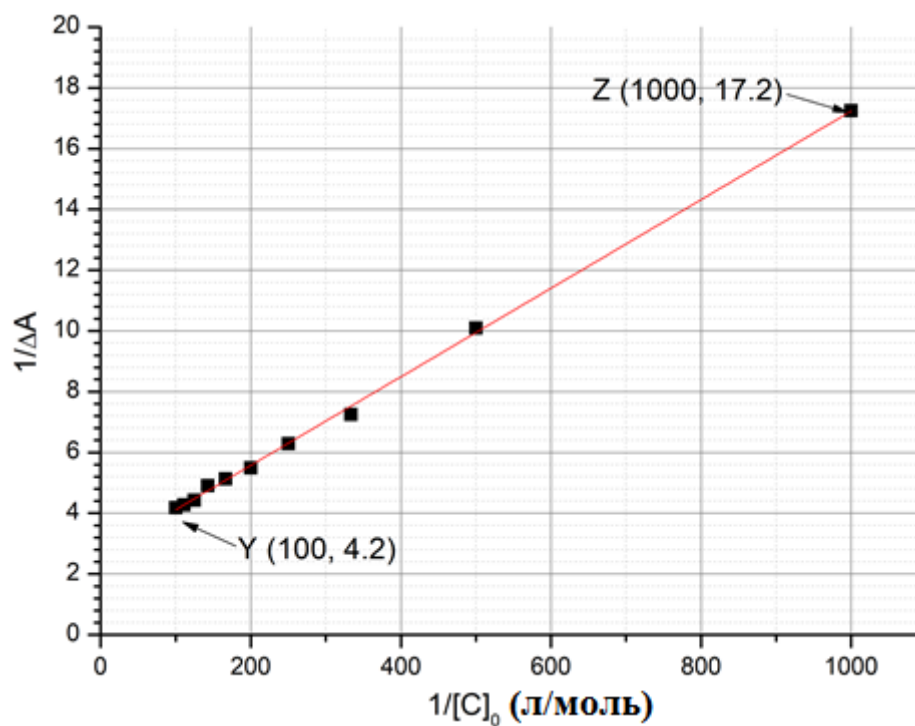


Рис. 3 – Зависимость $1/\Delta A$ от $1/[C]_0$

Расчеты:

$K_{\text{транс}} =$

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 $\text{СМ}_{\text{цис}}$ из $\text{М}_{\text{цис}}$. Образец, изначально содержащий только $\text{М}_{\text{транс}}$, облучают, получая $\text{М}_{\text{цис}}$, начальная концентрация которого, $[\text{М}_{\text{цис}}]_0$, известна. $\text{М}_{\text{цис}}$ (свободный или в составе комплекса включения) затем термически изомеризуется в $\text{М}_{\text{транс}}$. 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.

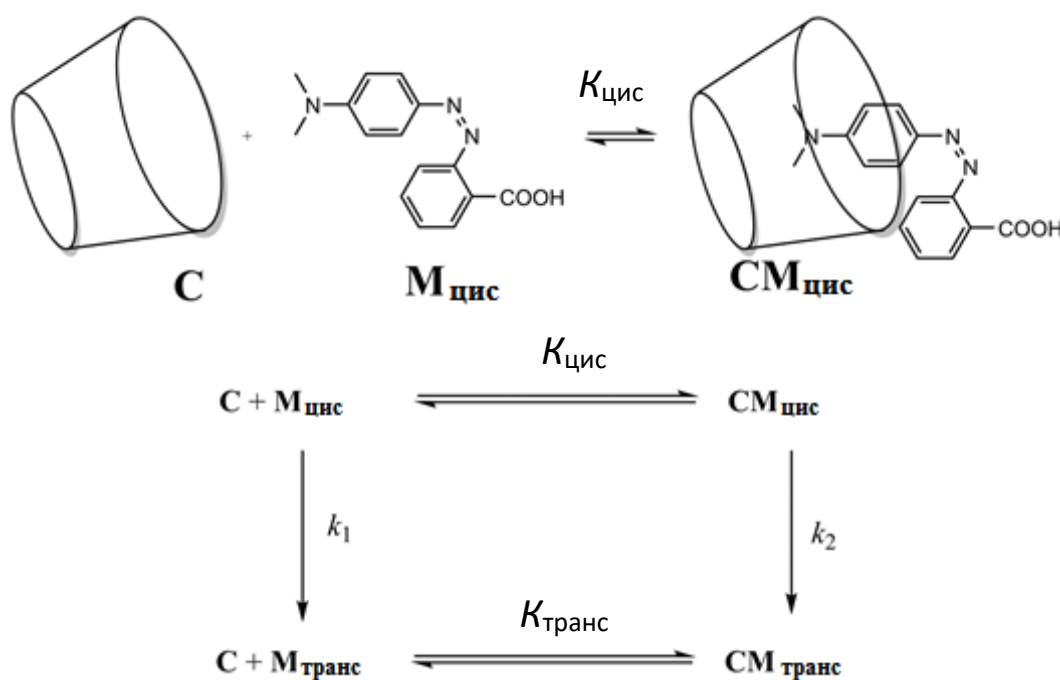


Рис. 4 – Кинетическая схема изомеризации $\text{М}_{\text{цис}}$ в присутствии С

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

$$r = k_1[\text{М}_{\text{цис}}] + k_2[\text{СМ}_{\text{цис}}]$$

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

$$r = k_{\text{эфф}} ([\text{М}_{\text{цис}}] + [\text{СМ}_{\text{цис}}])$$

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

Выкладки:

$\gamma =$ $\delta =$

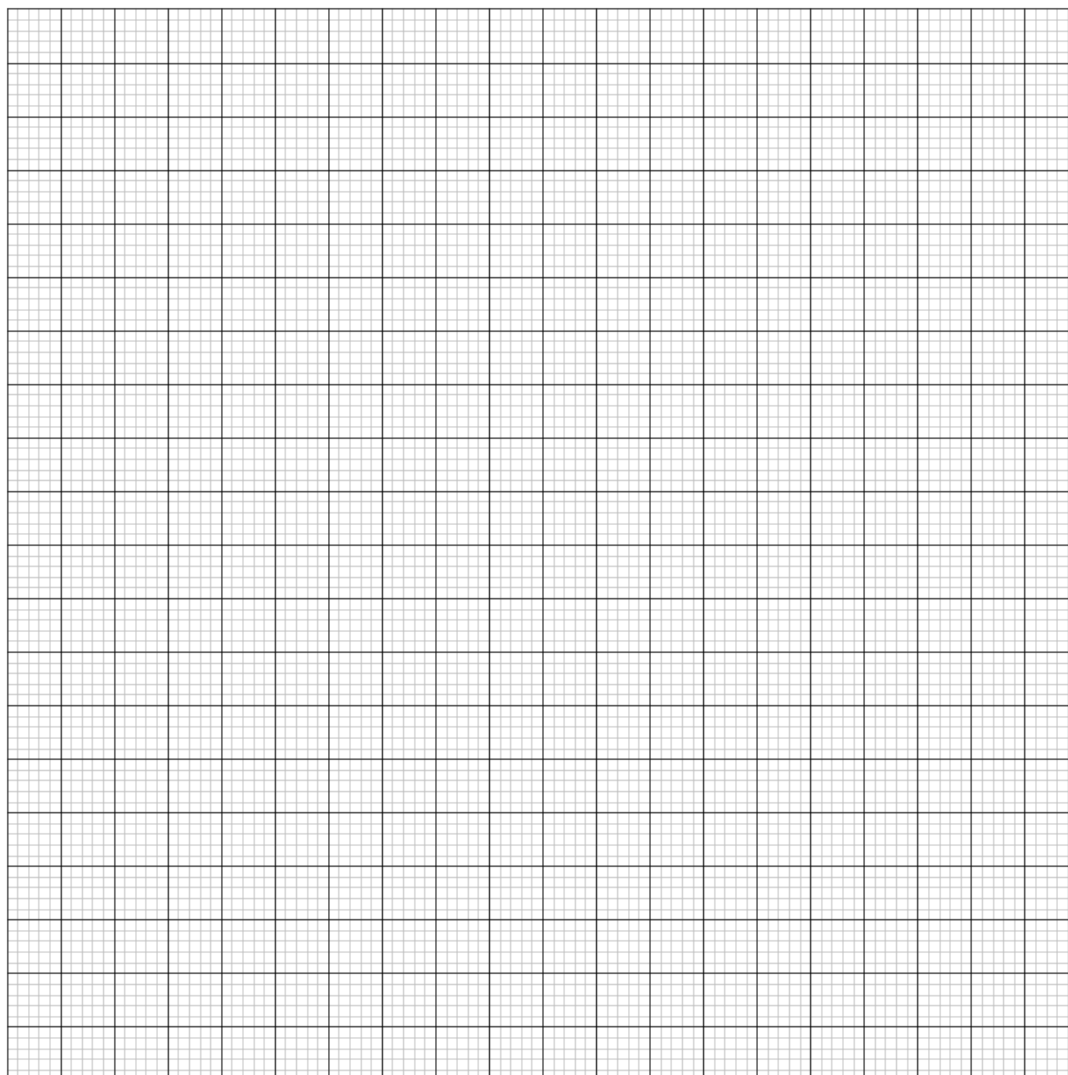
8. **Выберите**, при каком(их) условии(ях) период полупревращения $t_{1/2}$, соответствующий $k_{\text{эфф}}$, можно выразить следующим образом:
 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[C]_0)$, считая, что $[C]_0 \gg [M_{\text{цис}}]_0$. **Обоснуйте** свой ответ соответствующими выкладками .

