

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР



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

Двигаем науку вместе!

2019-07-26



 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

- Этот комплект заданий теоретического тура содержит 60 страниц.
- 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 веса указаны в скобках.

Задача T1: Потенциальный ящик и бутадиен	(6%)	стр. 8
Задача T2: Получение водорода разложением воды	(7%)	стр. 13
Задача T3: О хлориде серебра	(5%)	стр. 19
Задача T4: От черного пороха к открытию иода	(7%)	стр. 24
Задача T5: Комплекс азобензол – β -циклодекстрин для создания наномашин	(8%)	стр. 30
Задача T6: Характеризация блок-сополимера	(8%)	стр. 39
Задача T7: Движение циклов в [2]катенане	(6%)	стр. 47
Задача T8: Синтез и идентификация инозитола	(6%)	стр. 52
Задача T9: Синтез левобупивакаина	(7%)	стр. 57

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:

$$R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

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:

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

Уравнение идеального газа:

$$pV = nRT$$

Свободная энергия Гиббса:

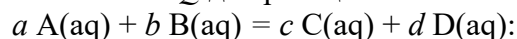
$$G = H - TS$$

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

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

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

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:

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

где Q это отношение для полуреакции восстановления

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

Закон Ламберта-Бера:

$$A = \varepsilon l c$$

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 :

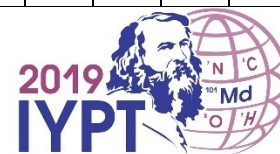
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

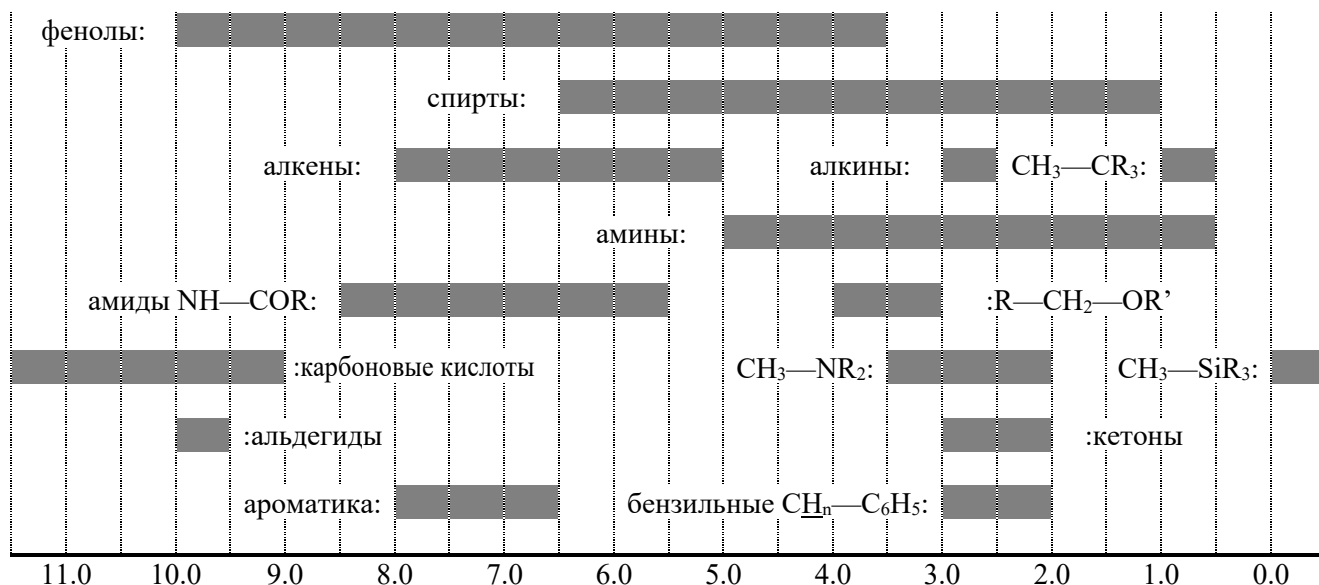
Индекс полидисперсности I_p :

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

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 -



^1H ЯМР**Химические сдвиги протонов (в ppm / 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
$\text{RH}_a\text{C}=\text{CRH}_b$	цис: 7-12 транс: 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

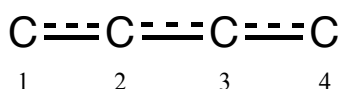
Таблица ИК спектроскопии

Тип вибраций	σ (см ⁻¹)	Интенсивность
спирт О—Н (растяжение)	3600-3200	сильная
карбоновая кислота О—Н (растяжение)	3600-2500	сильная
Н—Н (растяжение)	3500-3350	сильная
$\equiv\text{C—H}$ (растяжение)	3300	сильная
$=\text{C—H}$ (растяжение)	3100-3000	слабая
С—Н (растяжение)	2950-2840	слабая
—(CO)—Н (растяжение)	2900-2800	слабая
$\text{C}\equiv\text{N}$ (растяжение)	2250	сильная
$\text{C}\equiv\text{C}$ (растяжение)	2260-2100	переменная
альдегид С=О (растяжение)	1740-1720	сильная
ангидрид С=О (растяжение)	1840-1800; 1780-1740	слабая; сильная
сложный эфир С=О (растяжение)	1750-1720	сильная
кетон С=О (растяжение)	1745-1715	сильная
амид С=О (растяжение)	1700-1500	сильная
алкен С=С (растяжение)	1680-1600	слабая
ароматичные С=С (растяжение)	1600-1400	слабая
CH_2 (сгибание)	1480-1440	средняя
CH_3 (сгибание)	1465-1440; 1390-1365	средняя
С—О—С (растяжение)	1250-1050	сильная
С—ОН (растяжение)	1200-1020	сильная
NO_2 (растяжение)	1600-1500; 1400-1300	сильная

Задача Т1 (6% от общего)	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Всего
	Макс.	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Баллы												

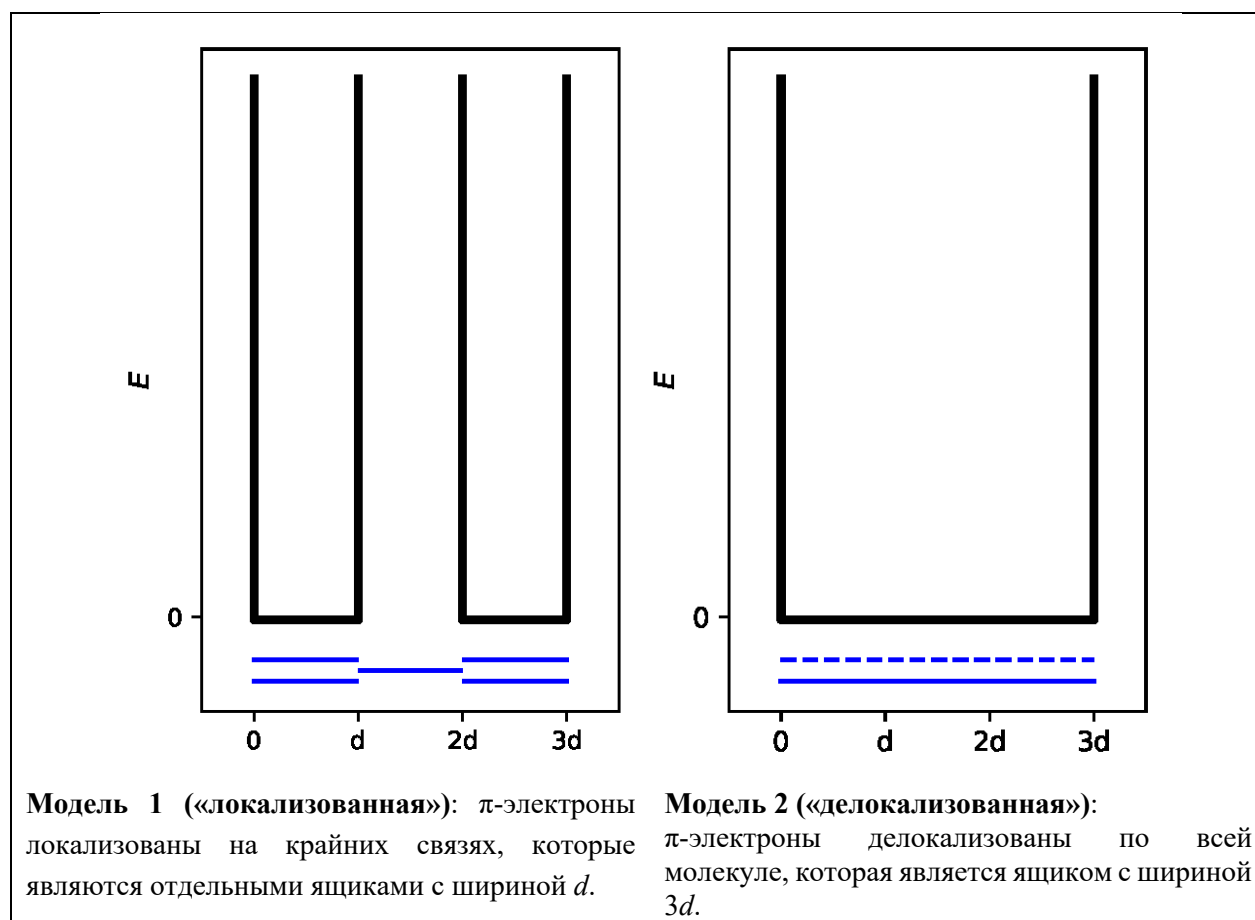
Задача Т1: Потенциальный ящик и бутадиен

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 длиной L может быть определена по формуле $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, где n – **ненулевое** 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** π -электроны в модели 1 на диаграмме выше и **запишите выражение** для полной энергии π -системы в модели 1 как функцию h , m_e и d .

$$E(1) =$$

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

$$E(2) =$$

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

<chem>H2C=CH=CH2</chem>			
-------------------------	--	--	--

Чтобы учесть собственный размер атомов углерода, сделаем поправки к модели 2 и получим модель 3 следующим образом:

- Новая ширина 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 $7L/8$.

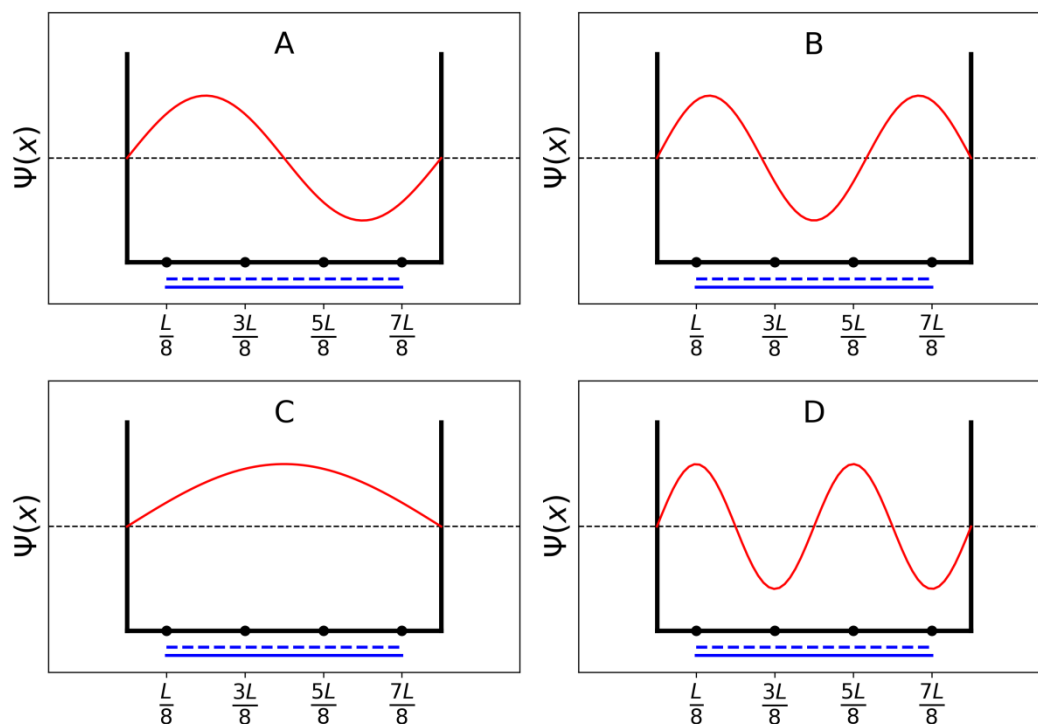
Для уровня n волновая функция π -электрона имеет вид:

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

а π -электронная плотность для системы с N π -электронами 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, энергии (E_A , E_B , E_C и E_D), соответствующие этим четырем π -волновым функциям.

