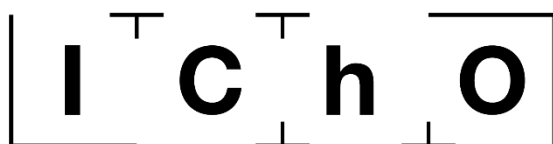


ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР



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

УДАЧИ!

Содержание

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

Задача T1: Потенциальный ящик и бутадиен	(6 баллов)	стр. 8
Задача T2: Получение водорода разложением воды	(7 баллов)	стр. 13
Задача T3: О хлориде серебра	(5 баллов)	стр. 19
Задача T4: От черного пороха к открытию иода	(7 баллов)	стр. 24
Задача T5: Комплекс азобензол – β -циклодекстрин для наномашин	(8 баллов)	стр. 31
Задача T6: Характеризация блок-сополимера	(8 баллов)	стр. 40
Задача T7: Движение циклов в [2]катенане	(6 баллов)	стр. 48
Задача T8: Синтез и идентификация инозитола	(6 баллов)	стр. 53
Задача T9: Синтез левобупивакаина	(7 баллов)	стр. 58

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:

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

Соотношение Планка-Эйнштейна:

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

Уравнение идеального газа:

$$pV = nRT$$

Свободная энергия Гиббса:

$$G = H - TS$$

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

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

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

Отношение Q для реакции

$a A(\text{aq}) + b B(\text{aq}) = c C(\text{aq}) + d D(\text{aq})$:

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

Уравнение Гендерсона-Гассельбаха:

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

Уравнение Нернста-Питерсона:

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

где Q это соответствующее отношение для полуреакции восстановления

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

Закон Ламберта-Бера:

$$A = \epsilon l c$$

Кинетические законы в

интегральной форме:

- Нулевой порядок:

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

- Первый порядок:

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

- Второй порядок:

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

Время полупревращения для реакций первого порядка:

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

Среднечисловая молярная масса M_n :

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

Средневесовая молярная масса M_w :

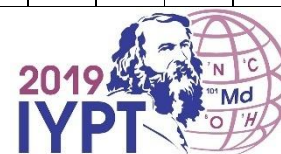
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Индекс полидисперсности I_p :

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

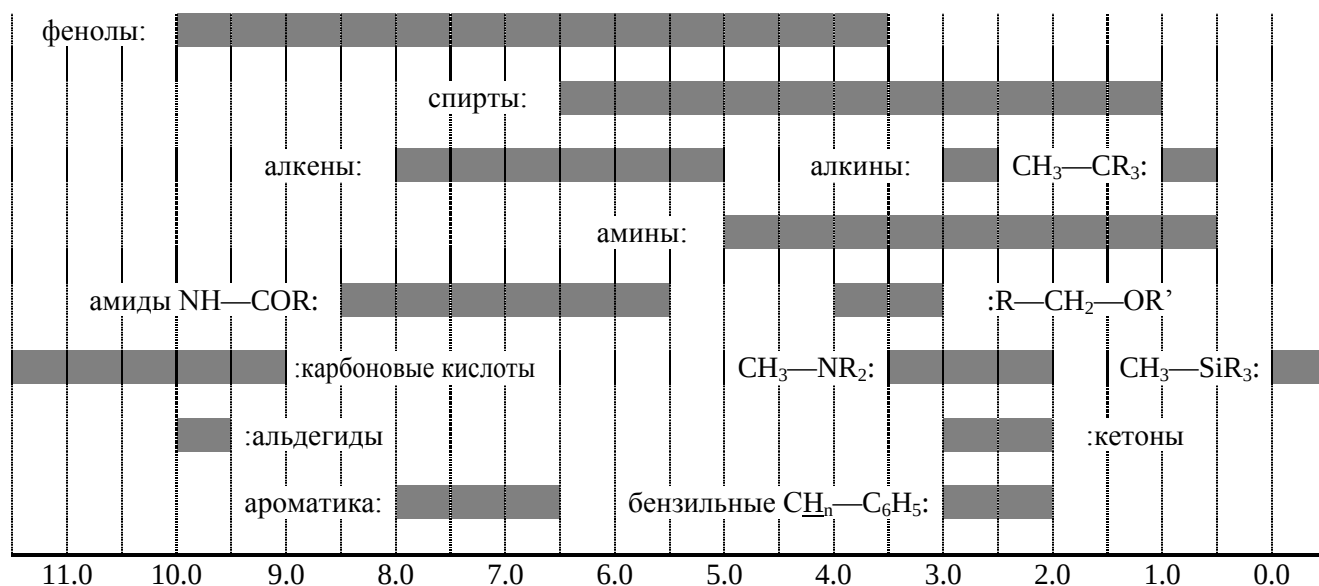
Периодическая таблица

1																																		18			
1 H 1.008		2																												13		14	15	16	17	2 He 4.003	
3 Li 6.94		4 Be 9.01															5 B 10.81		6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18														
11 Na 22.99		12 Mg 24.31		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98		14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95																	
19 K 39.10		20 Ca 40.08		21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80																		
37 Rb 85.47		38 Sr 87.62		39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3																		
55 Cs 132.9		56 Ba 137.3		57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -																		
87 Fr -		88 Ra -		89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -																		
																	57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0						
																	89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -						



¹H ЯМР

Химические сдвиги протонов (в ppm по отношению к ТМС)



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

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

эkv = экваториальный, акс = аксиальный

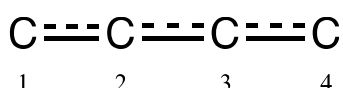
Таблица ИК спектроскопии

Тип колебаний	σ (см ⁻¹)	Интенсивность
спирт О—Н (валентные)	3600-3200	сильная
карбоновая кислота О—Н (валентные)	3600-2500	сильная
Н—Н (валентные)	3500-3350	сильная
$\equiv\text{C—H}$ (валентные)	3300	сильная
$=\text{C—H}$ (валентные)	3100-3000	слабая
C—H (валентные)	2950-2840	слабая
$-(\text{CO})-\text{H}$ (валентные)	2900-2800	слабая
$\text{C}\equiv\text{N}$ (валентные)	2250	сильная
$\text{C}\equiv\text{C}$ (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 Т1 6 баллов	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Всего
	Очки	3	4	4	2	3	2	2	4.5	2.5	3	3	33
	Результат												

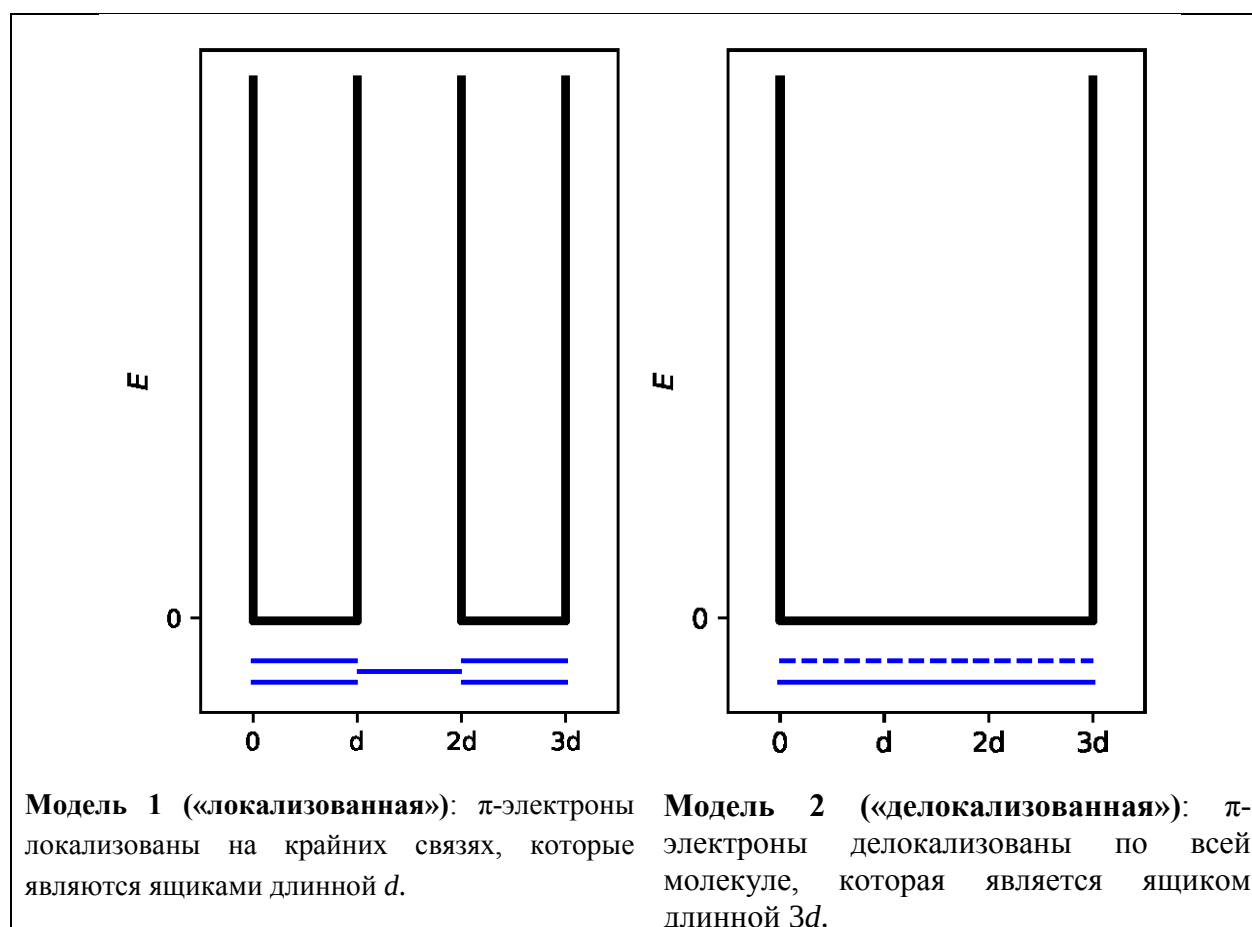
Задача Т1: Потенциальный ящик и бутадиен

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 длиной L может быть определена по формуле $E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2}$, где n – **ненулевое** целое положительное число.