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

Выкладки:

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

$[C]_0$ (моль л^{-1})	$t_{1/2}$ (с)	$[C]_0$ (моль л^{-1})	$t_{1/2}$ (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:

$$K_{\text{цис}} =$$

Наномашины

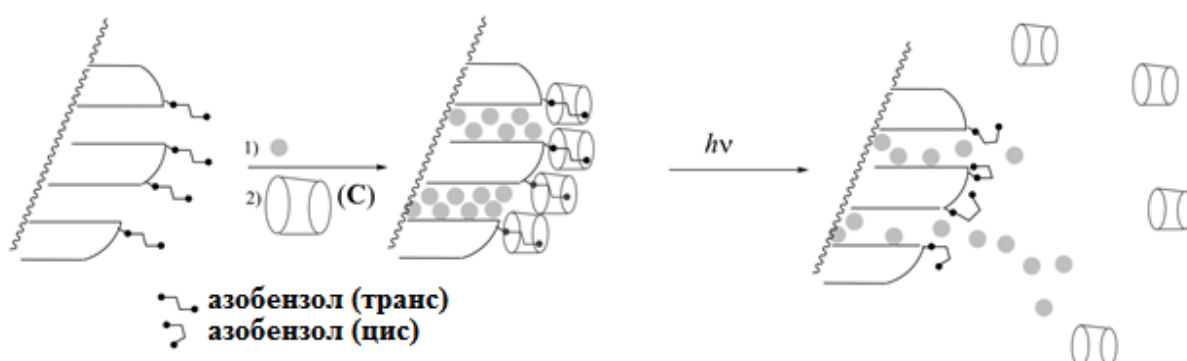


Рис. 5 – Разрушение комплекса включения азобензол-циклодекстрин, вызванное фотоизомеризацией, для доставки лекарственного средства (показано серыми кружками)

Другое соединение азобензола (для которого $K_{\text{цис}} \ll K_{\text{транс}}$), 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 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.

- | | |
|--------------------------|---|
| ☐ | $K_{\text{транс}} \gg 1$ |
| ☐ | $K_{\text{транс}} \gg 1$ и $K_{\text{цис}} \ll 1$ |
| ☐ | $K_{\text{транс}} / K_{\text{цис}} \ll 1$ |
| ☐ | $K_{\text{транс}} \gg 1$ и $K_{\text{цис}} \gg 1$ |
| ☐ | $K_{\text{цис}} \ll 1$ |

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 .

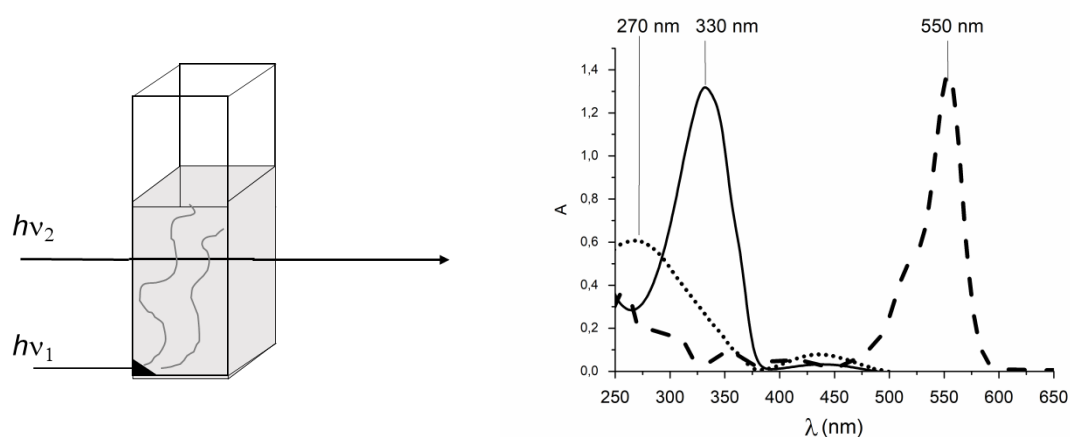


Рис. 6 – Слева: экспериментальная установка, используемая для слежения за процессом высвобождения красителя; справа: спектры поглощения транс-азобензола (сплошная линия), цис-азобензола (линия точками) и родамина Б (пунктирная линия)

11. **Определите** λ_1 .

$\lambda_1 =$ нм

12. **Определите** λ_2 .

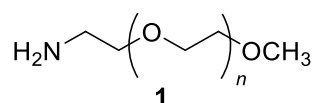
$\lambda_2 =$ нм

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 характеристика такого полимера.

Изучение первого блока



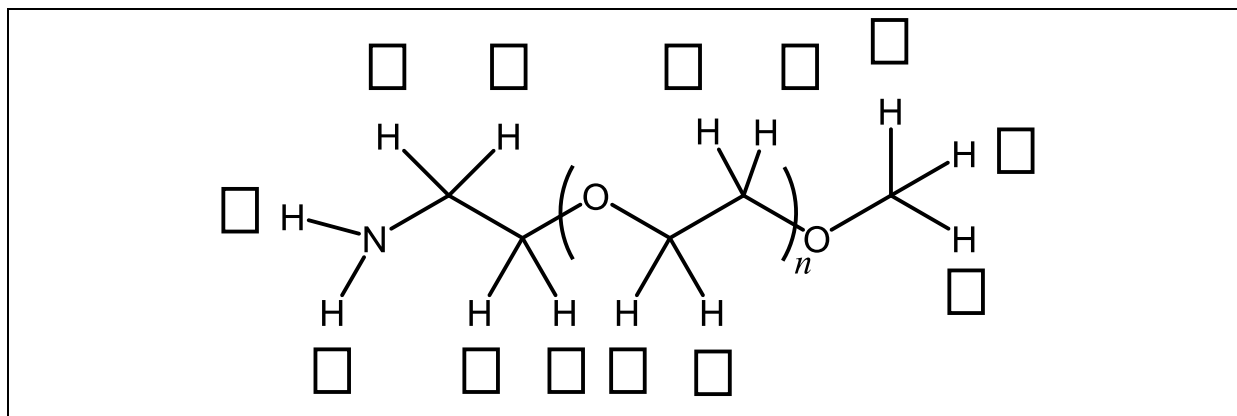
В этой части мы изучим водорастворимый гомополимер **1** (α-метокси-ω-аминополиэтиленгликоль).