$< \quad < \quad <$

7. **Укажите**, какие орбитали (А, В, С или D) заполнены электронами в бутадиене.

8. В рамках модели 3, **определите** 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 .

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

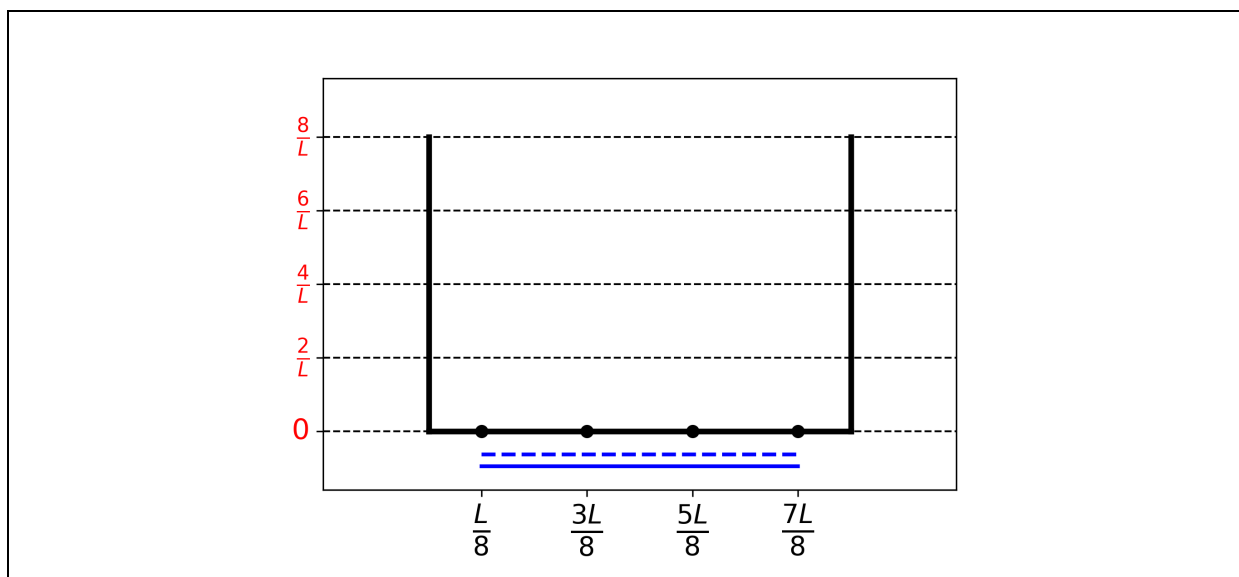
9. В рамках модели 3, **рассчитайте** значения π -электронной плотности в точках 0, $L/4$ и $L/2$.

$$\rho(0) =$$

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

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

10. **Нарисуйте** график π -электронной плотности от 0 до L .



11. **Расположите** указанные углерод-углеродные 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 T2 (7% от общего)	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Всего
	Макс.	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	Баллы											

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 воздействия на окружающую среду при его производстве. Разложение воды – одно из возможных решений этой задачи.

1. Запишите уравнение разложения жидкой воды на простые вещества, если стехиометрический коэффициент воды равен 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.

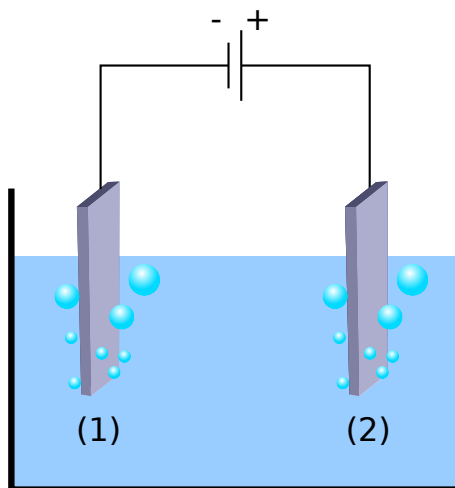


Рис. 1 – Электрохимическая ячейка для разложения воды

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** $\Delta E_{\text{теор/th}}$ - минимальное значение ЭДС необходимое для электролиза. **Приведите** результат расчета с 3 знаками после запятой. **Определите** условие, которому должно удовлетворять практически приложенное напряжение $\Delta E_{\text{прилож/applied}}$ в сравнении с $\Delta E_{\text{теор/th}}$ для того, чтобы процесс разложения был термодинамически выгодным при 298 К. **Выберите** правильное условие. Все реагенты и продукты находятся в стандартном состоянии.

Расчет:

$\Delta E_{\text{теор/th}} = \dots\dots\dots$ В (с тремя знаками после запятой)

☐ $\Delta E_{\text{прилож/applied}} = \Delta E_{\text{теор/th}}$

☐ $\Delta E_{\text{прилож/applied}} > \Delta E_{\text{теор/th}}$

☐ $\Delta E_{\text{прилож/applied}} < \Delta E_{\text{теор/th}}$

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 напряжение, $\Delta E_{\text{мин}}$, зависит 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

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 Fe_2O_3 анода. **Укажите** самый эффективный анод из тех, которые даны в таблице.

$\eta_{\text{электр}} =$

КПД электролиза для Pt и Fe_2O_3 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 фото-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.

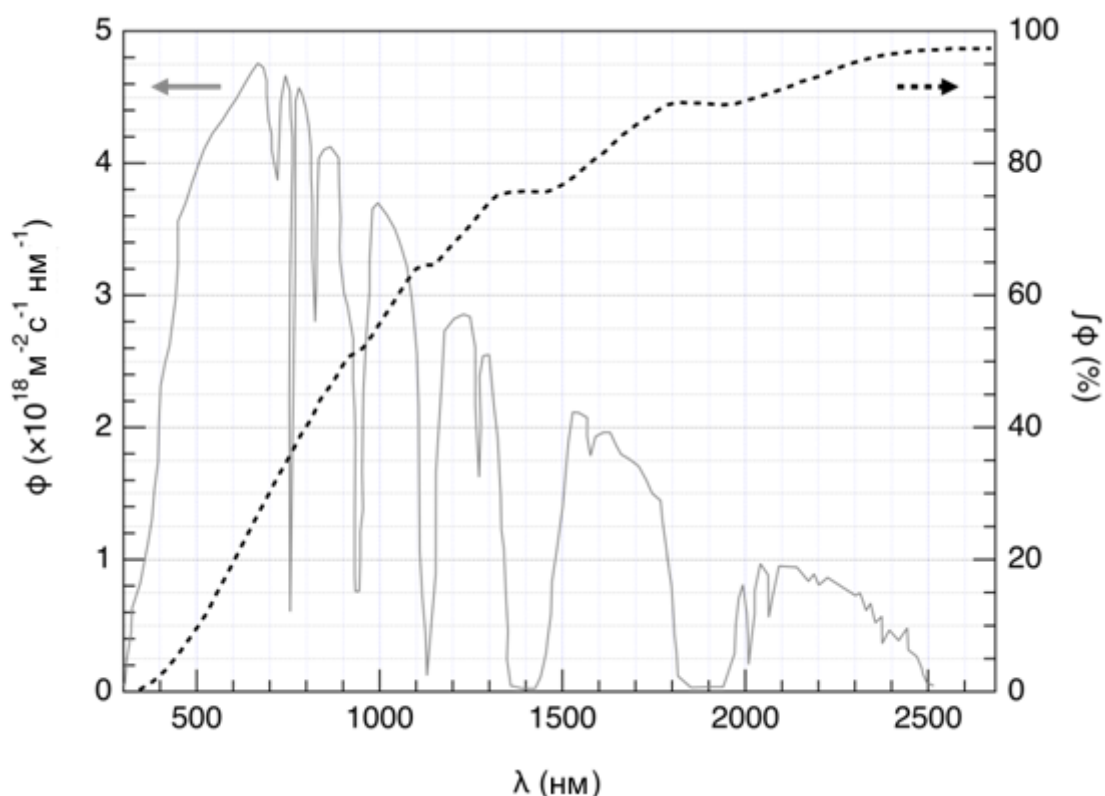


Рис. 3 – Левая ось: Спектральное распределение (зависимость от длины волны) потока солнечного излучения Φ . Поток – это число фотонов на единицу площади, попадающих на полупроводник в единицу времени. Правая ось и пунктирная линия: кумулятивный поток (т.е. доля потока всех фотонов с длиной волны меньшей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

6. **Оцените** по графику минимальную долю потока солнечного излучения, необходимую 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 катода и анода.

7. Используя данные на Рис. 2, **выберите** те полупроводники, которые можно использовать в качестве как катода, так и анода для разложения воды.

☐ ZrO ₂	☐ ZnO	☐ TiO ₂	☐ WO ₃
☐ CdS	☐ Fe ₂ O ₃	☐ CdSe	☐ Si

8. **Укажите** полупроводник, который, при использовании в качестве как катода, так и анода, окажется наиболее эффективным при разложении воды при заданном освещении.

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 $\eta_{\text{прям/direct}}$ процесса.

Расчет:

$$\eta_{\text{прям/direct}} = \quad \%$$

Если вы совсем запутались и не смогли определить $\eta_{\text{прям/direct}}$, примите значение $\eta_{\text{прям/direct}} = 10\%$ 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, $\eta_{\text{прям/direct}}$ и $\eta_{\text{непрям/indirect}}$, при использовании электродов из Fe_2O_3 и Pt для электролиза.

Расчет:

☐ $\eta_{\text{прям/direct}} > \eta_{\text{непрям/indirect}}$

☐ $\eta_{\text{прям/direct}} \approx \eta_{\text{непрям/indirect}}$

☐ $\eta_{\text{прям/direct}} < \eta_{\text{непрям/indirect}}$

Задача ТЗ (5% от общего)	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Всего
	Макс.	1	3	3	3	4	2	7	2	2	3	4	6	40
	Баллы													

Задача ТЗ: Хлорид серебра

Справочные данные для температуры 298 К:

$pK_{sp1}(AgCl) = 9.7$; $pK_{sp2}(Ag_2CrO_4) = 12$

Константа устойчивости комплекса $[Ag(NH_3)_n]^+$: $\beta_n = 10^{7.2}$

Электродные потенциалы относительно стандартного водородного электрода:

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

Приведенный потенциал $O_2(водн)/HO^-(водн)$ (в морской воде): $E'(O_2(водн)/HO^-(водн)) = 0.75$ 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 серебряной чаше, то получится хлорид натрия в смеси с молочно-белым твердым веществом.”

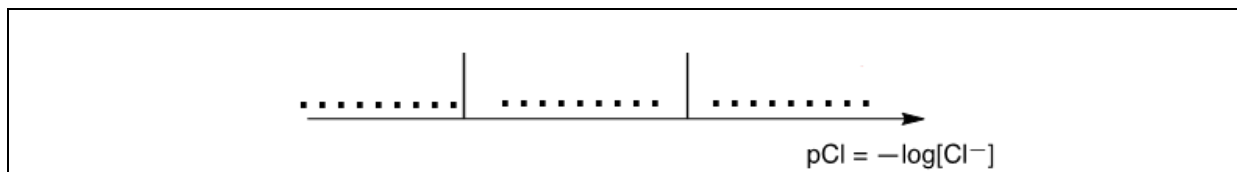
1. Для цитаты А: Запишите уравнение реакции (с коэффициентами) синтеза $AgCl(тв)$.