- 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 предыдущей диаграмме 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 предыдущей диаграмме и **запишите выражение** для полной энергии π -системы в модели 2 как функцию h , m_e и d .

$$E(2) =$$

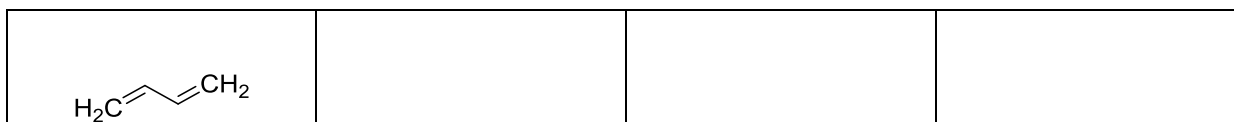
Энергия сопряжения равна полной энергии реальной π -системы минус полная энергия π -систем нескольких молекул этилена, содержащих в сумме такое же количество π -электронов.

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.



Чтобы учесть собственный размер атомов углерода, построим на основе модели 2 модель 3 следующим образом:

- новая длина ящика равна L с началом по оси абсцисс в 0 и концом в L ;
- атомы углерода имеют координаты по оси абсцисс $L/8$; $3L/8$; $5L/8$ и $7L/8$.

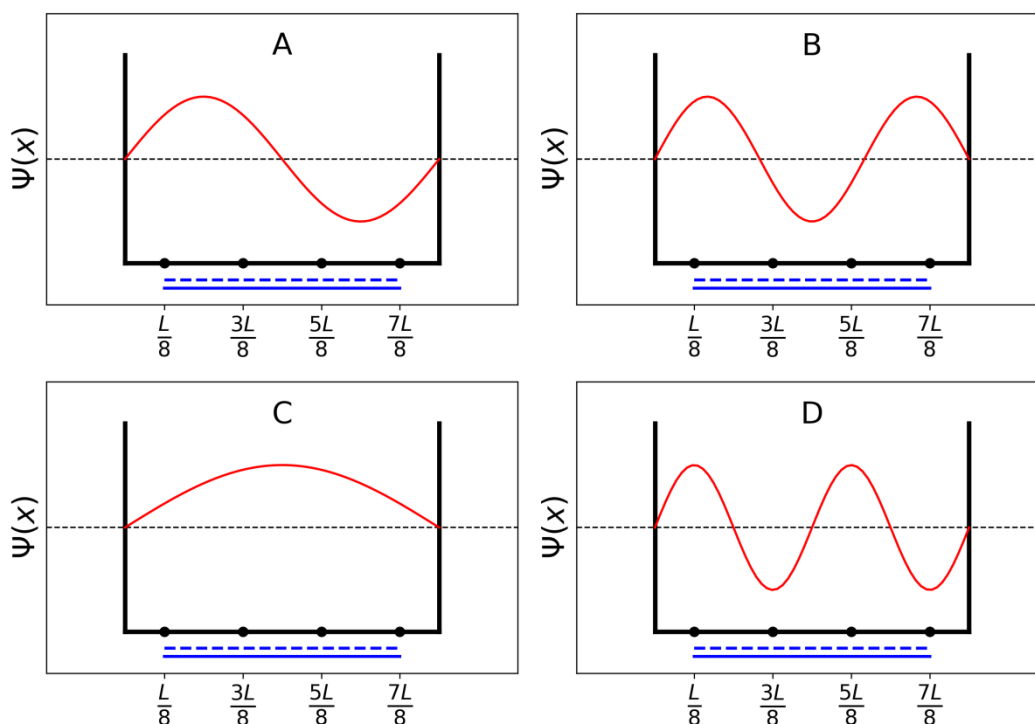
Для уровня n волновая функция π -электрона имеет вид:

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

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, соответствующие этим четырем π -волновым функциям (E_A , E_B , E_C и E_D).

$< \quad < \quad <$

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

--

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

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

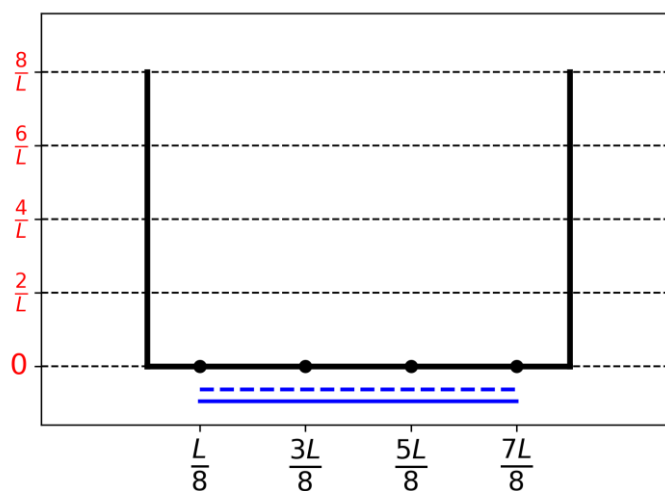
9. В рамках модели 3, **приведите** значения π -электронной плотности в точках 0, $L/4$ и $L/2$.

$$\rho(0) =$$

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

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

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



11. **Расположите** указанные углерод-углеродные (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 T2	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Всего
7 баллов	Очки	1	4	2	3	3	6	4	1	8	2	34
	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 топливам. Важной задачей является снижение его стоимости и воздействия на окружающую среду при его производстве. Разложение воды – одно из возможных решений этой задачи.

1. **Запишите** уравнение разложения жидкой воды на простые вещества. Стехиометрический коэффициент воды должен быть 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.

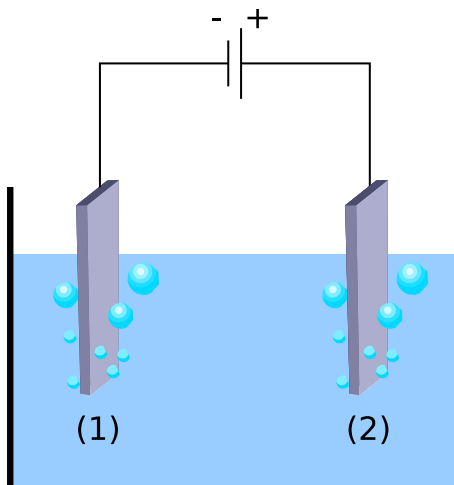


Рис. 1 – Электрохимическая ячейка для разложения воды

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

Расчет:

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

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

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

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

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

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

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

Различие между $\Delta E_{\min}$ 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 $\Delta E_{\min}$. **Рассчитайте** КПД электролиза воды для Pt катода и Fe₂O₃ анода, принимая что сила тока I остается постоянной. **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 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.

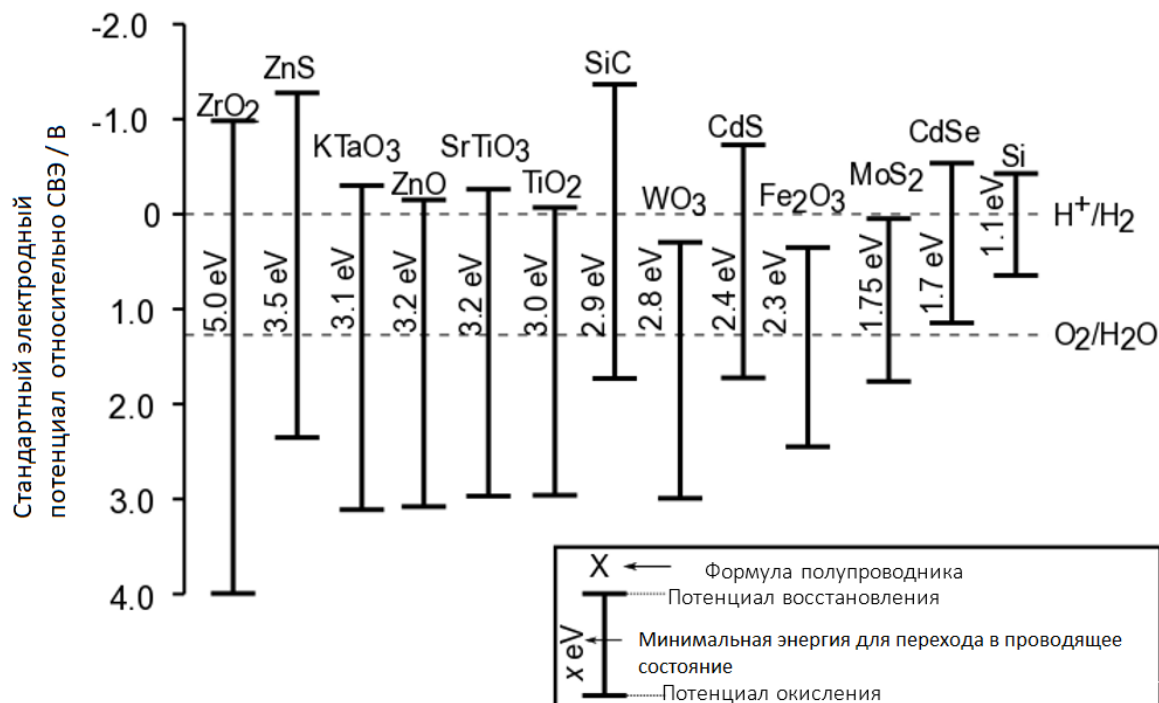


Рис. 2 – Условия перехода в проводящее состояние и электродные потенциалы различных полупроводников. Пунктирными линиями обозначены потенциалы окисления и восстановления воды. СВЭ = Стандартный водородный электрод. (eV=эВ)