В спектре ^1H ЯМР соединения **1** ($\text{DMSO}-d_6$, 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.

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



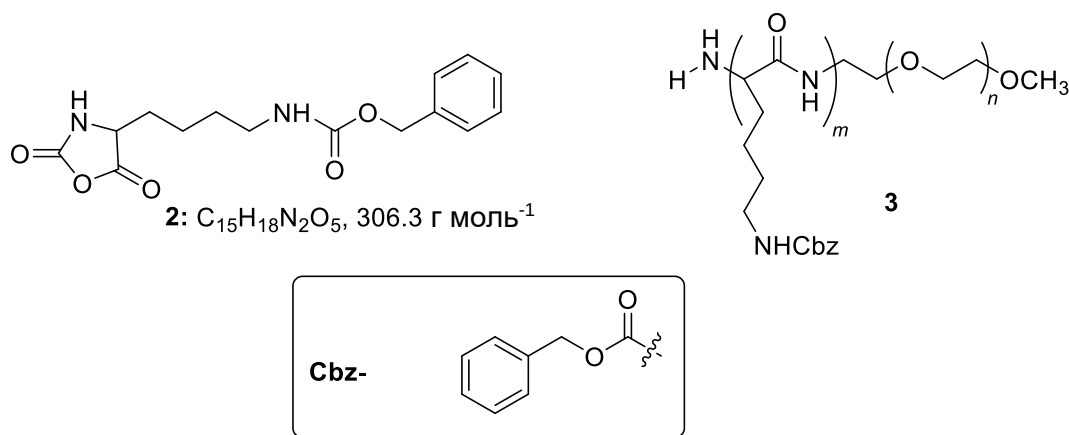
2. **Выразите** среднюю степень полимеризации n как функцию интегральной интенсивности сигнала OC_2H_4 ($A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$) повторяющегося звена и интегральной интенсивности сигнала OCH_3 (A_{OCH_3}) концевой группы. **Вычислите** n .

$$n =$$

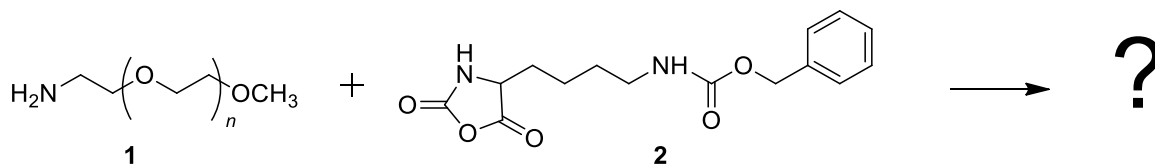
Если вы забыли, чему вас учили на химфаке, и не смогли найти n , вы можете использовать значение $n = 100$ во всех последующих пунктах данной задачи.

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**.

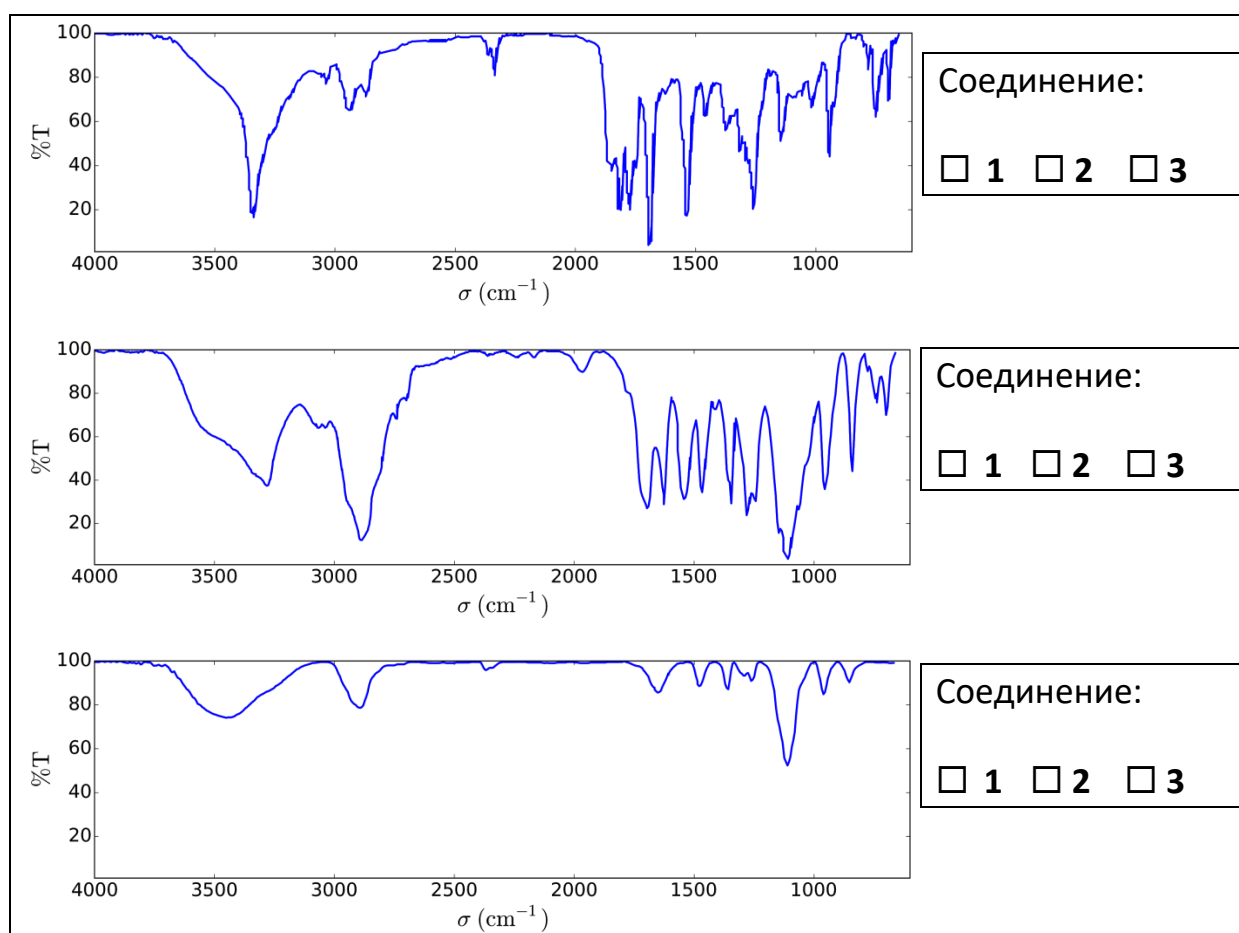


3. **Изобразите** структурную формулу интермедиата, который образуется на первой стадии при добавлении **1** к **2**. Учтите, что в ходе второй стадии выделяется газ **G**. **Изобразите** структурную формулу **G**.



G:

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



5. ^1H ЯМР спектр сополимера 3 ($\text{DMSO-}d_6$, 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 ...).