2. Для цитаты В: Рассчитайте растворимость (s) $AgCl(тв)$ 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). **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 смеси 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 средой 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 (Cl^-) ионами серебра (Ag^+) в присутствии хромата калия (2K^+ , CrO_4^{2-}). Три капли (0.5 мл) раствора K_2CrO_4 с концентрацией $7.76 \cdot 10^{-3}$ моль л^{-1} добавляют к $V_0 = 20.00$ мл раствора хлорида натрия неизвестной концентрации C_{Cl} ; Полученный раствор титруют раствором нитрата серебра (Ag^+ , NO_3^-) с концентрацией $C_{\text{Ag}} = 0.050$ 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 данных реакций.

$$K_1 =$$

$$K_2 =$$

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

Твердое вещество **A**:

Твердое вещество **B**:

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

Расчеты:

$$C_{Cl} = \text{моль л}^{-1}$$

*Если Вам не удалось получить ответ,
используйте величину $C_{Cl} = 0.010 \text{ моль л}^{-1}$ при последующих вычислениях.*

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

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 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 (сравните величины):

Задача Т4 (7% от общего)	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Всего
	Макс.	6	9	8	5	6	2	2	12	50
	Баллы									

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. 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_A** и **M_B**). Образец одного из нитратов содержит не более 1 % (по массе) не содержащих металлы примесей. 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**, 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 упарили, а 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 объемом 60.48 л при 0 °C 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**.

w% (**A**):

w% (**B**):

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

C:	D:
Реакция между B и C :	

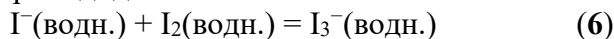
В 1811 году, работая с золой водорослей, Куртуа заметил, что медные сосуды изнашиваются быстрее, чем обычно. Когда он изучал это явление, его кошка зашла в лабораторию и пролила раствор концентрированной серной кислоты на сухую золу водорослей. При этом немедленно выделились фиолетовые пары (реакция 1, в ней серная кислота является окислителем). Так был открыт иод (I_2)! Иод был причиной коррозии меди (реакция 2). Также Куртуа открыл альтернативный метод получения иода 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.

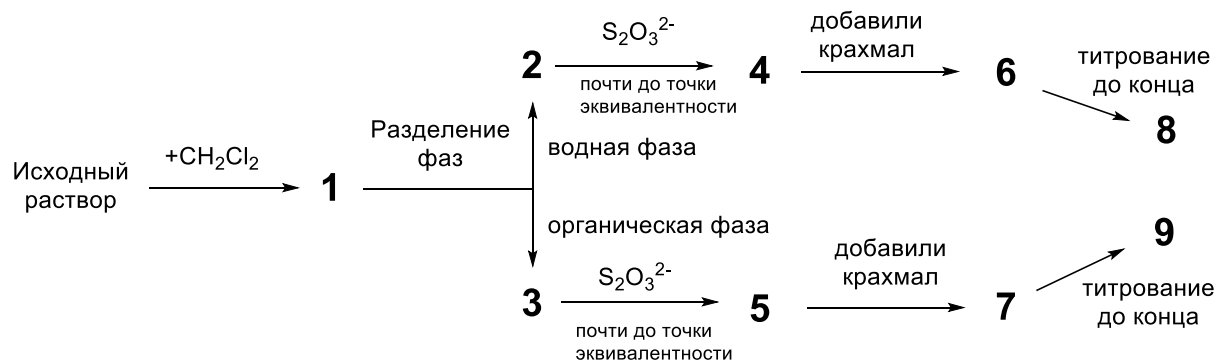
1
2
3
4
5

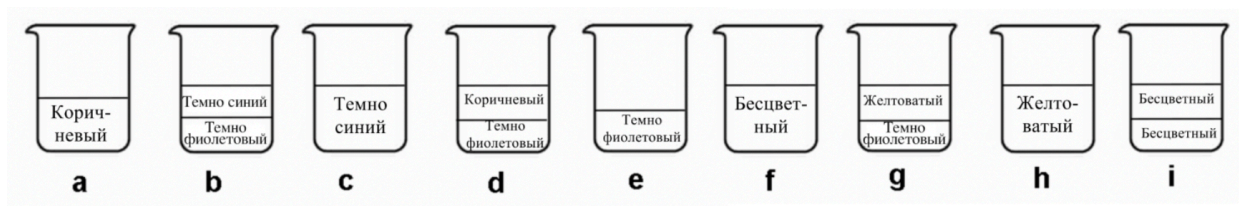
Растворимость иода в воде очень мала, но резко возрастает при добавлении иодид-ионов. При этом образуется трийодид-ион I_3^- :



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 хорошо растворим. При экстракции иода дихлорметаном, концентрация иода в дихлорметане в 15 раз превышает концентрацию иода в водном растворе.

Был проведен следующий эксперимент. В растворе объемом 50.0 мл, содержащем 0.1112 г иодида калия, растворили кристаллический иод. К исходному раствору добавили 50.0 мл дихлорметана и смесь тщательно перемешали до установления равновесия. После разделения фаз каждая из фаз 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** уравнения двух возможных реакций (с коэффициентами) в водной фазе, протекающих при титровании, с участием йода и тиосульфата натрия.

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

$$m(\text{I}_2) = \quad \text{г}$$

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

$$K =$$

Задача Т5 (8% от общего)	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	Всего
	Макс.	3	4	4	2	5	5	4	3	5	2	2	2	41
	Баллы													

Задача Т5: Комплекс азобензол – β-циклодекстрин для создания 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.

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

<i>транс- (trans-)</i>	<i>цис- (cis-)</i>
Сравнение: $d_{\text{транс/транс}}$ $d_{\text{цис/цис}}$	

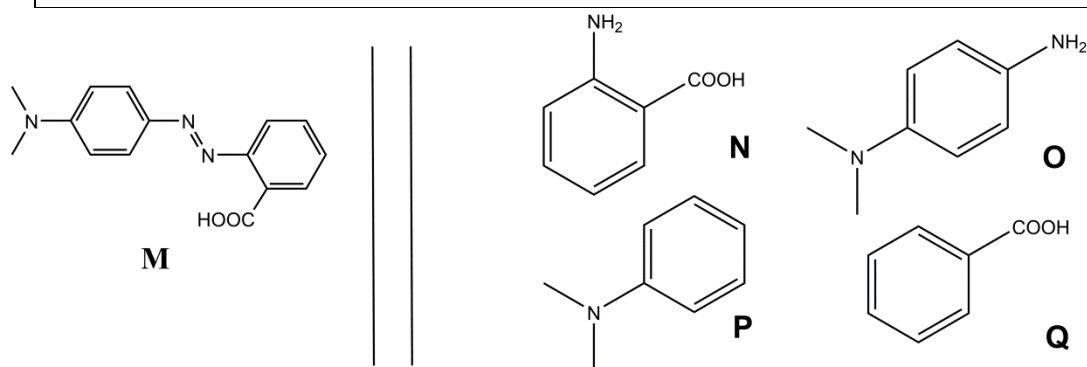


Рис. 1 – Возможные реагенты для синтеза **M**.

2. 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

β -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_{транс}**, как показано на рис. 2.

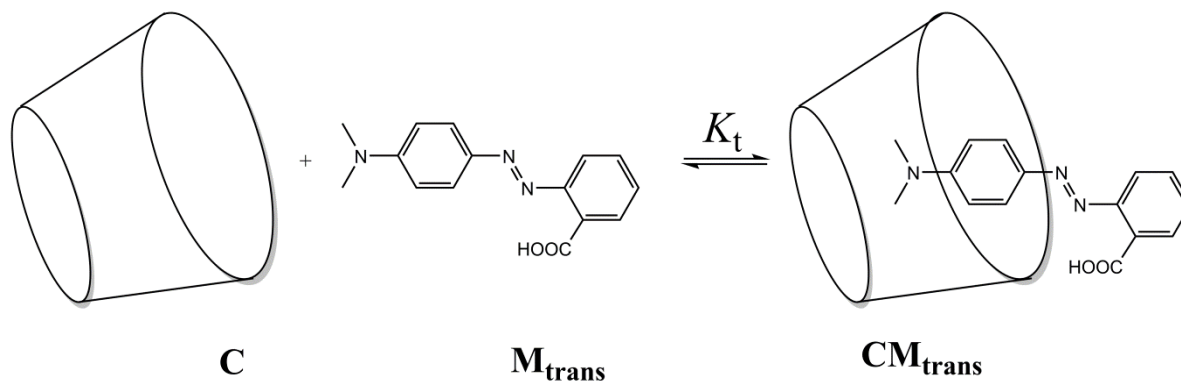


Рис. 2 – Образование комплекса включения **CM_{транс}**.

Был приготовлен ряд растворов путем смешения растворов **C** и **M_{транс}** 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 ΔA между поглощением каждого из приготовленных растворов и раствором чистого **M_{транс}**. Будем обозначать молярные коэффициенты экстинкции **CM_{транс}** и **M_{транс}** как $\epsilon_{\text{CM}_{\text{транс}}}$ и $\epsilon_{\text{M}_{\text{транс}}}$ соответственно. L - длина оптического пути луча через образец. Оптической плотностью **C** (ϵC) можно пренебречь.

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

Вывод/решение:

$$\alpha =$$

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

Расчеты:

5. **Покажите**, что, если концентрация C сильно превышает $M_{\text{транс}}$ (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 постоянную(ые) и начальную(ые) концентрацию(и).

Расчеты:

$$\beta =$$

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

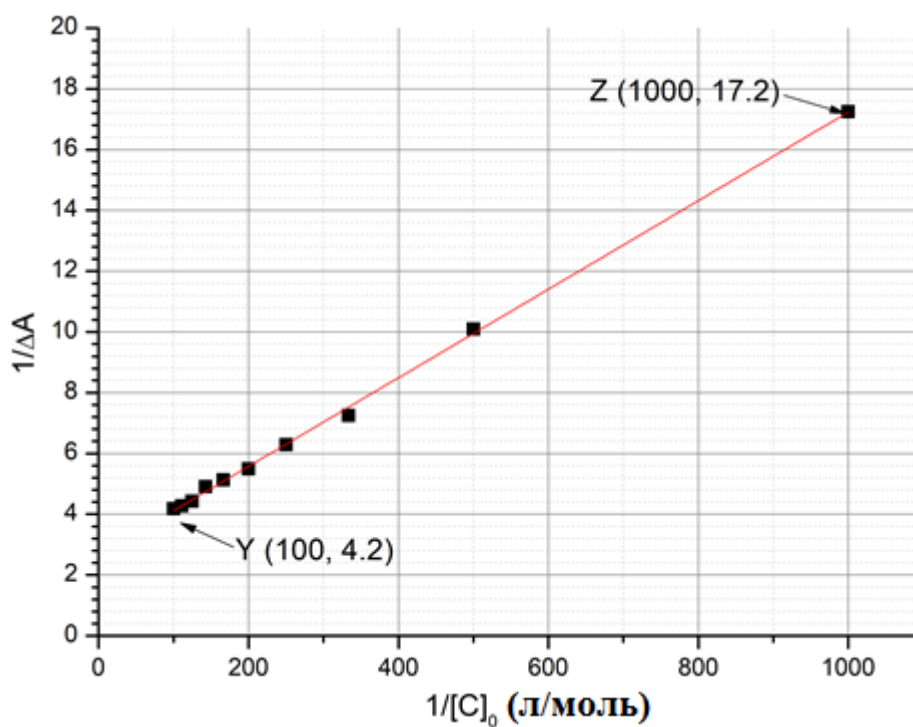


Рис. 3 – Зависимость $1/\Delta A$ от $1/[C]_0$.