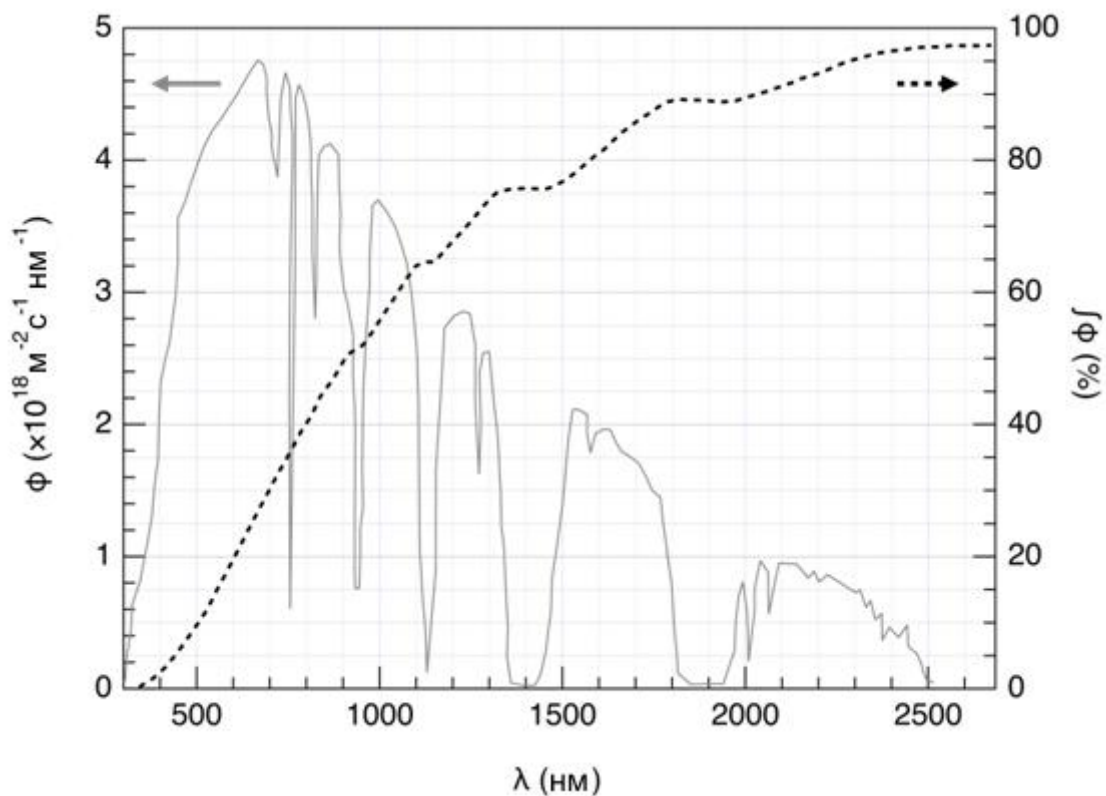


Рис. 3 – Левая ось: Спектральное распределение (зависимость от длины волны) потока солнечного излучения Φ . Поток – это число фотонов на единицу площади, попадающих на полупроводник в единицу времени. Правая ось и пунктирная линия: интегральный поток (т.е. доля потока всех фотонов с длиной волны меньшей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

6. **Оцените** по графику минимальную долю потока солнечного излучения, необходимую для перевода в проводящее состояние следующие полупроводники: 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 H_2 и O_2 при облучении полупроводника солнечным светом при $T = 25^\circ\text{C}$ 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 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 $\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{тв})$: $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}(\text{тв})) = 0.80 \text{ В}$

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

Часть А: Цитаты из лекции Гей-Люссака

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

Цитата А: “Сейчас я расскажу о хлориде серебра, который представляет собой молочно-белое твердое вещество. Данное вещество может быть легко получено путем добавления соляной кислоты к водному раствору нитрата серебра”.

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

Цитата С: “Данное соединение абсолютно нерастворимо в спирте и даже в кислотах, за исключением концентрированной соляной кислоты, в которой оно легко растворяется”.

Цитата D: “С другой стороны, хлорид серебра хорошо растворим в водных растворах аммиака”.

Цитата Е: “Затем мы можем вновь осадить хлорид серебра путем добавления кислоты, которая будет взаимодействовать с аммиаком”.

Цитата F: “Если упарить морскую воду в серебряном тигле, то получится хлорид натрия в смеси с молочно-белым твердым веществом.”

1. Для цитаты А: запишите уравнение реакции 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). **Поместите** в каждую область шкалы преобладающую (или существующую, для твердых веществ) частицу, которая содержит серебро. Указывать значения pCl на границах областей не требуется.



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

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

Уравнение реакции:

Расчет:

$$K =$$

*Если Вам не удалось рассчитать значение K ,
используйте величину $K = 10^{-3}$ при последующих вычислениях.*

5. К суспензии 0.1 моль хлорида серебра в 1 л воды добавляют аммиак до момента исчезновения твердого вещества. В этот момент $[NH_3] = 1.78$ моль $л^{-1}$. **Определите** стехиометрию комплекса, пренебрегая разбавлением.

Расчеты:

$$n =$$

6. **Запишите** уравнение реакции, которая описана в **цитате Е**.

7. Морская вода обладает слабощелочной реакцией и обогащена кислородом. В данных условиях металлическое серебро может восстанавливать кислород. **Запишите** уравнение химической реакции, которое 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, которые протекают в данном эксперименте. Вычислите константы равновесия данных реакций.

$$K_1 =$$

$$K_2 =$$

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

Твердое вещество **А**:

Твердое вещество **В**:

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

Расчеты:

$$C_{\text{Cl}} = \quad \text{моль л}^{-1}$$

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

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

Расчеты:

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

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	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-ом веке французский предприниматель Б. Куртуа занимался получением нитрата **A** ($M_A(NO_3)_m$), используемого в производстве черного пороха. Первоначально импортируемый из Азии, нитрат **A** начали в последствии производить из нитрата **B** ($M_B(NO_3)_n$) реакцией обмена 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, 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. Вещество **B** было взято в избытке. При этом образовалось 190.0 г белого осадка **D**, который был удален фильтрованием. Фильтрат выпарили, а полученную твердую смесь **E** нагревали до постоянной массы. Остаток содержал только нитриты (NO_2^-). 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**.

Расчеты

w% (**A**):

w% (**B**):

3. **Установите** формулы соединений **С** и **D**, а также **запишите** уравнение реакции между **В** и **С**.

Расчеты

С:

D:

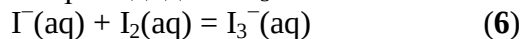
Реакция между **В** и **С**:

В 1811 году, работая с золой водорослей, Куртуа заметил, что медные сосуды изнашиваются быстрее, чем обычно. Когда он изучал это явление, его кошка вошла в лабораторию и пролила раствор концентрированной серной кислоты на сухую залу водорослей. При этом немедленно выделились фиолетовые пары (реакция 1, в ней серная кислота является окислителем). Так был открыт иод (I_2)! Иод был причиной коррозии меди (реакция 2). Применение иода в медицине позволило Куртуа открыть новое производство по его получению 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 реакций 1–5.