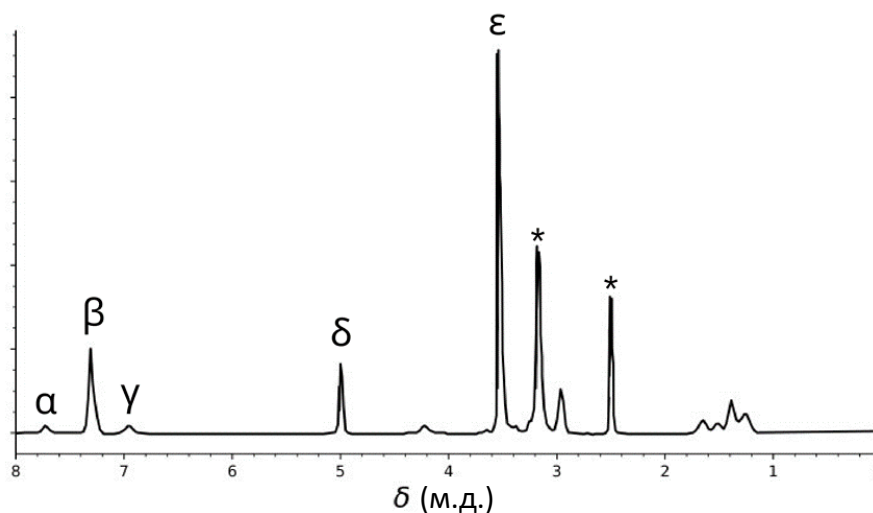
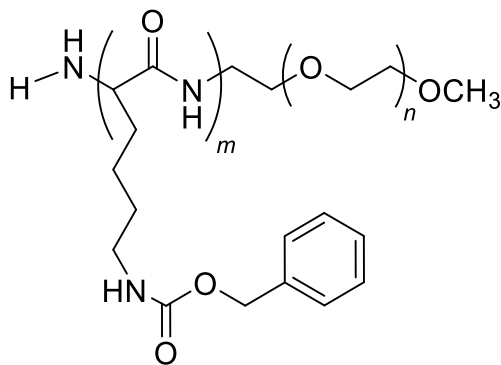


Таблица 2

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

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



$M_n =$ 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, приведены на рис. 2.

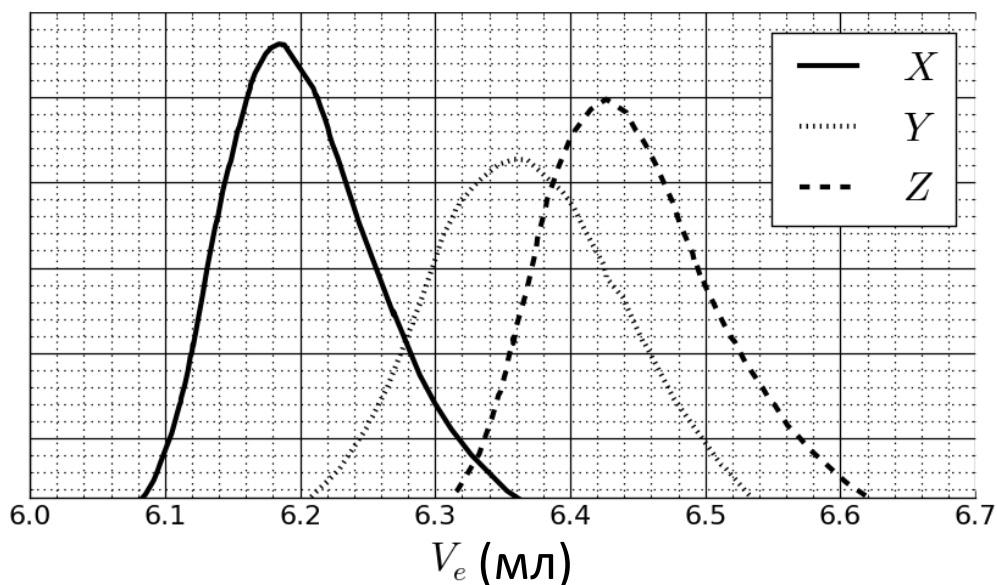


Рис. 2. Хроматограмма сополимеров **3a**, **3b** и **3c** в виде зависимости от объема элюента, V_e

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 .

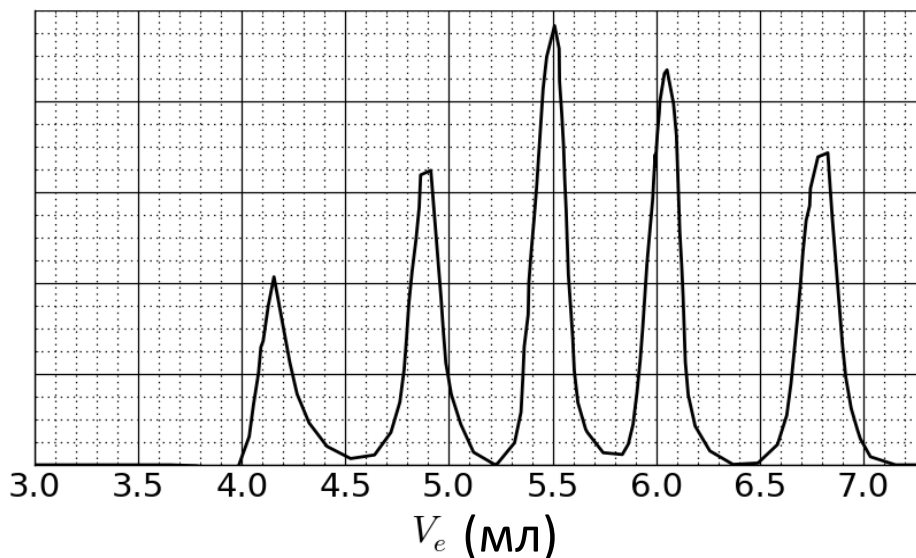
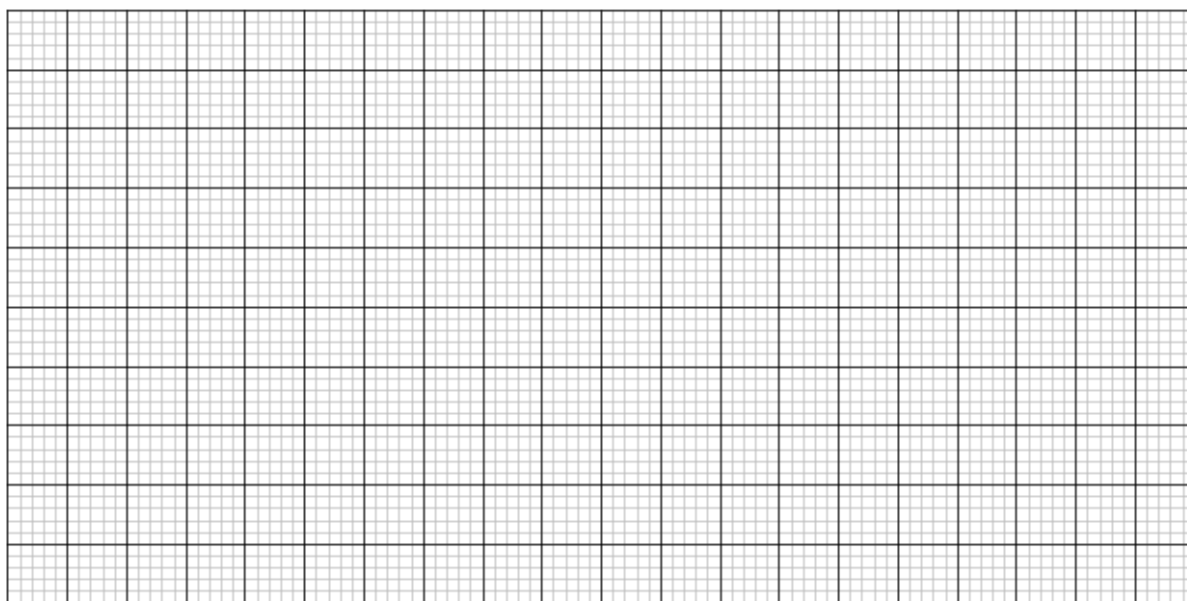


Рис. 3. Хроматограмма смеси стандартных полимеров

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.