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 CM_{cis} из M_{cis} . Образец, содержащий только M_{trans} , облучают и таким образом получают известное количество M_{cis} равное $[M_{\text{cis}}]_0$. M_{cis} (свободный или в составе комплекса включения) затем термически изомеризуется в M_{trans} . В отсутствие C 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.

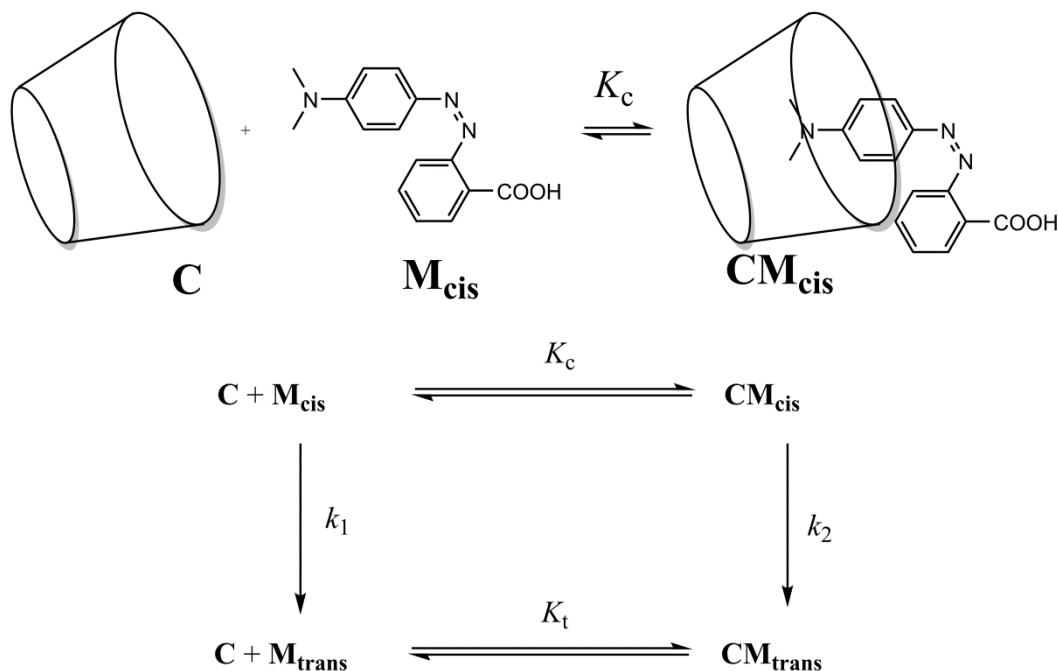


Рис. 4 – Кинетическая схема изомеризации M_{cis} в присутствии C .

Скорость расходования r общего количества M_{cis} (свободного и связанного в комплекс) определяется как

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

Экспериментально r описывается кинетическим уравнением первого порядка с наблюдаемой константой скорости k_{obs} :

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

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

Расчеты:

$$\gamma =$$

$$\delta =$$

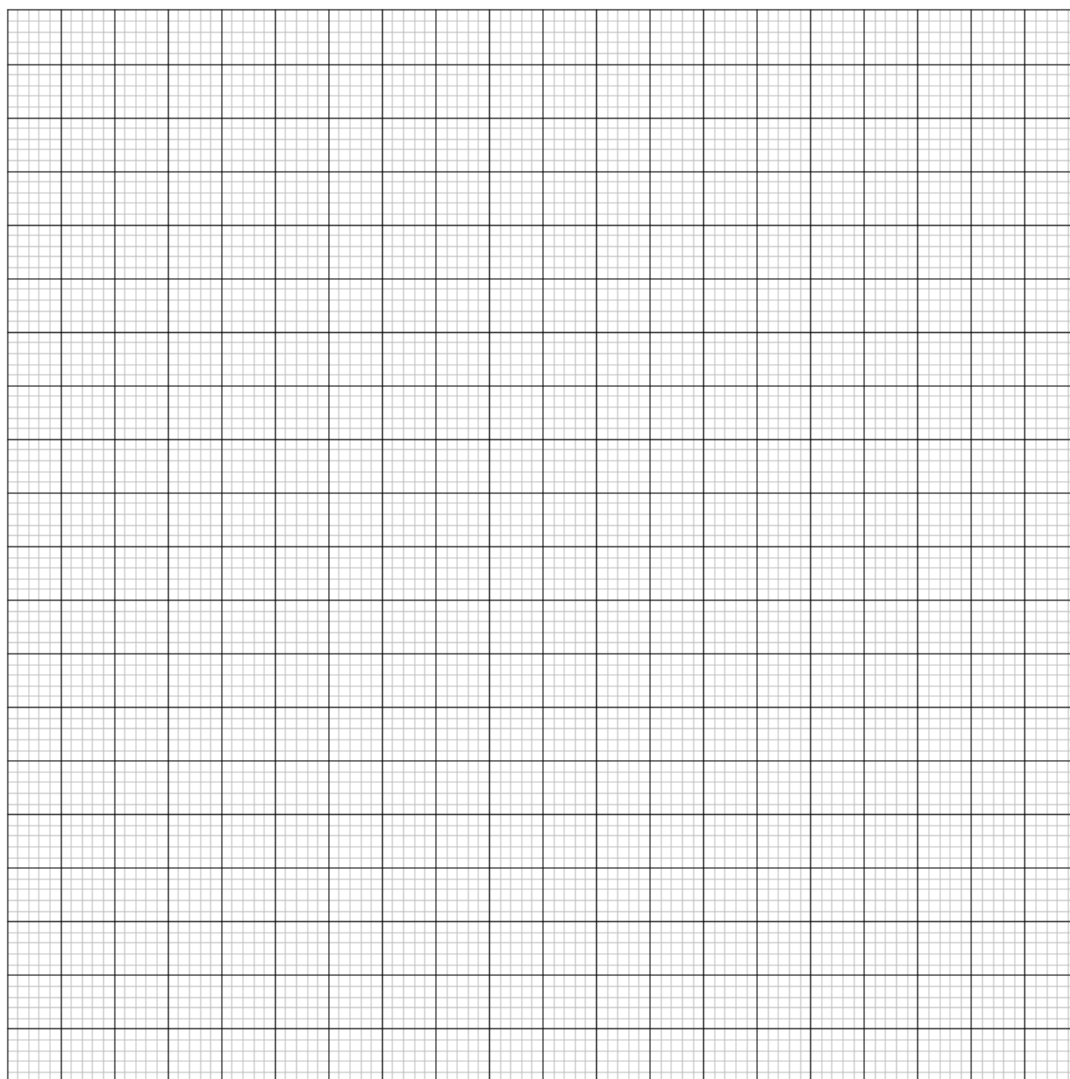
8. **Выберите**, в каком(-их) условии(-их) период полупревращения $t_{1/2}$, соответствующий k_{obs} , можно выразить как $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[C]_0)$, считая, что $[C]_0 \gg [M_{\text{цис}}]_0$. **Обоснуйте** свой ответ соответствующими расчетами.

- ☐ 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

Расчеты:

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^{-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:

$$K_c =$$

Создание наномашин

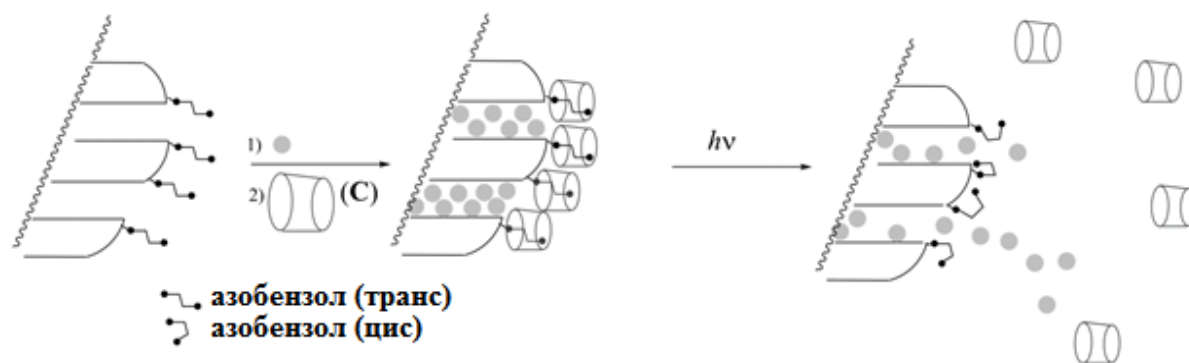


Рис. 5 – Разрушение комплекса включения азобензол-циклодекстрина, вызванное фотоизомеризацией, для доставки красителя (показан в виде серых сфер).

Другое соединение азобензола (для которого $K_c \ll K_t$), первоначально находящееся в *транс*-форме, ковалентно присоединено к диоксиду 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 присоединенным комплексом азобензол-циклодекстрин, заполненный красителем, помещают в угол кюветы (рис. 6), чтобы порошок не мог перейти в раствор. Порошок облучают при длине волны λ_1 , чтобы вызвать высвобождение красителя из пор (рис. 5). Чтобы контролировать это высвобождение с помощью спектроскопии, измеряют оптическую плотность раствора на длине волны λ_2 .

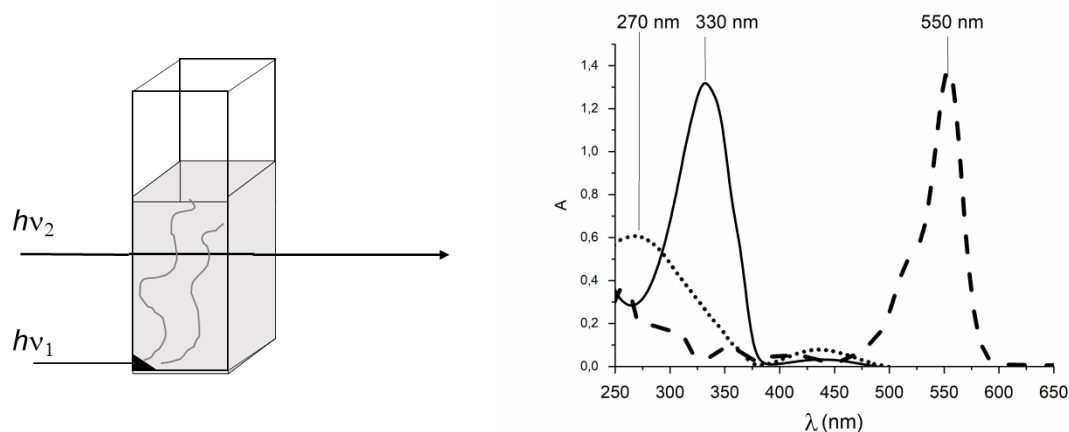


Рис. 6 – Слева: экспериментальная установка, используемая для контроля высвобождения красителя; справа: спектры поглощения транс-азобензола (сплошная линия), цис-азобензола (линия точками) и родамина В (пунктирная линия).

11. **Определите** λ_1 .

$\lambda_1 =$ нм

12. **Определите** λ_2 .