1
2
3
4
5

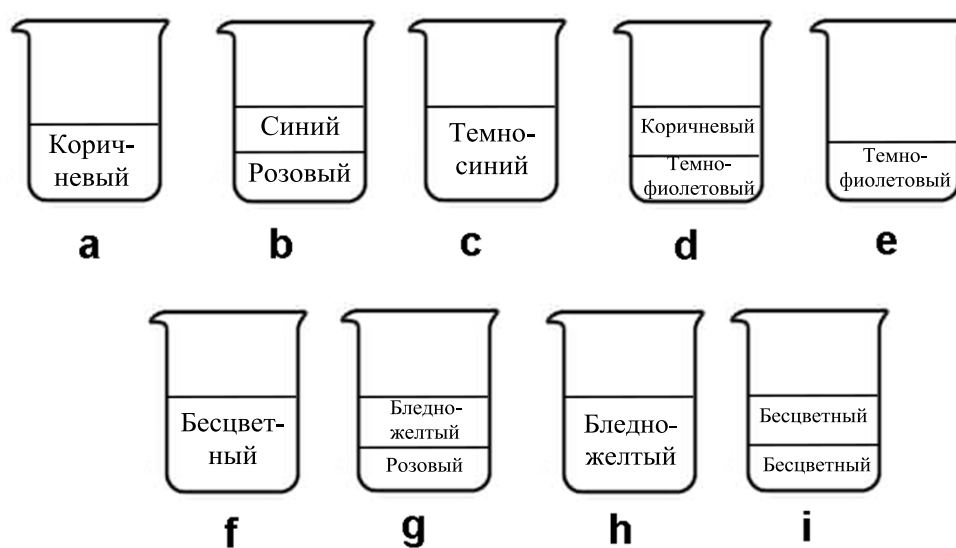
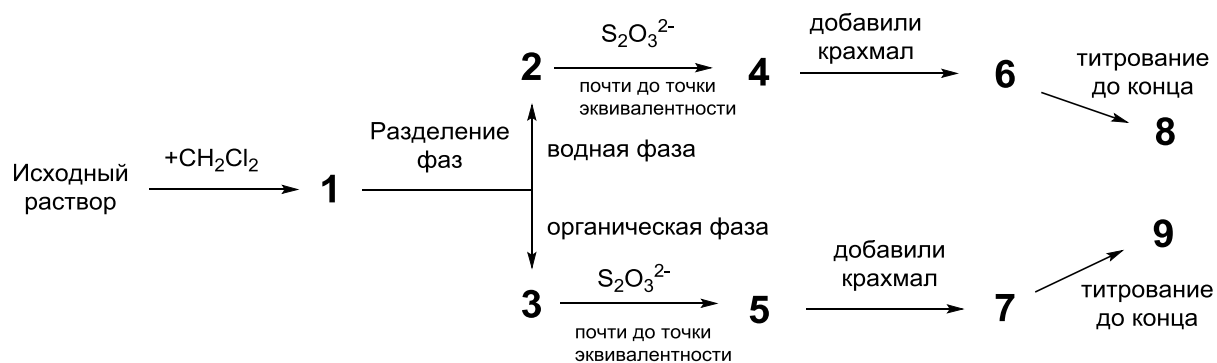
Растворимость иода в воде очень мала, но резко возрастает при добавлении иодид-ионов. При этом образуется трийодид-ион I_3^- :



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

Был проведен следующий эксперимент. Исходный раствор был приготовлен путем растворения кристаллического 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, в 1.000 л которого содержится 14.9080 г пентагидрата тиосульфата натрия.

Весь эксперимент схематически представлен ниже:



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

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

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

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

Расчет

$$m(I_2) = \quad \quad \quad \text{г}$$

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

Расчет

$K =$

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 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 в их молекулах. **Сравните** длины этих линий (d_{trans} и d_{cis}), поставив знак “больше” или “меньше”.

<i>trans-</i>	<i>cis-</i>
Сравнение:	d_{trans} d_{cis}

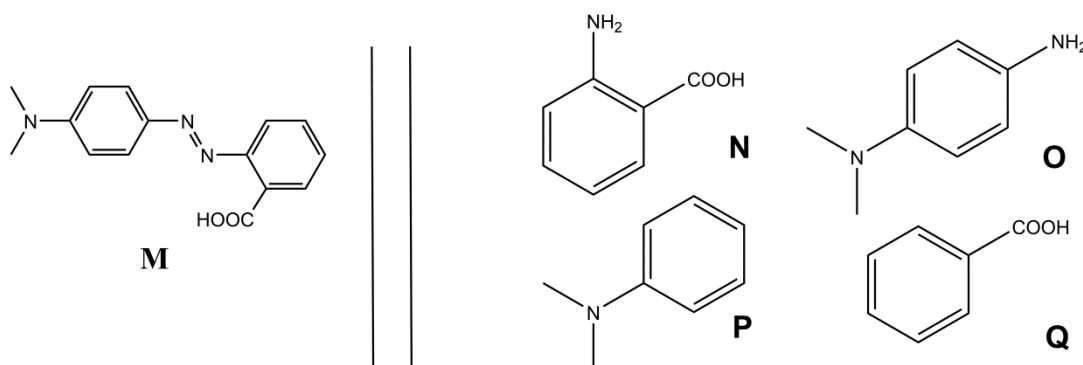


Рис. 1 – Возможные реагенты для синтеза **М**.

2. Соединение **М** может быть синтезировано в две стадии из простых реагентов (рис. 1). Среди предложенных реагентов (от **Н** до **Q**) **выберите** те, которые позволяют получать **М** 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_{trans}**, как показано на рис. 2.

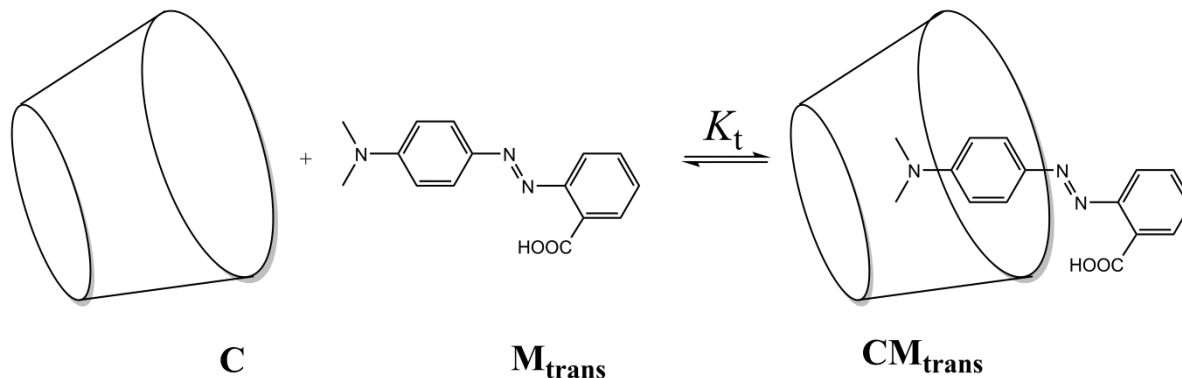


Рис. 2 – Образование комплекса включения **CM_{trans}**.

Был приготовлен ряд растворов путем смешения растворов **C** и **M_{trans}** в разных пропорциях. В полученных растворах начальные концентрации стали равны $[C]_0$ и $[M_{trans}]_0$. Во всех приготовленных растворах $[M_{trans}]_0$ одинаково, а значения $[C]_0$ различные. При фиксированной длине волны измеряли изменение разности в оптической плотности ΔA между поглощением каждого из приготовленных растворов и раствором чистого **M_{trans}**. Обозначим молярные коэффициенты поглощения **CM_{trans}** и **M_{trans}** как $\epsilon_{CM_{trans}}$ и $\epsilon_{M_{trans}}$, соответственно. L - длина оптического пути луча через образец. Поглощением вещества **C** (ϵ_C) можно пренебречь.

3. Покажите, что $\Delta A = \alpha \cdot [CM_{trans}]$ и выразите α через известную константу или известные константы.

Выкладки:

$$\alpha =$$

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

Выкладки:

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

Выкладки:

$$\beta =$$

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

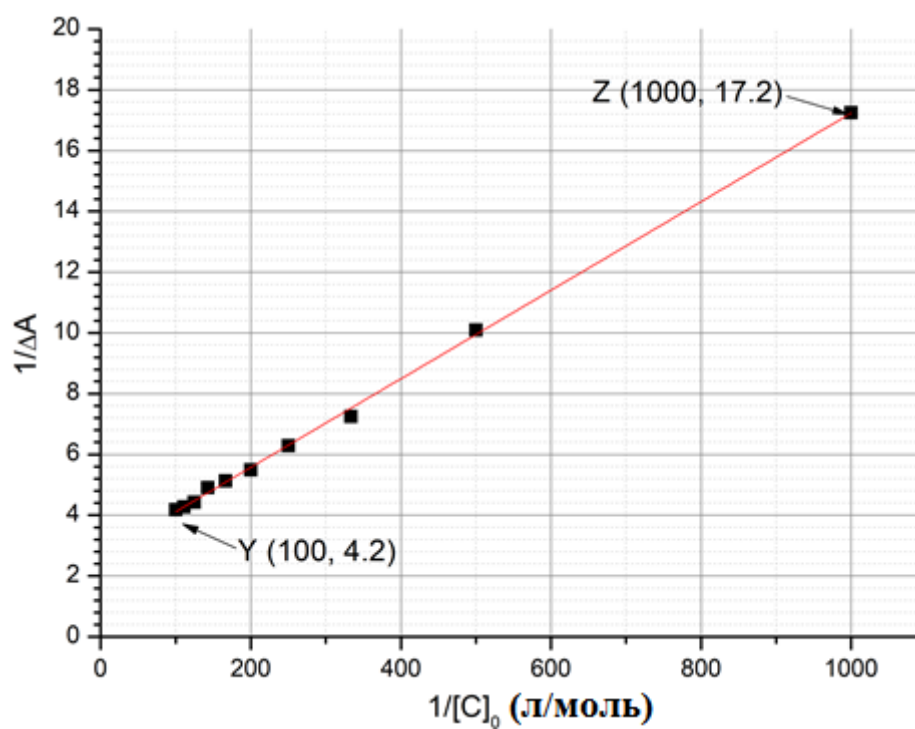


Рис. 3 – Зависимость $1/\Delta A$ от $1/[C]_0$.