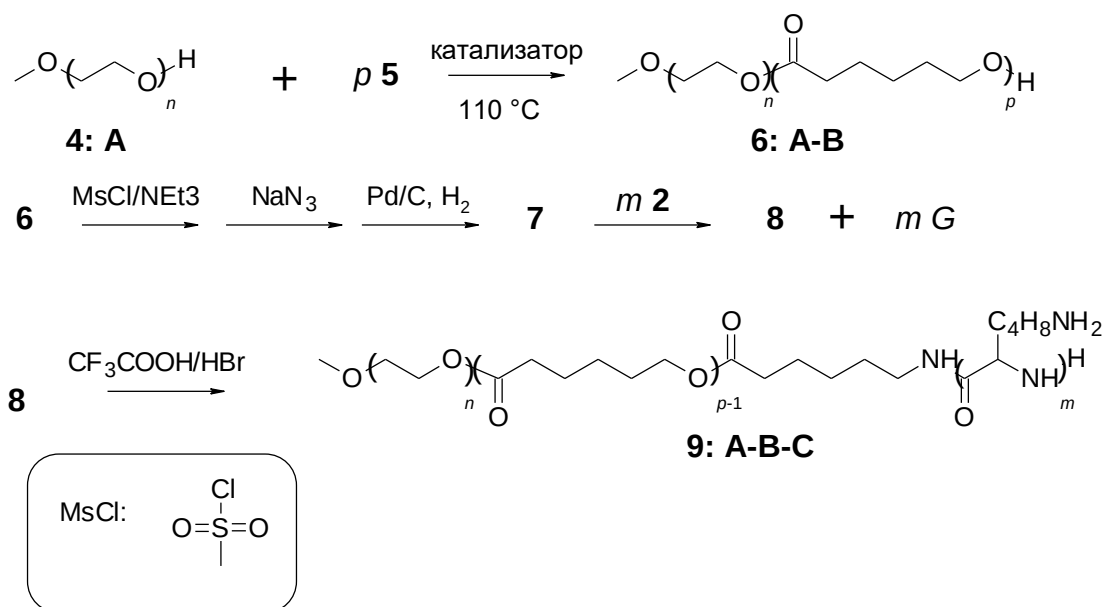
 $V_e =$

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

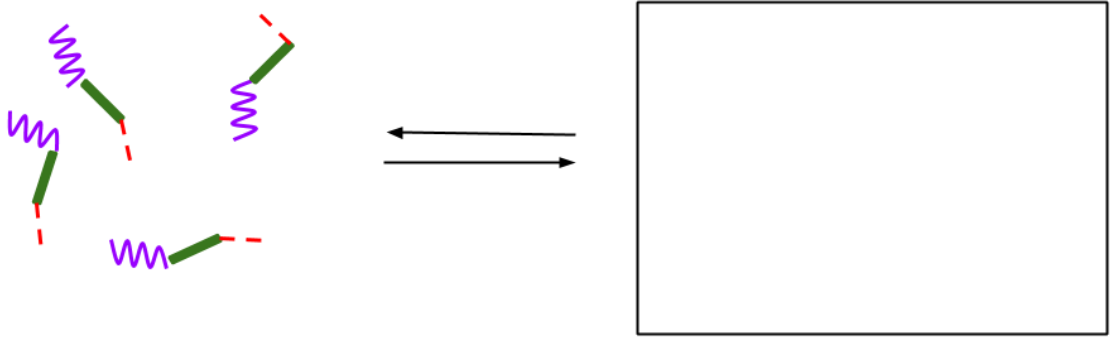
9. Амфифильный блок-сополимер **9: А-В-С** находит применение в медицине, поскольку способен самопроизвольно собираться в мицеллы в водной среде ($\text{pH} = 7$). Для каждого блока сополимера укажите, является он гидрофильным или гидрофобным. Изобразите схему мицеллы, построенной из 4 молекул сополимера.

A:	☐ гидрофобный	☐ гидрофильный
B:	☐ гидрофобный	☐ гидрофильный
C:	☐ гидрофобный	☐ гидрофильный

A 

B 

C 



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).

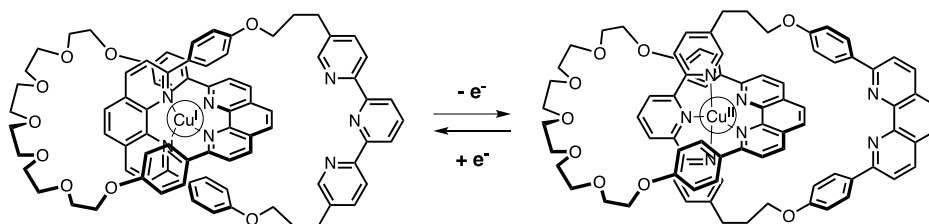
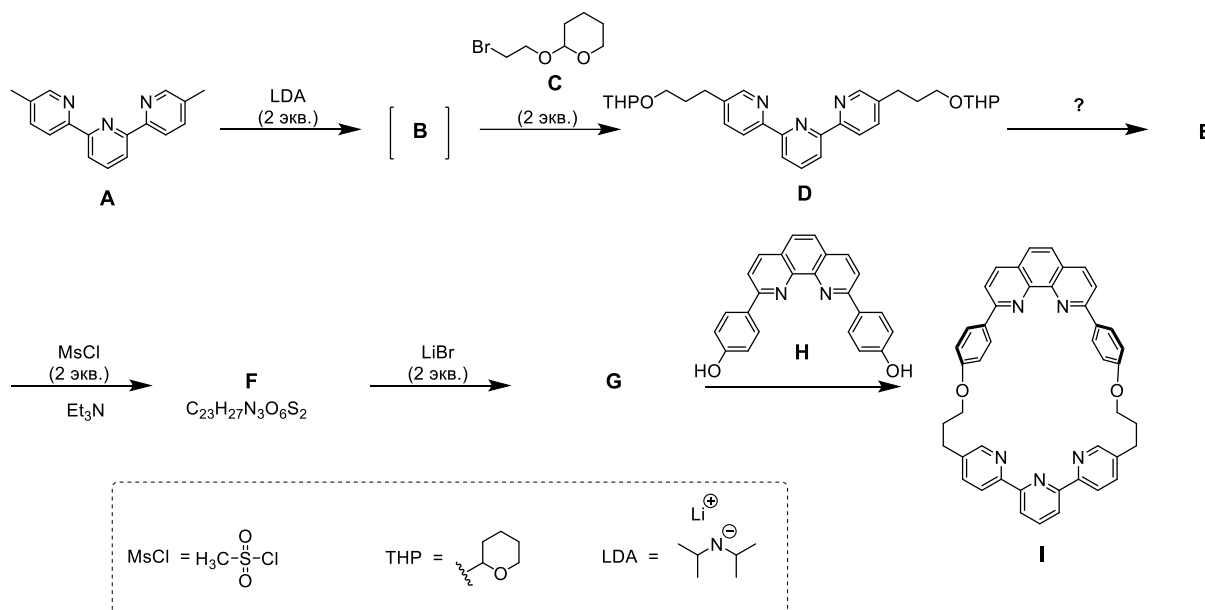


Рисунок. 1. Комплексообразование меди с [2]катенаном

Схема синтеза макроцикла приведена ниже:



1. 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**.