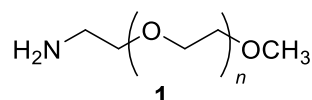
$\lambda_2 =$ нм

Задача Т6 (8% от общего)	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Всего
	Макс.	4	4	5	3	10	2	9	6	5	48
	Баллы										

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



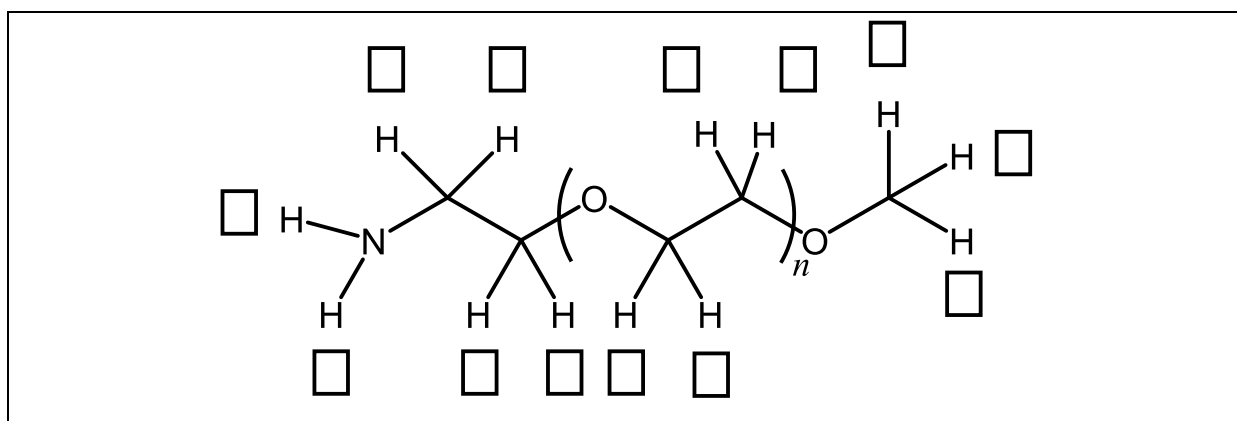
В этой части мы изучим водорастворимый гомополимер **1** (α-метокси-ω-аминополиэтилен-гликоль).

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

Индекс	δ (ppm)	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 ppm исчезает.

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



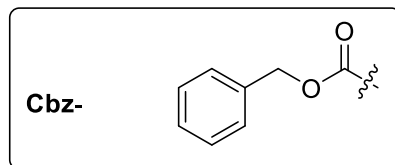
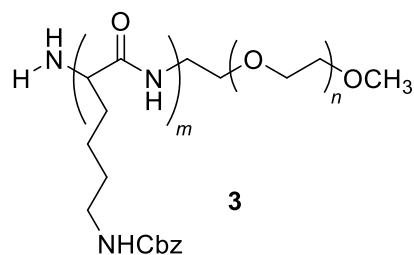
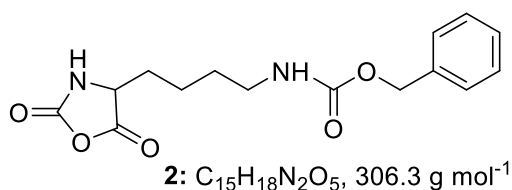
2. **Выразите** среднюю степень полимеризации n как функцию интегральной интенсивности сигнала OC_2H_4 ($A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$) повторяющегося звена и интегральной интенсивности сигнала OCH_3 (A_{OCH_3}). **Вычислите** n .

$$n =$$

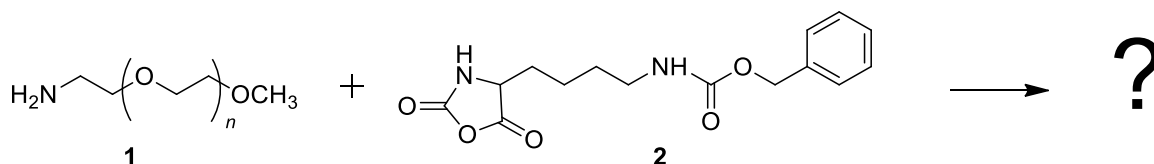
Если вам не удалось найти n , вы можете использовать значение $n = 100$ во всех последующих пунктах данной задачи.

Изучение сополимера, построенного из двух блоков

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

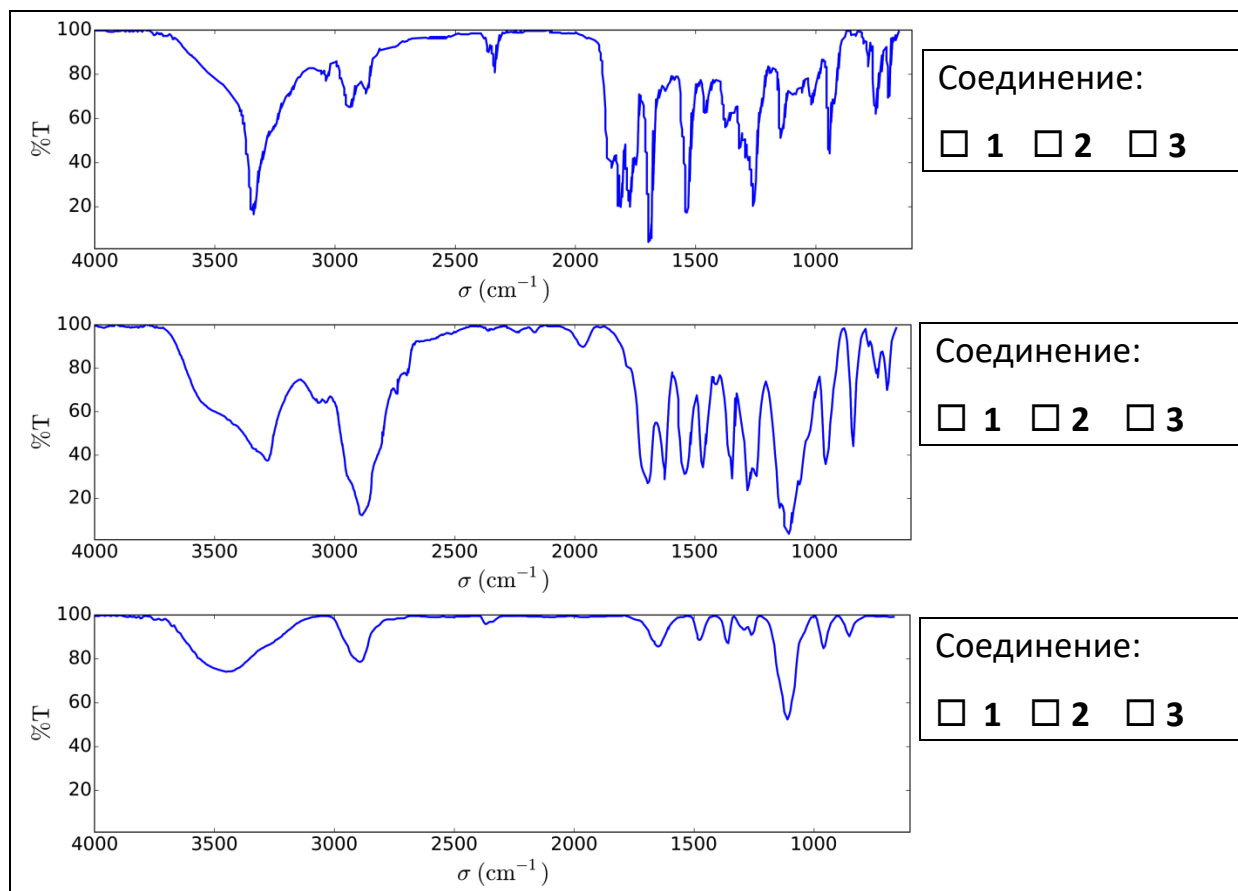


3. **Нарисуйте** структурную формулу интермедиата реакции, который образуется на первой стадии при добавлении **1** к **2**. Учтите, что в ходе второй стадии выделяется газ **G**. **Нарисуйте** структурную формулу **G**.



G:

4. Характеризацию соединений часто проводят по инфракрасным (ИК) спектрам. **Соотнесите** три ИК спектра, представленные 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) им символ(-ы) (α , β ...).

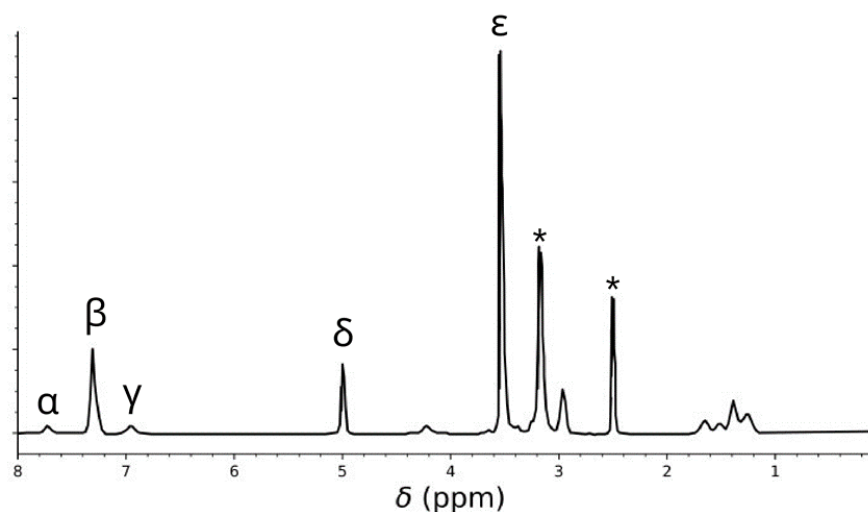
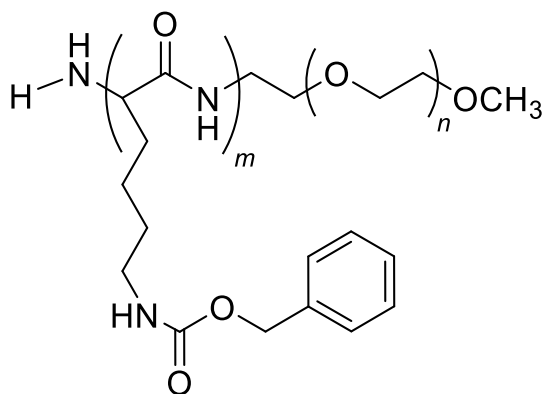


Таблица 2

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 Size-Exclusion Chromatography (SEC), приведены на рис. 2.

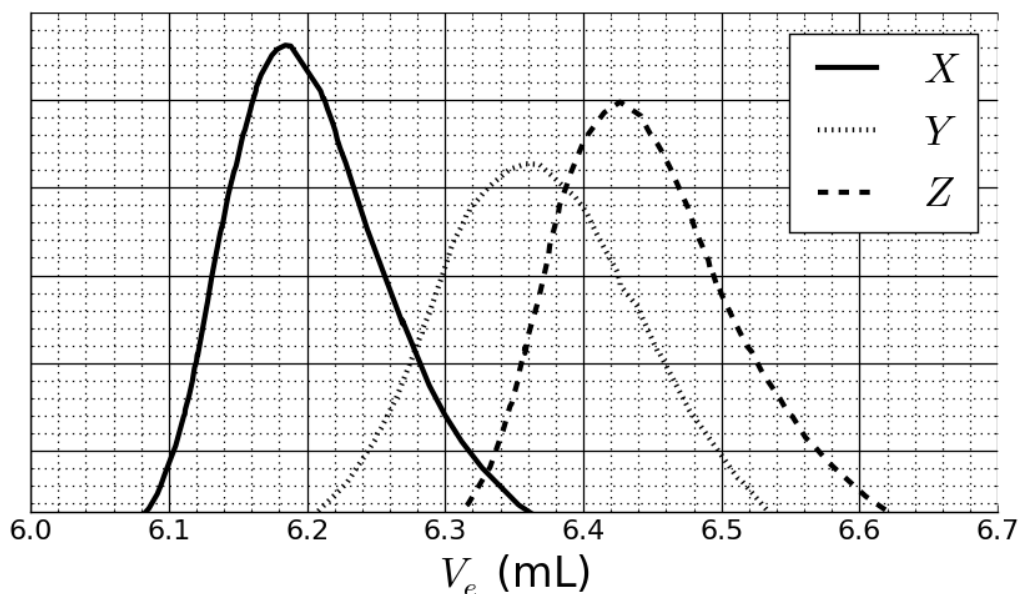


Рис. 2. SEC хроматограмма соединений **3a**, **3b** и **3c** в виде зависимости от объёма элюента, V_e .