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, получая таким образом известное количество M_{cis} ($[M_{cis}]_0$). M_{cis} (свободный или в составе комплекса включения) затем термически изомеризуется в M_{trans} . В отсутствие вещества 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.

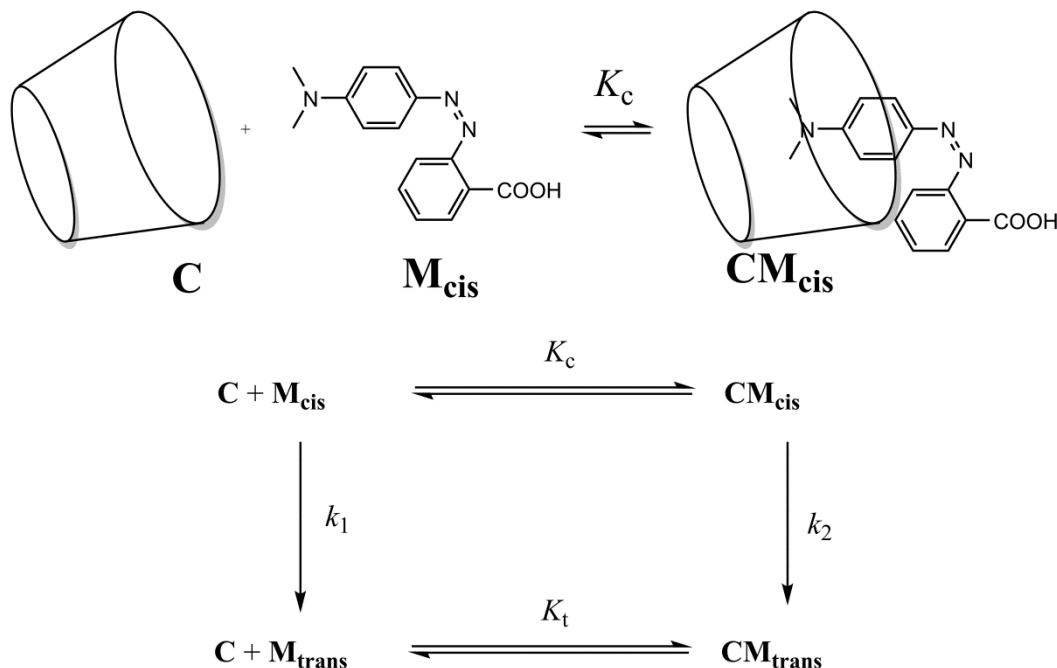


Рис. 4 – Кинетическая схема изомеризации M_{cis} в присутствии вещества C .

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

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

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

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

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

Выкладки:

$$\gamma =$$

$$\delta =$$

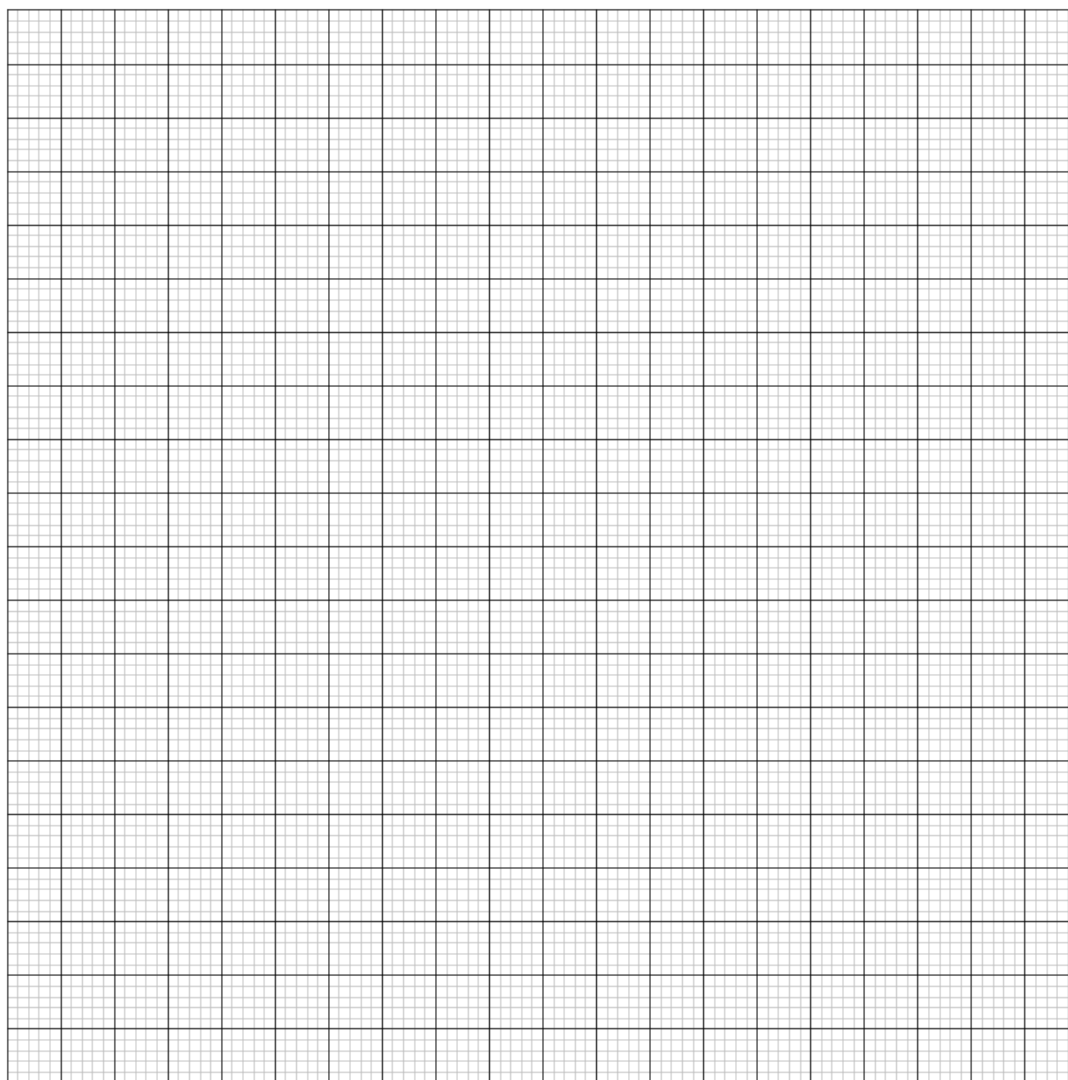
8. **Выберите**, в каком условии или в каких условиях период полупревращения $t_{1/2}$, соответствующий k_{obs} , можно выразить как $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c [\text{C}]_0)$, считая, что $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$. Математически **обоснуйте** свой ответ.

- ☐ Очень медленная изомеризация $\text{M}_{\text{цис}}$ в циклодекстрине
- ☐ Очень медленная изомеризация свободного $\text{M}_{\text{цис}}$
- ☐ $\text{CM}_{\text{цис}}$ является очень стабильным
- ☐ $\text{CM}_{\text{транс}}$ является очень стабильным

Выкладки:

9. Предполагая, что условие(-ия) в пункте 8 выполняется(-ются), **определите** K_c с помощью линейной регрессии, используя приведенные ниже данные. 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:

$$K_c =$$

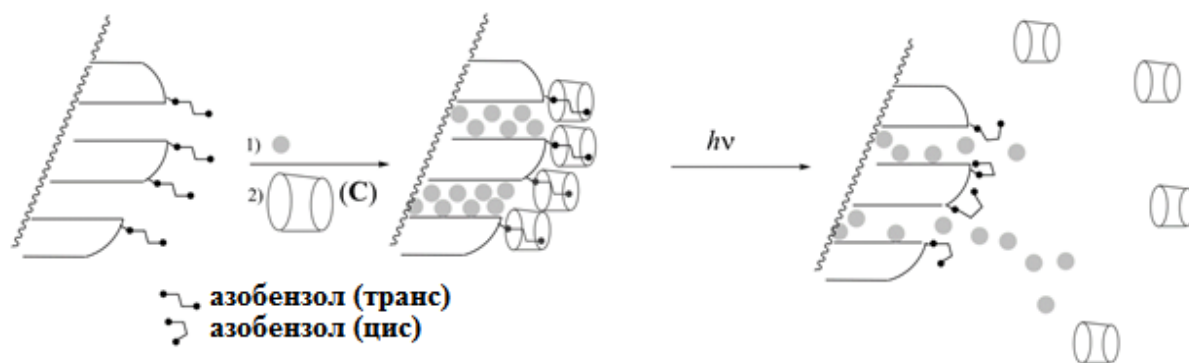
Наномашины

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

Другое соединение азобензола (для которого $K_c \ll K_t$), первоначально находящееся в *транс*-форме, ковалентно привито на диоксид кремния (рис. 5). Поры диоксида кремния заполнены красителем (родамин В, обозначен серыми кружками на рис. 5). При добавлении вещества 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 высвободиться при облучении.

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

Порошок диоксида кремния с привитым комплексом азобензол-циклодекстрин, заполненный красителем, помещают в угол кюветы (рис. 6), чтобы порошок не мог перейти в раствор. Порошок облучают при длине волны λ_1 , чтобы вызвать высвобождение красителя из пор (рис. 5). Чтобы контролировать это высвобождение с помощью спектроскопии поглощения, измеряют поглощение раствора при длине волны λ_2 .