- ☐ 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

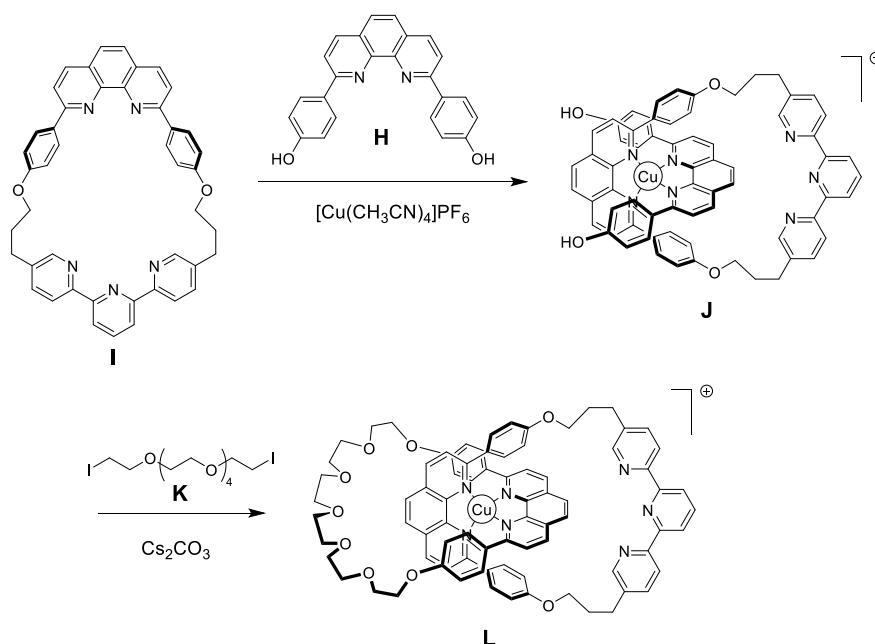
5. Вещество **G** получают взаимодействием **F** и LiBr в ацетоне. Это реакция:

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

6. **Нарисуйте** 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. **Запишите** полную электронную конфигурацию Cu(0) в основном состоянии. **Определите** степень окисления Cu в комплексе **J** и **приведите** 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**:

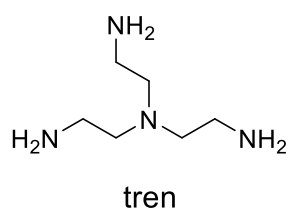
- ☐ Октаэдрическая
☐ Тетраэдрическая
☐ Плоскоквадратная
☐ Тригональная бипирамида

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:

- ☐ CH₃CN
☐ NH₄PF₆
☐ KCN
☐ 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).

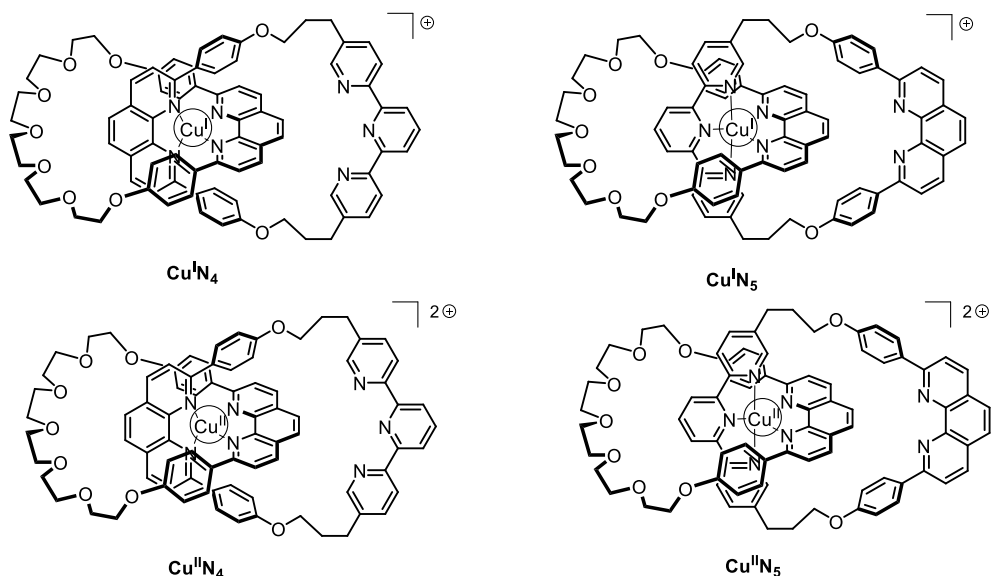


Рис. 2. Состояния **L**

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:

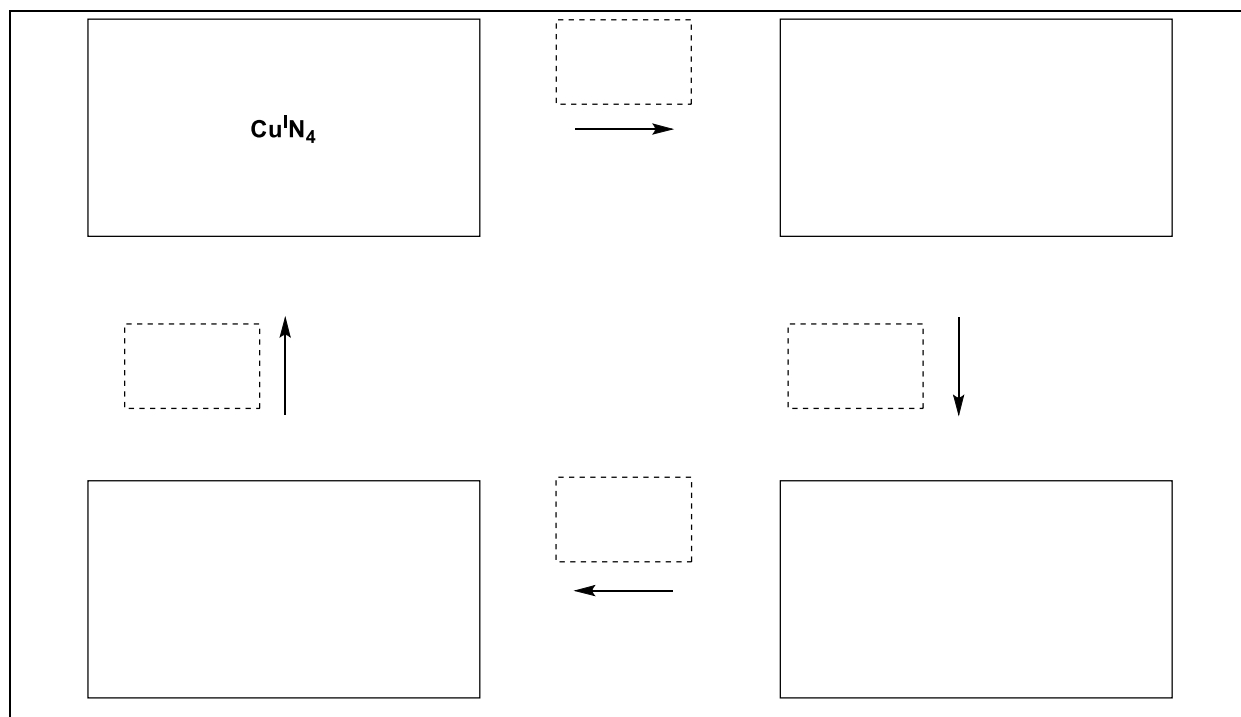
Комплекс $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ имеет ... электронов во внутренней координационной сфере металла.