6. Соотнесите сигналы 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 .

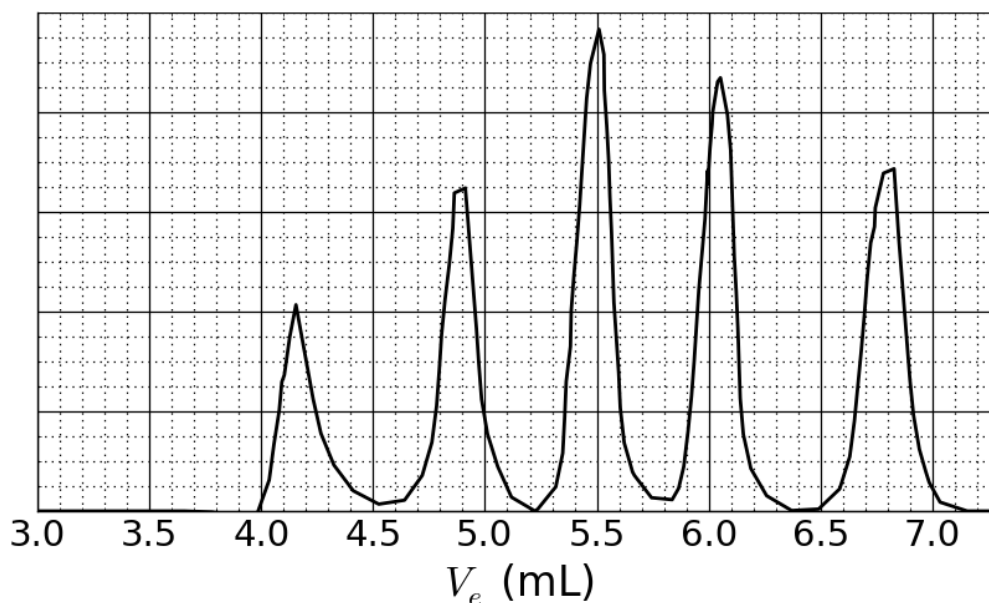
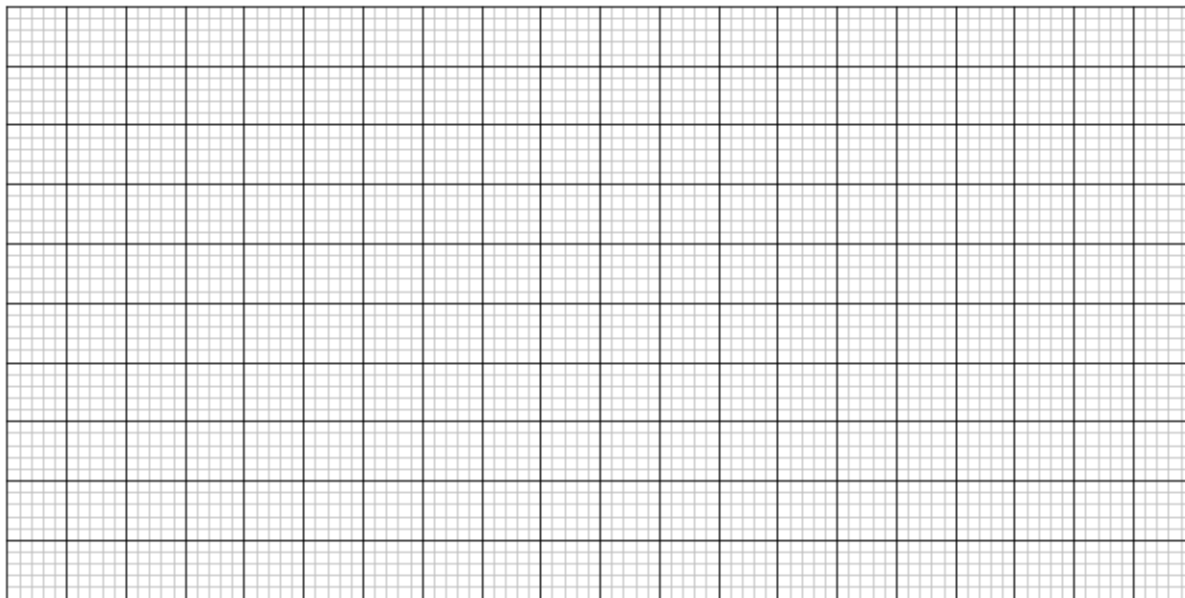


Рис. 3. SEC хроматограмма смеси стандартных полимеров.

7. Из анализа кривых на рис. 2 и 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.

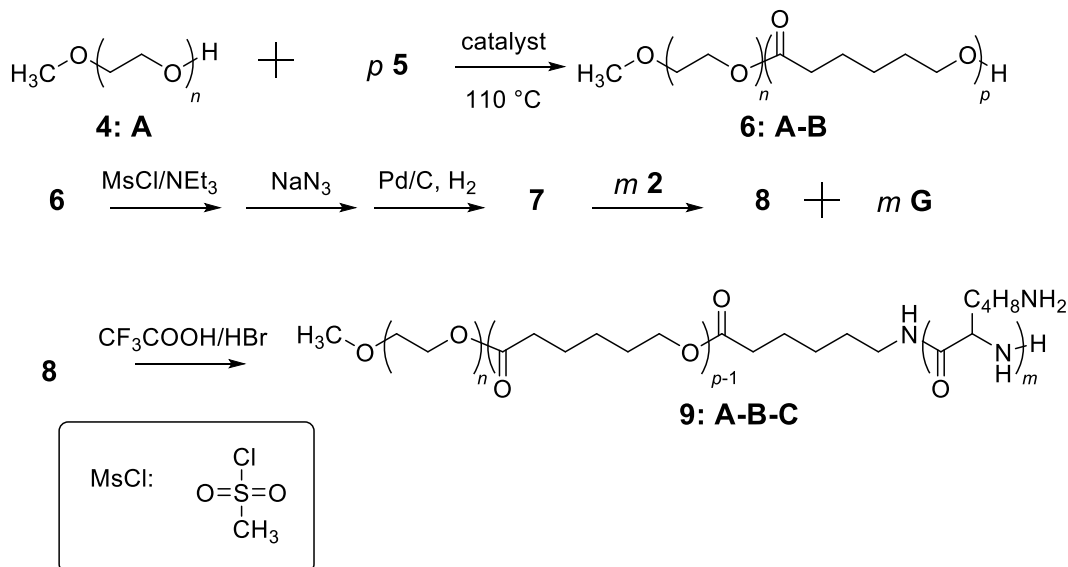
 $V_e =$

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 (никаких других продуктов кроме **6:A-B** не образуется)

7 (газ выделяется на финальной стадии)

8

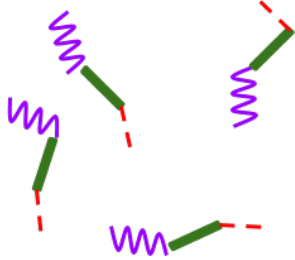
9. Амфифильный блок-сополимер **9: A-B-C** находит применение в медицине, поскольку он способен самопроизвольно собираться в мицеллы в водной среде ($\text{pH} = 7$), что может быть использовано для адресной доставки лекарственных препаратов. Укажите свойство каждого блока сополимера. Учитывая установленные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

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

A 

B 

C 


⇌

Задача Т7 (6% от общего)	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Всего
	Макс.	4	12	2	2	2	5	5	8	4	5	5	54
	Баллы												

Задача Т7: Движение циклов в [2]катенане

В 2016 году Саваж, Стодарт 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, образуется та или иная конформация (Рисунок 1).

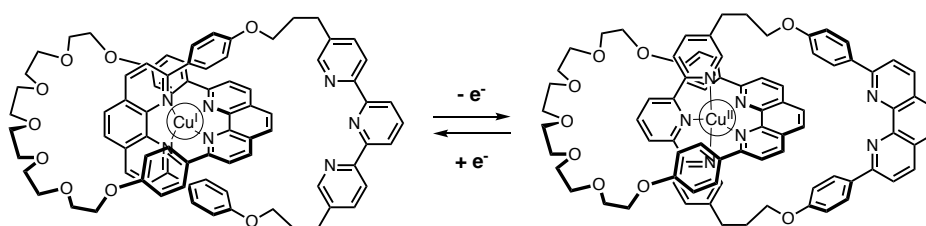
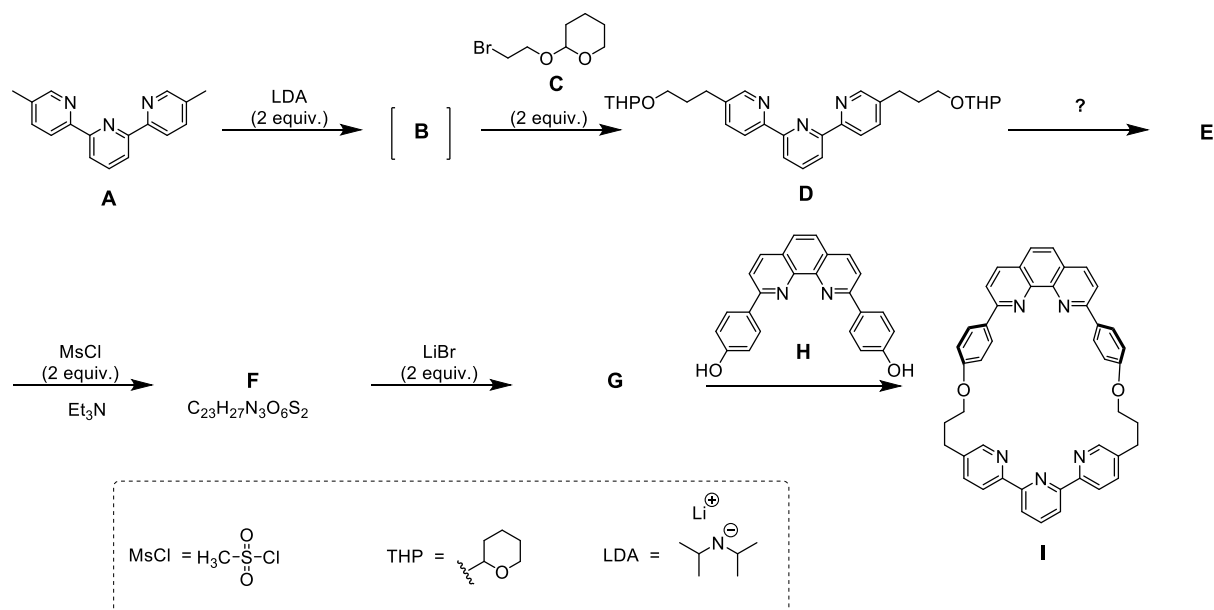


Рисунок. 1 – Стабильность разных конформаций циклов в [2]катенане.

Схема синтеза макроцикла приведена ниже:



1. Приведите структуру **В**.