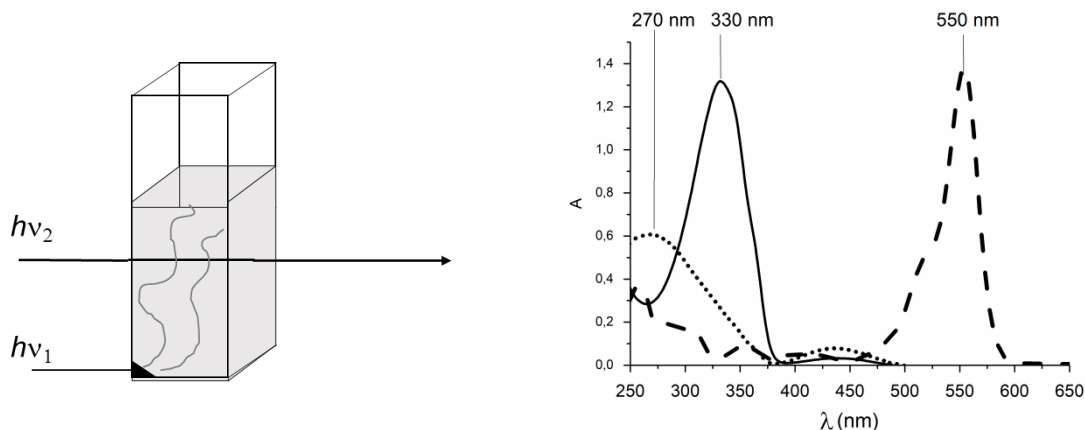


Рис. 6 – Слева: экспериментальная установка, используемая для контроля высвобождения красителя; справа: спектры поглощения транс-азобензола (сплошная линия), цис-азобензола (линия точками) и родамина В (пунктирная линия).

11. **Определите** λ_1 .

$\lambda_1 =$ нм

12. **Определите** λ_2 .

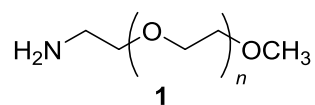
$\lambda_2 =$ нм

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

Задача Т6: Характеризация блок-сополимера

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

Изучение первого блока



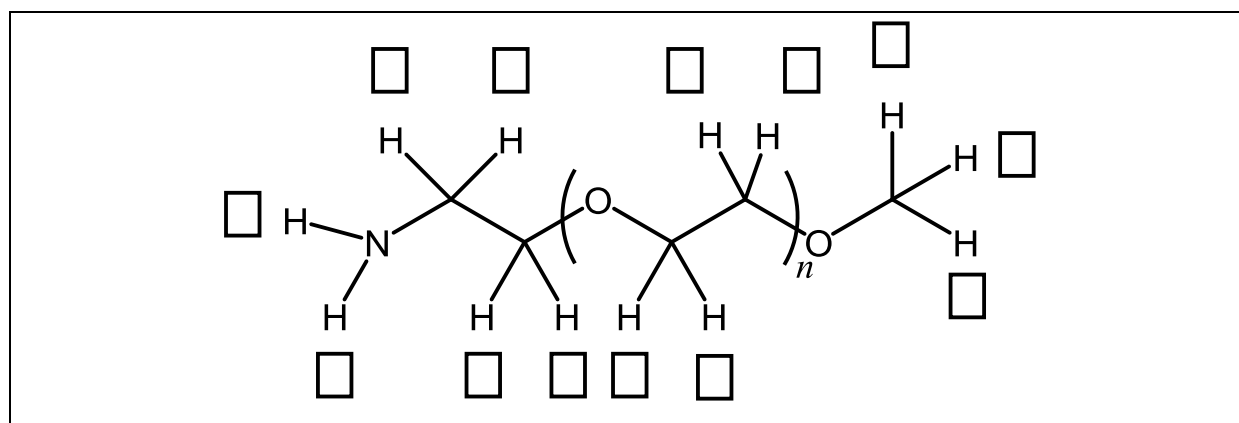
В этой части мы изучим водорастворимый гомополимер **1** (α-метокси-ω-аминополиэтиленгликоль).

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

Индекс	δ (ppm)	Площадь пика
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.



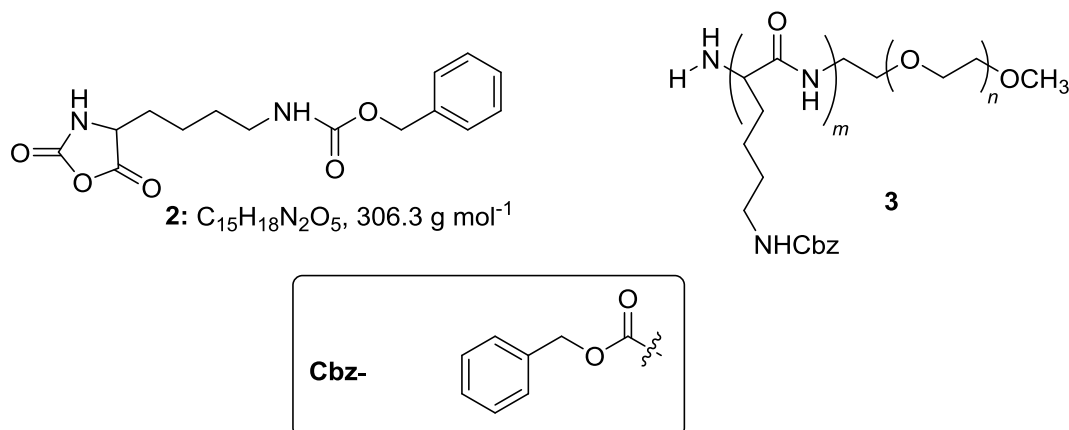
2. **Выразите** среднюю степень полимеризации n как функцию площади пика сигнала OC_2H_4 ($A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$) повторяющегося звена и площади пика сигнала OCH_3 (A_{OCH_3}). **Вычислите** n .

$$n =$$

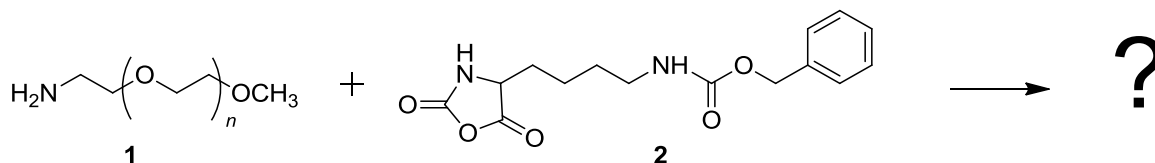
Если Вам не удалось найти n , вы можете использовать значение $n = 100$ во всех последующих пунктах данной задачи.

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**.

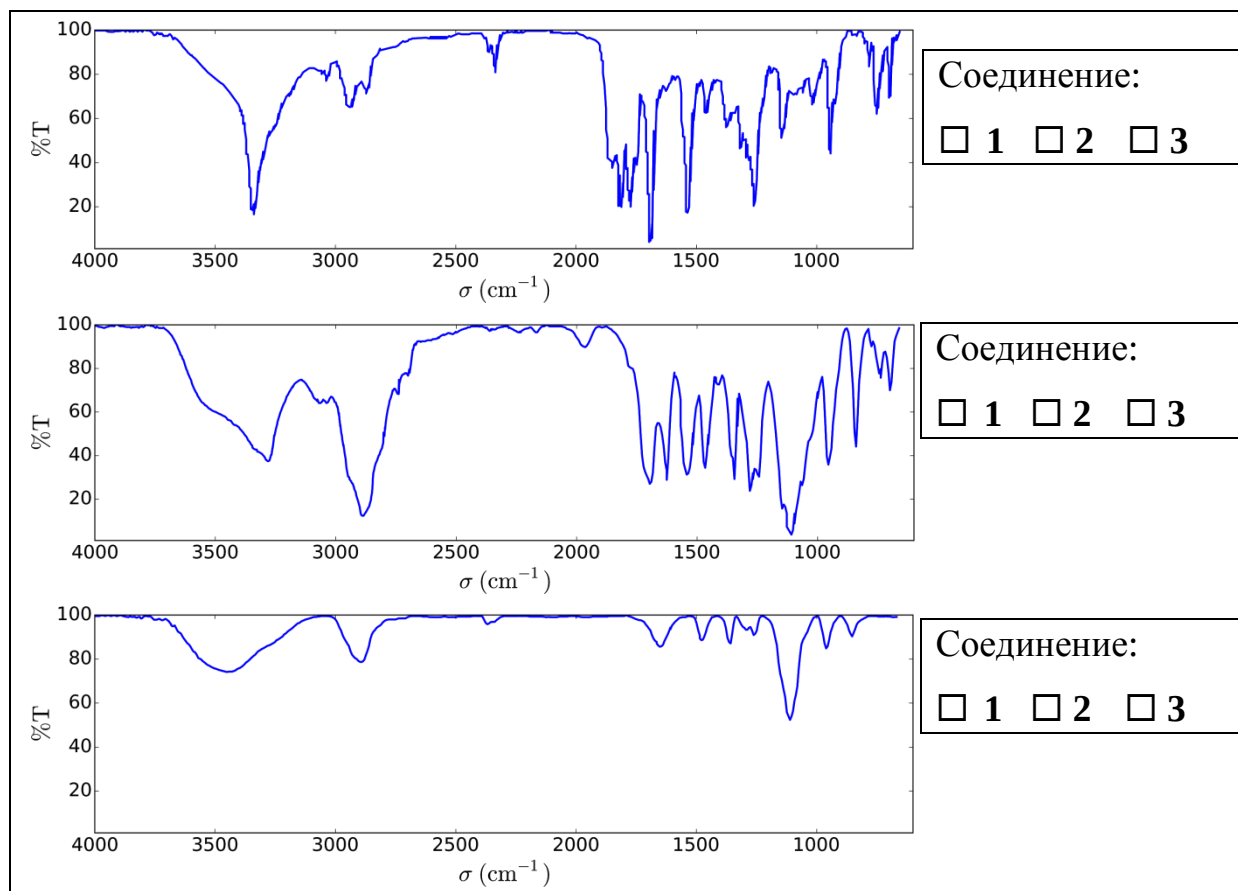


3. **Нарисуйте** структурную формулу интермедиата реакции, который образуется на первой стадии при добавлении **1** к **2**. Учтите, что в ходе второй стадии выделяется газ **G**. **Нарисуйте** структурную формулу газа **G**.