Комплекс $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$ имеет ... электронов во внутренней координационной сфере металла.

Комплекс $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ более ☐ / менее ☐ устойчив, чем комплекс $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$.

11. **Завершите** приведенную ниже схему, **вписав** в «сплошные» прямоугольники обозначения комплексов из Рис. 2, а в «пунктирные» прямоугольники – обозначения:

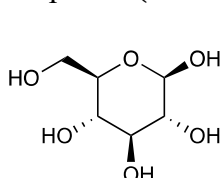
 (вращение); $+\text{e}^-$; $-\text{e}^-$.



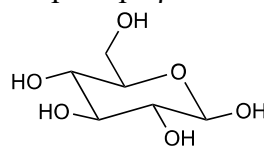
Задача Т8 6 баллов	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Всего
	Очки	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Результат																

Задача Т8: Идентификация и синтез инозитов

В этой задаче термины “проекция Миллза” и “перспективная проекция” 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

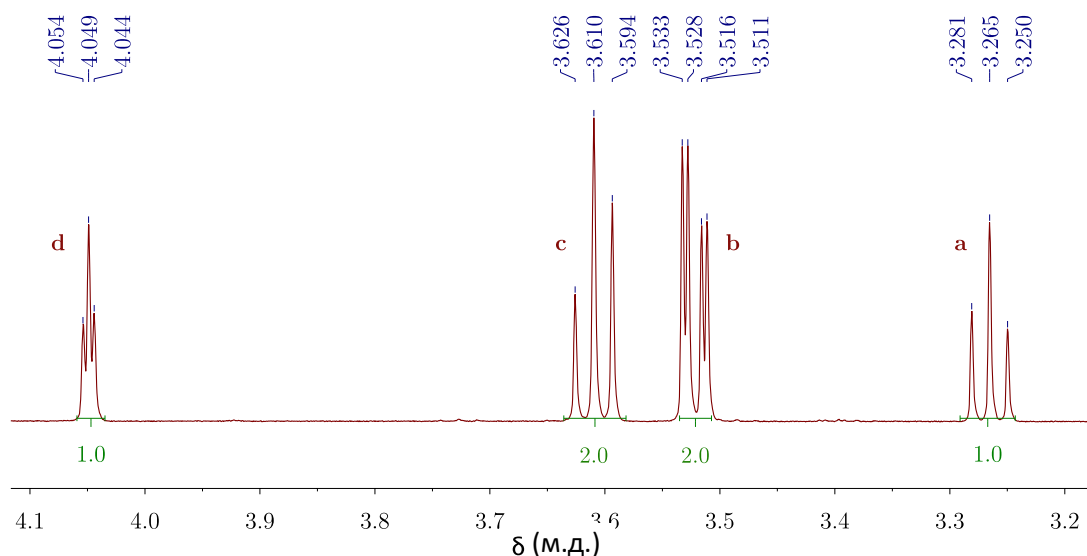
1. Изобразите структурную формулу инозитов без указания стереохимии.

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

2. Изобразите структуры Миллза всех оптически активных стереоизомеров.

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

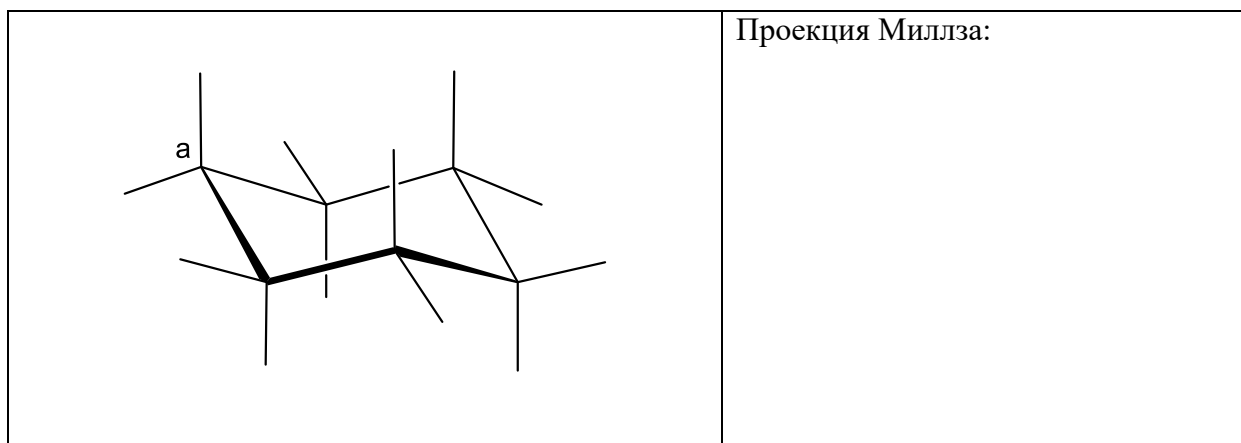
соединения не наблюдаются в приведенном спектре. Под каждым сигналом указана его интегральная интенсивность.



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

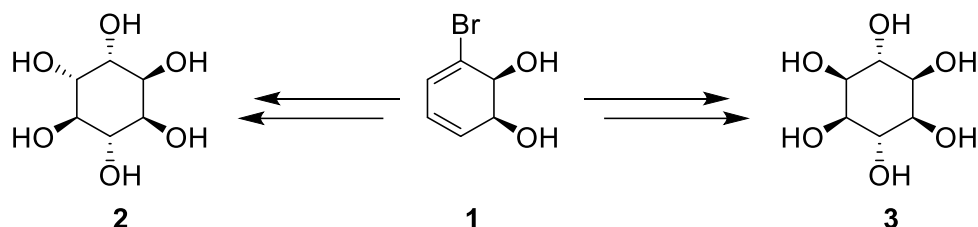
4. На основании количества сигналов и их интегральной интенсивности, **запишите** количество плоскостей симметрии в изученном соединении.

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.