В

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 , THF

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

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

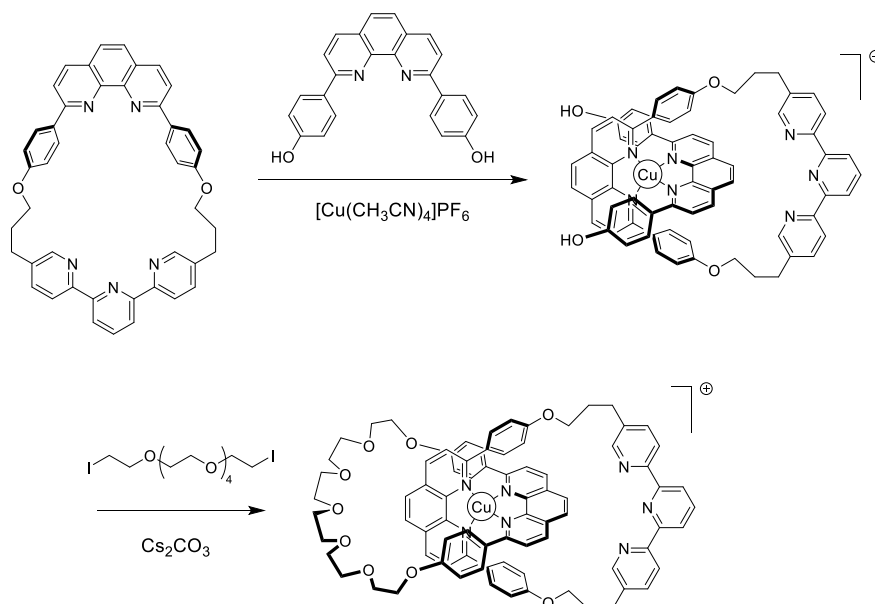
5. Вещество **G** получают взаимодействием **F** и LiBr в ацетоне. Это реакция:

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

6. **Нарисуйте** переходное состояние (transition state) лимитирующей стадии (rate-determining step) реакции $F \rightarrow G$ с указанием стереохимии на примере только 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 $Cu(0)$ в основном состоянии. Приведите степень окисления Cu в комплексе **J** и приведите полную электронную конфигурацию для иона меди в этой степени окисления.

Полная электронная конфигурация $Cu(0)$:

Степень окисления 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**:

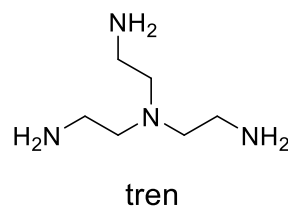
- ☐ Октаэдрическая
☐ Тетраэдрическая
☐ Плоскоквадратная
☐ Тригональная бипирамида

Заполненная электронами диаграмма d орбиталей:

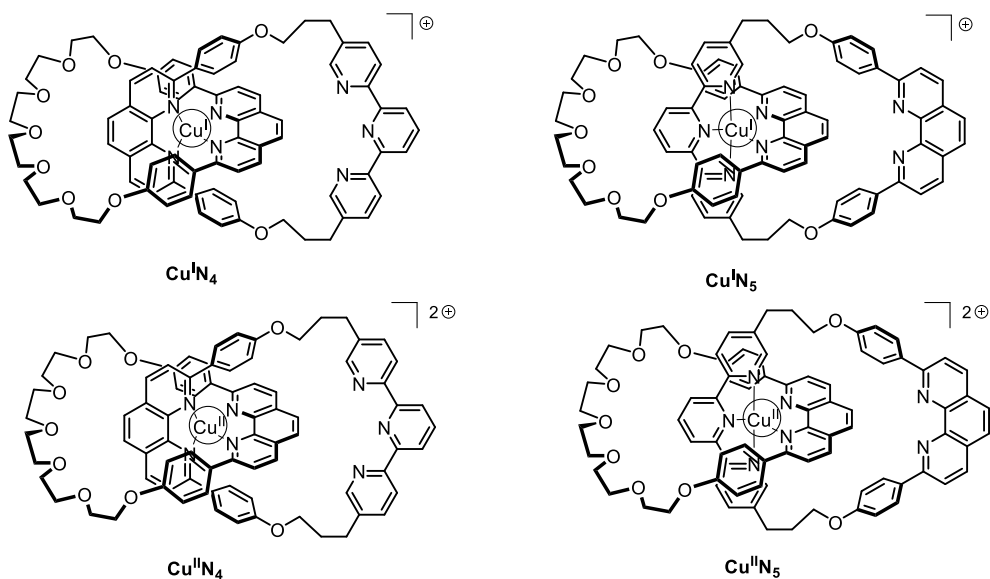
S =

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

- ☐ CH₃CN
☐ NH₄PF₆
☐ 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).

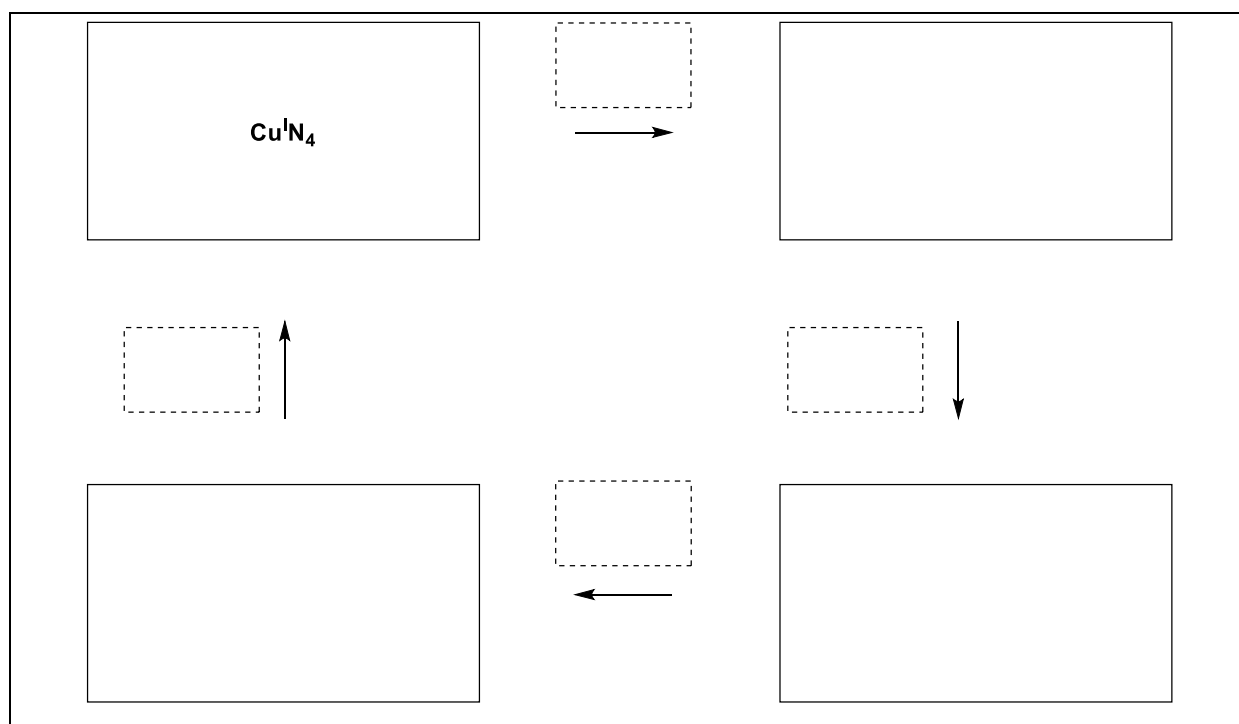


Стабильность Cu(I) комплексов можно оценить, соотнося их электронное строение с электронной конфигурацией соответствующего благородного газа.

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

Комплекс $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$ 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 ☐ стабилен чем комплекс $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$.

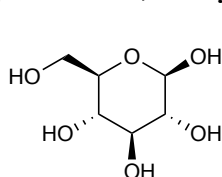
11. **Заполните** «сплошные» прямоугольники обозначением вышеупомянутых комплексов из Рисунка 2. Заполните «пунктирные» прямоугольники условиями электрохимического контроля системы используя следующие обозначения:  (вращение); $+\text{e}^-$; $-\text{e}^-$.



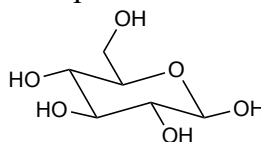
Задача Т8 (6% от общего)	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Всего
	Макс.	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Баллы																

Задача Т8: Синтез и идентификация инозитов

В этой задаче термины “3D структура” и “перспективная проекция” используются, как показано на примере β-глюкозы, следующим образом:



3D структура



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.

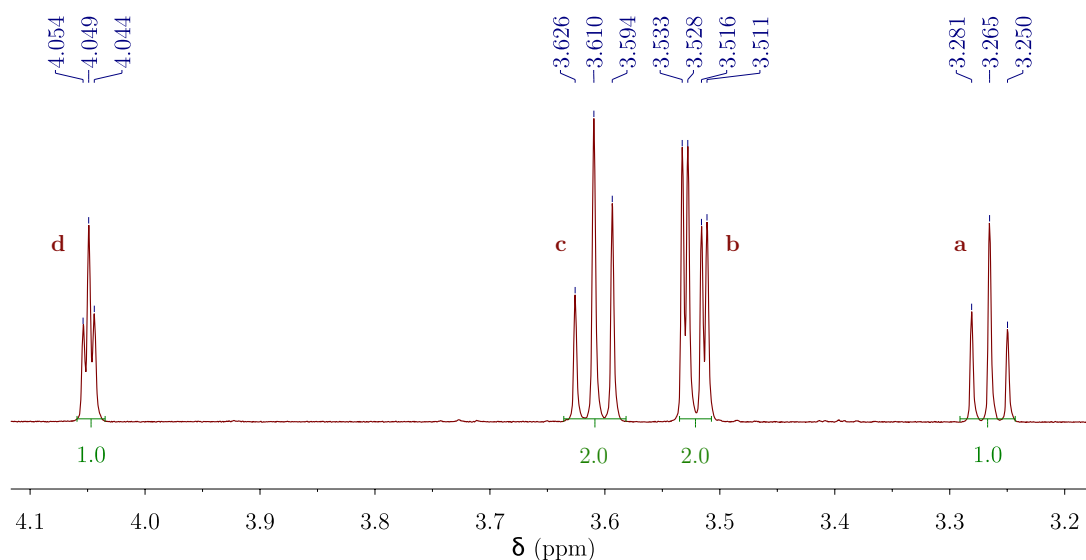
Структура *мио*-инозита

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

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

2. **Нарисуйте** 3D структуры всех оптически активных стереоизомеров.

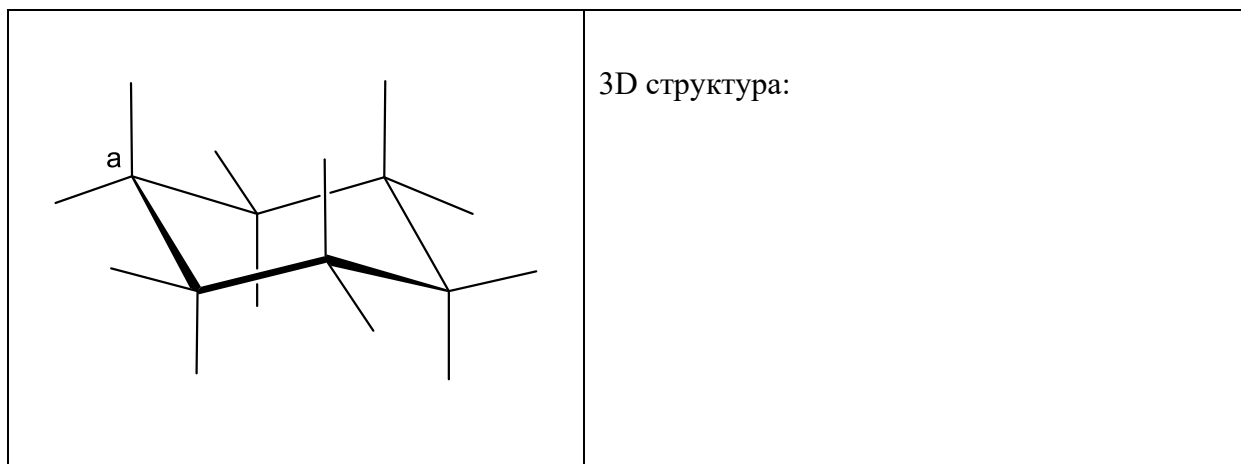
Для *мио*-инозита устойчивым является только один из конформеров кресельного типа, структура которого была доказана на основании ^1H ЯМР спектроскопии. Спектр был получен при 600 МГц в D_2O . Никакие другие сигналы от этого соединения не наблюдаются в этом спектре. Под каждым сигналом указана его интегральная интенсивность.