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) им символ(-ы) (α , β ...).

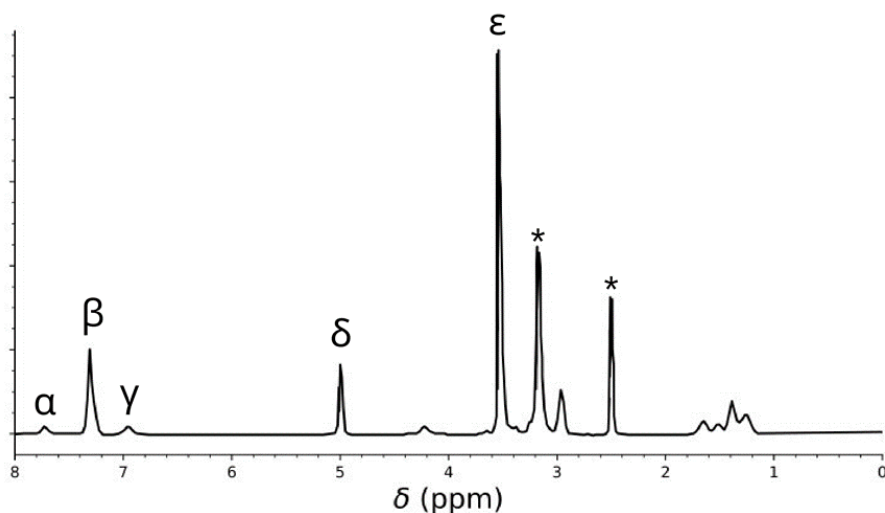
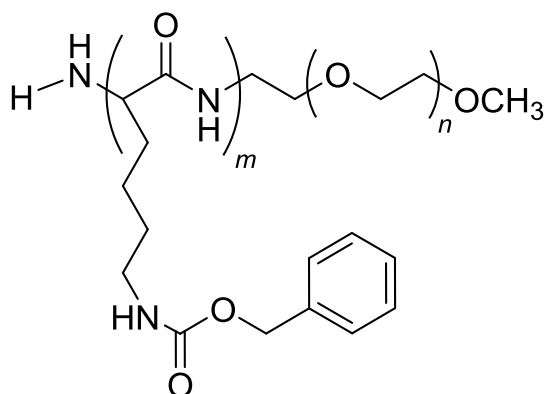


Рис. 1 – сигналы, помеченные *, относятся к растворителю и воде.

Таблица 2

Пик	Площадь
α	22.4
β	119
γ	23.8
δ	47.6
ε	622



$$M_n = \text{кг моль}^{-1}$$

Запишите ответ с двумя цифрами после запятой.

Реакция между **1** и **2**, проведенная при 40 °С, привела к образованию сополимера **3a** через 20 ч, сополимера **3b** через 25 ч и сополимера **3c** через 30 ч. Результаты эксклюзионной хроматографии (size-exclusion chromatography, SEC), приведены на рис. 2.

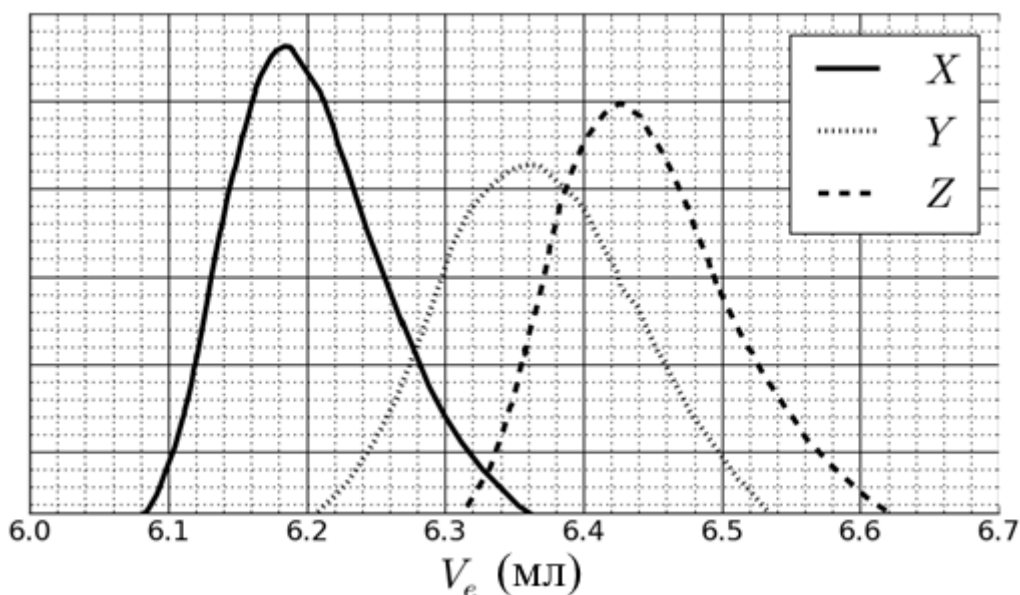


Рис. 2. SEC хроматограмма соединений **3a**, **3b** и **3c** в виде зависимости от объема элюента, V_e .

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

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

С целью калибровки хроматограммы была использована смесь стандартных полимеров с известными молярными массами (3, 30, 130, 700 и 7000 кг моль⁻¹) (рис. 3).

Логарифм молярной массы является линейной функцией объема элюента, V_e .

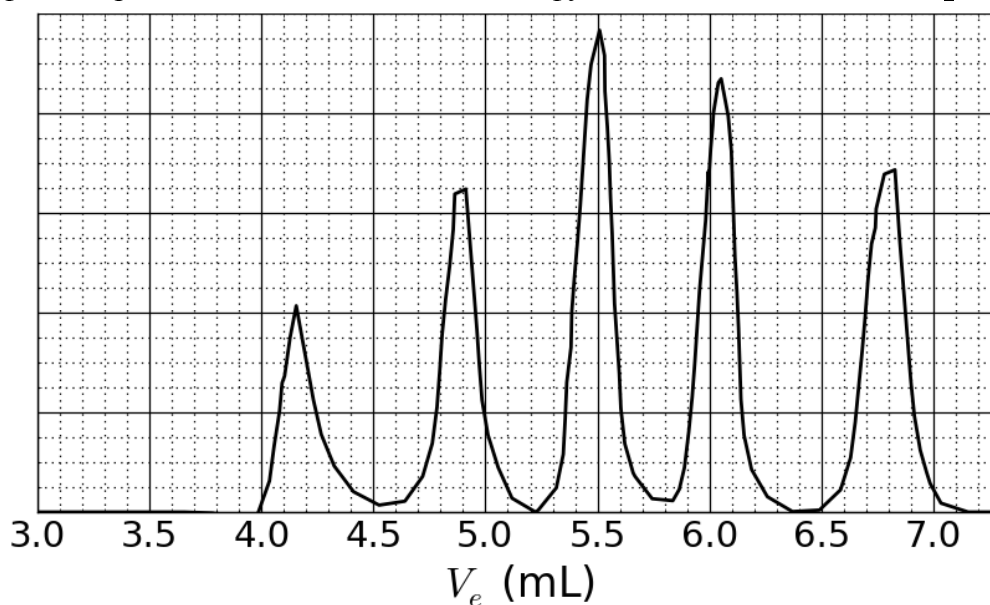
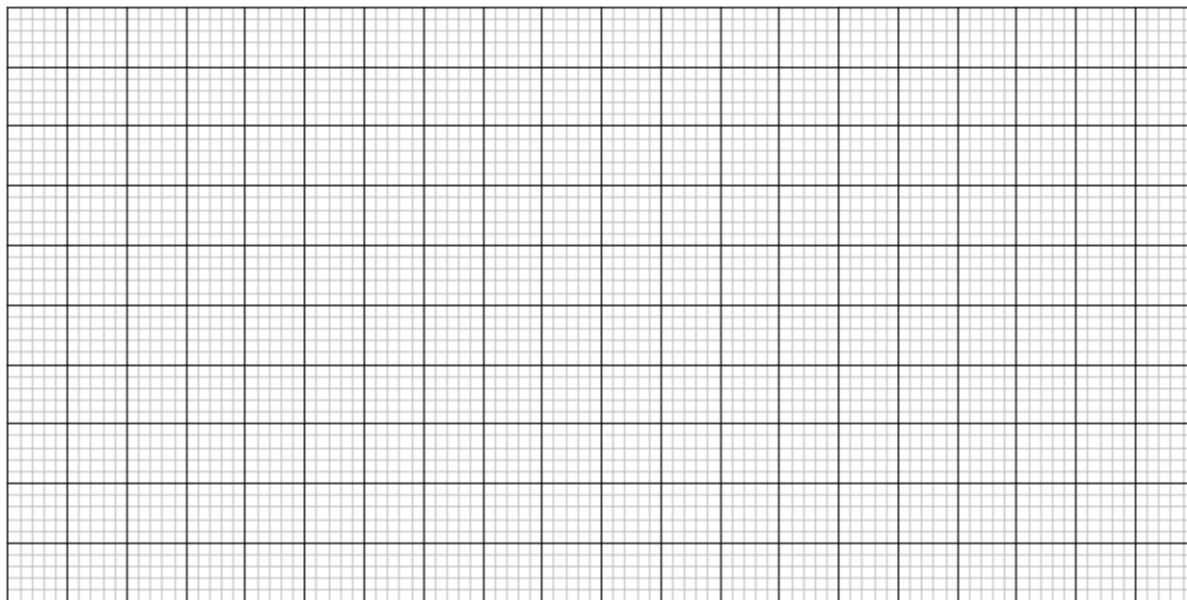