Синтез инозитов

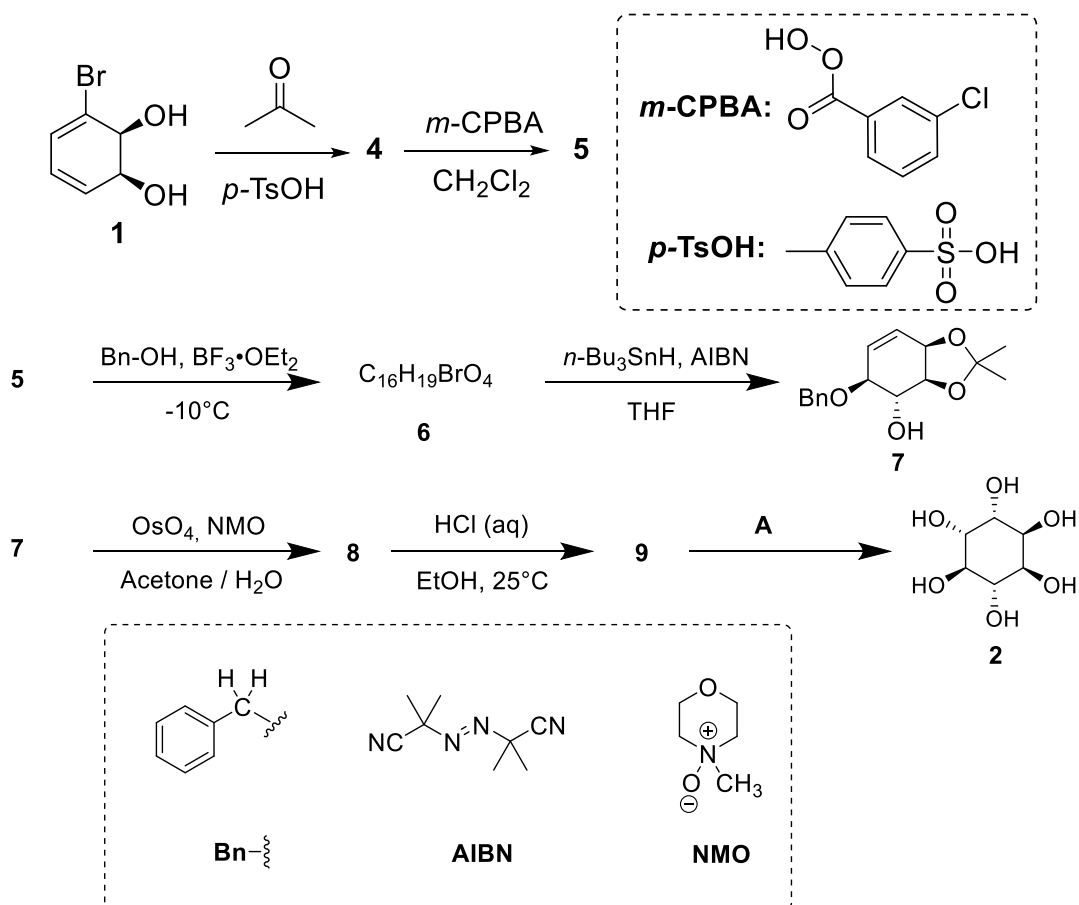
Масштабируемый синтез некоторых инозитфосфатов является актуальным для ряда медицинских задач. Синтез инозита **2** из бромдиола **1** исследован ниже.



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

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

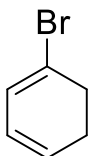
Инозит **2** может быть получен из соединения **1** в 7 стадий:



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 энантимерно 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**.

- ☐ H₂, Pd/C

☐ K₂CO₃, HF

☐ HCOOH, H₂O

☐ BF₃·OEt₂

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**.

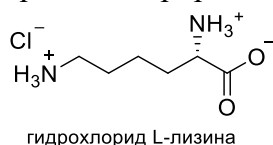
- ☐ 1 → 4
- ☐ 4 → 5
- ☐ 5 → 6
- ☐ 6 → 7
- ☐ 7 → 8
- ☐ 8 → 9
- ☐ 9 → 2

Задача	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Всего
Т9	Очки	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
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 показано, что один из энантиомеров бупивакаина, названный левобупивакаин, имеет меньшую кардиотоксичность и поэтому безопаснее рацемата. Левобупивакаин может быть синтезирован из природной аминокислоты L-лизина.



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

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

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

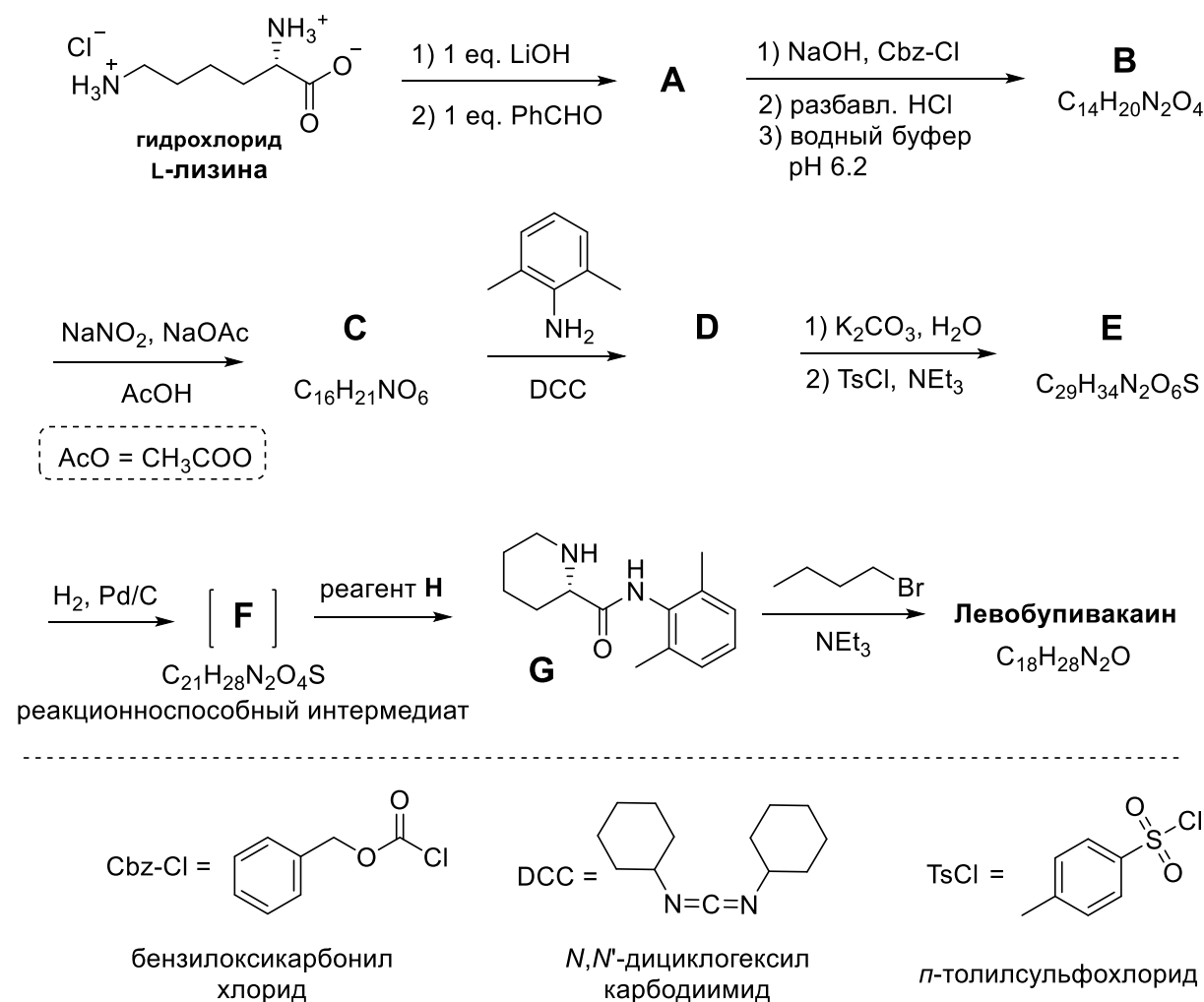
- ☐ Все природные L-аминокислоты – левовращающие.
☐ Природные L-аминокислоты могут быть как левовращающими, так и правовращающими.
☐ Все природные L-аминокислоты имеют конфигурацию хирального центра (S).
☐ Все природные L-аминокислоты имеют конфигурацию хирального центра (R).

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 аминокетонная группа 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**:

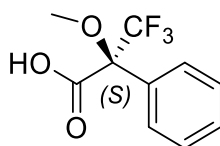
☐ разбавл. HCl	☐ Zn/HCl
☐ K ₂ CO ₃	☐ H ₂ SO ₄
☐ разбавл. KMnO ₄	☐ разбавл. NaOH
☐ SOCl ₂	☐ PCl ₅

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

Левобупивакаин C₁₈H₂₈N₂O

Часть II

Синтез левобупивакаина требует использования энантимерно 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