3. **Приведите** молекулярную-формулу основного соединения, образующегося из мио-инозита в исследуемом образце, которая соответствует числу протонов в ^1H ЯМР спектре.

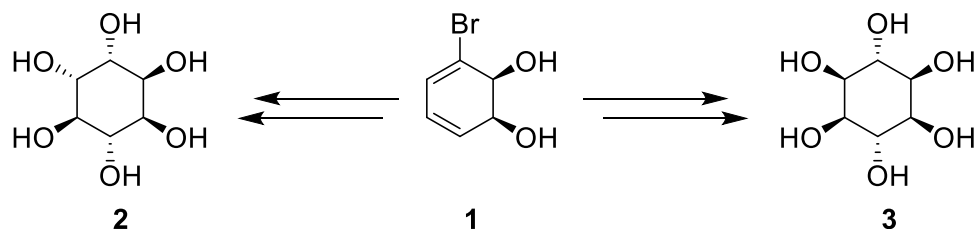
4. На основании количества сигналов и их интегральной интенсивности, **напишите** сколько плоскости(ей) симметрии есть в этом соединении.

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** 3D структуру мио-инозита.



Синтезы инозитов

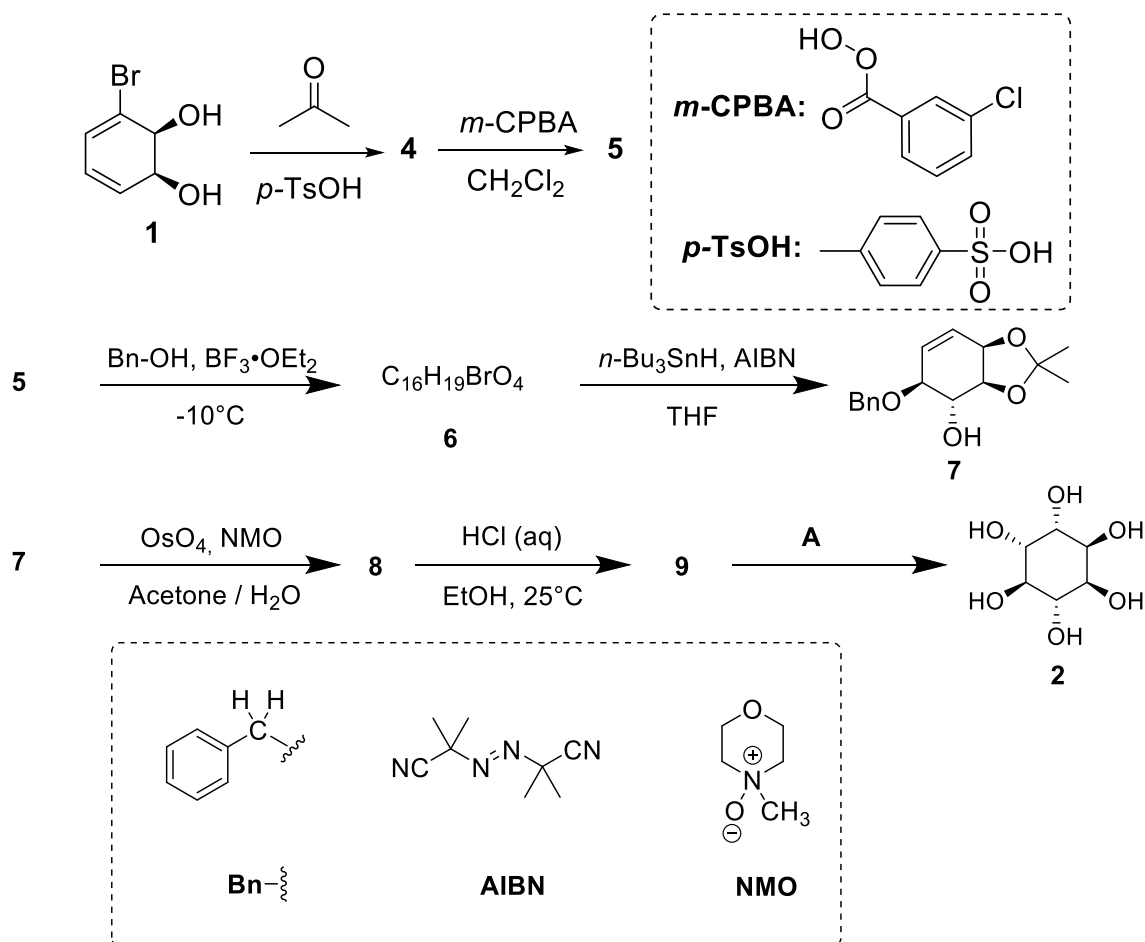
Масштабируемый синтез некоторых инозитфосфатов является актуальным для ряда медицинских задач. Синтез инозита **2** из бромдиола **1** исследован ниже.



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

- ☐ энантиомеры
☐ эпимеры
☐ диастереомеры
☐ атропоизомеры

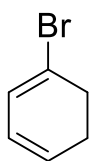
Инозит **2** может быть получен из соединения **1** в 7 стадий:



7. **Нарисуйте** 3D структуру соединения **4**.

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** 3D структуру основного диастереомера соединения **5**.

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 также побочный продукт с такой же молекулярной формулой, который обозначается **6'**. **Нарисуйте** 3D структуры веществ **6** и **6'**.

6

6'

12. **Нарисуйте** 3D структуры основных диастереомеров соединений **8** и **9**.

8	9
---	---

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

- ☐ H₂, Pd/C
☐ K₂CO₃, HF
☐ HCOOH, H₂O
☐ BF₃·OEt₂

14. При отсутствии брома в соединении **1**, в дополнении к соединению **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** 3D структуру второго стереоизомера 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**.

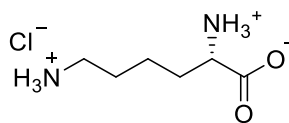
- ☐ 1 → 4
☐ 4 → 5
☐ 5 → 6
☐ 6 → 7
☐ 7 → 8
☐ 8 → 9
☐ 9 → 2

Задача Т9 (7% от общего)	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Всего
	Макс.	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Балл														

Задача Т9: Синтез левобупивакаина

Часть I.

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



гидрохлорид L-лизина

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

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

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

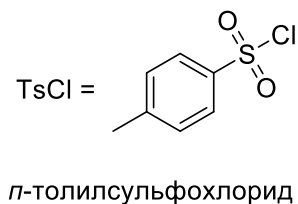
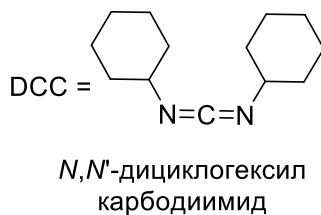
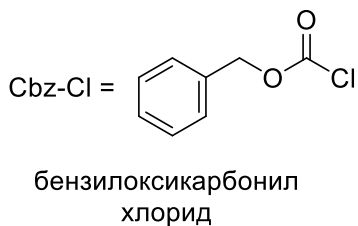
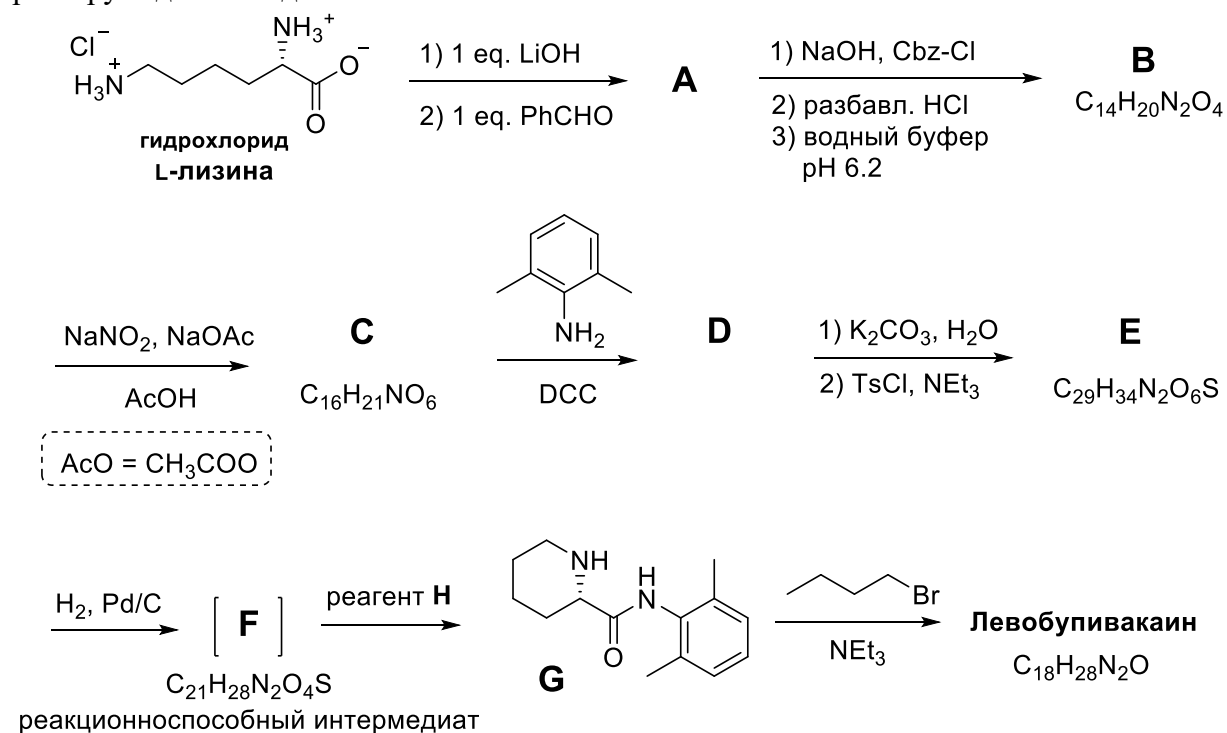
- ☐ Все природные L-аминокислоты левовращающие.
☐ Природные L-аминокислоты могут быть как левовращающими, так и правовращающими.
☐ Все природные L-аминокислоты имеют конфигурацию хирального центра (S).
☐ Все природные L-аминокислоты имеют конфигурацию хирального центра (R).

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 реагировать.

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

Комплекс

К счастью, в синтезе левобупивакаина, изображенного на схеме ниже, та же аминогруппа реагирует даже без добавления 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** подходящий(-ие) 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 могут быть использованы как реагент Н:

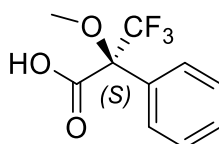
- | | |
|---|---|
| ☐ разбавл. HCl | ☐ Zn/HCl |
| ☐ K ₂ CO ₃ | ☐ H ₂ SO ₄ |
| ☐ разбавл. KMnO ₄ | ☐ разбавл. NaOH |
| ☐ SOCl ₂ | ☐ PCl ₅ |

10. **Нарисуйте** структурную формулу левобупивакаина включая стереохимию.

Левобупивакаин C₁₈H₂₈N₂O

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 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.

- | |
|--|
| ☐ Два диастереомера. |
| ☐ Четыре диастереомера. |
| ☐ Рацемическая смесь двух энантиомеров. |
| ☐ 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:

- | |
|--|
| ☐ ЯМР спектроскопия. |
| ☐ Жидкостная хроматография. |
| ☐ Масс-спектрометрия. |
| ☐ УФ-спектроскопия. |