Рис. 3. SEC хроматограмма смеси стандартных полимеров.

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.

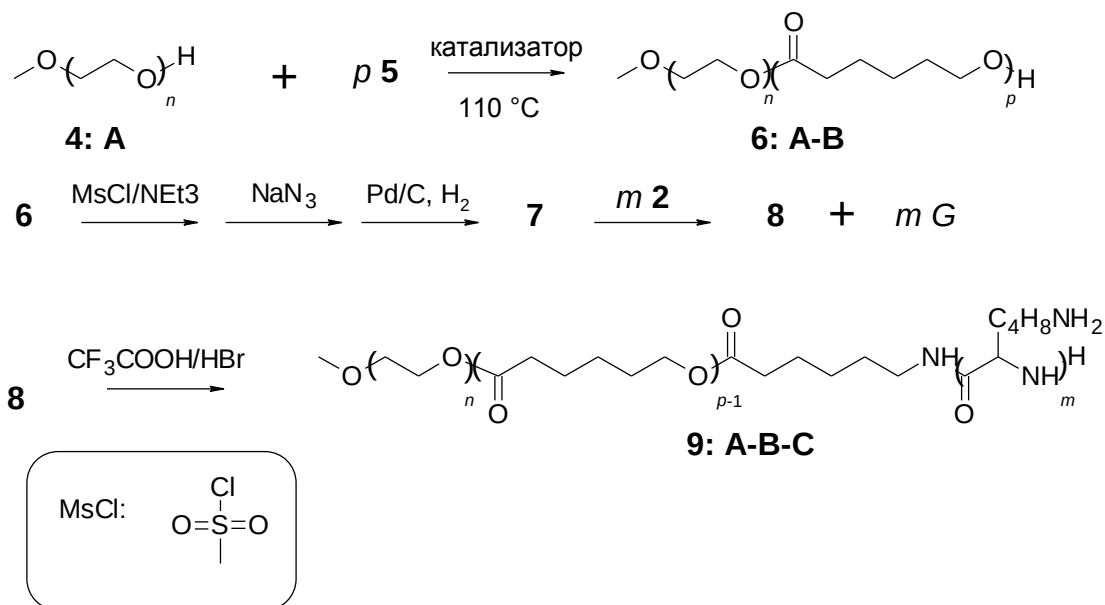
 $V_e =$

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**, если известно, что в ходе реакции «**4: A**» → **6** образуется лишь один продукт, обозначенный «**6: A-B**», а также, что на последней стадии **8** → «**9: A-B-C**» выделяется газ.

5

7

8

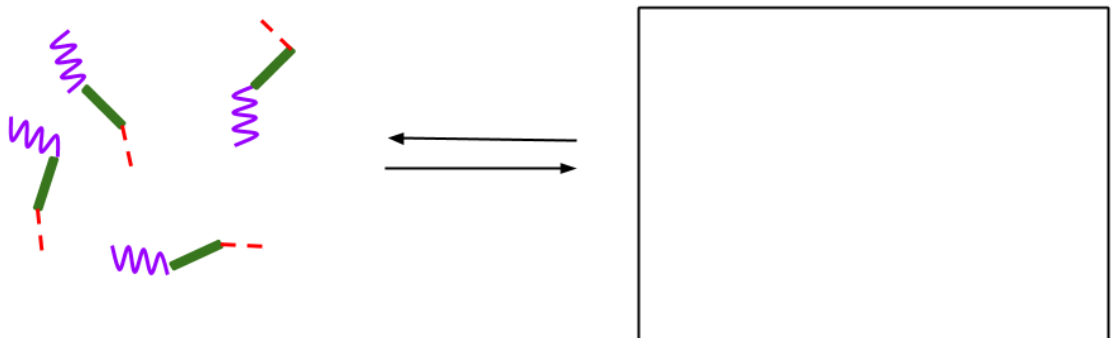
9. Амфифильный блок-сополимер **9: A-B-C** находит применение в медицине, поскольку он способен самопроизвольно собираться в мицеллы в водной среде ($\text{pH} = 7$), что может быть использовано для адресной доставки лекарственных препаратов. Укажите свойство каждого блока сополимера. Учитывая установленные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

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

A 

B 

C 



Задача Т7 6 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 содержащая два сцепленных цикла. В этой системе один макроцикл содержит бидентатный фенантролиновый лиганд, а другой макроцикл содержит два лиганда: фенантролиновый и тридентатный терпиридиновый. Ион меди координируется к одному из лигандов каждого макроцикла. В зависимости от степени окисления меди (+I или +II) получается одна из двух конформаций (Рисунок 1).

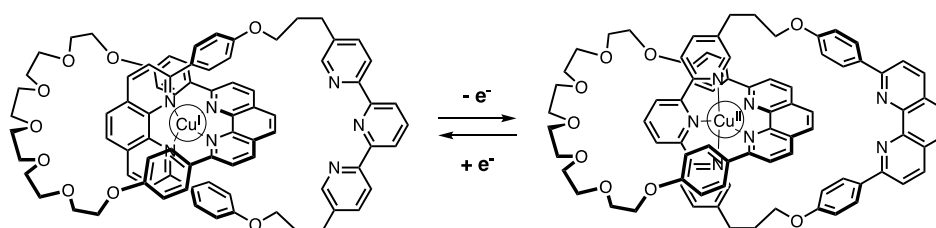
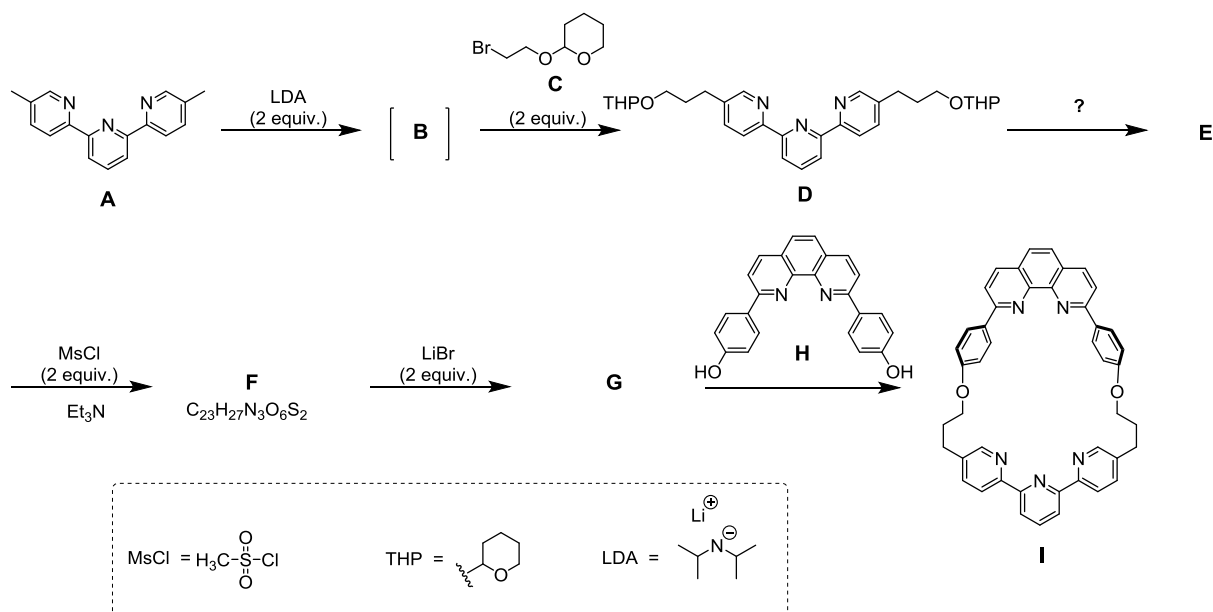


Рисунок. 1 – Мультистабильность циклов в [2]катенане.

Схема синтеза макроцикла приведена ниже:



1. Приведите структуру **B**.

B

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

E

F

G

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

- ☐ 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

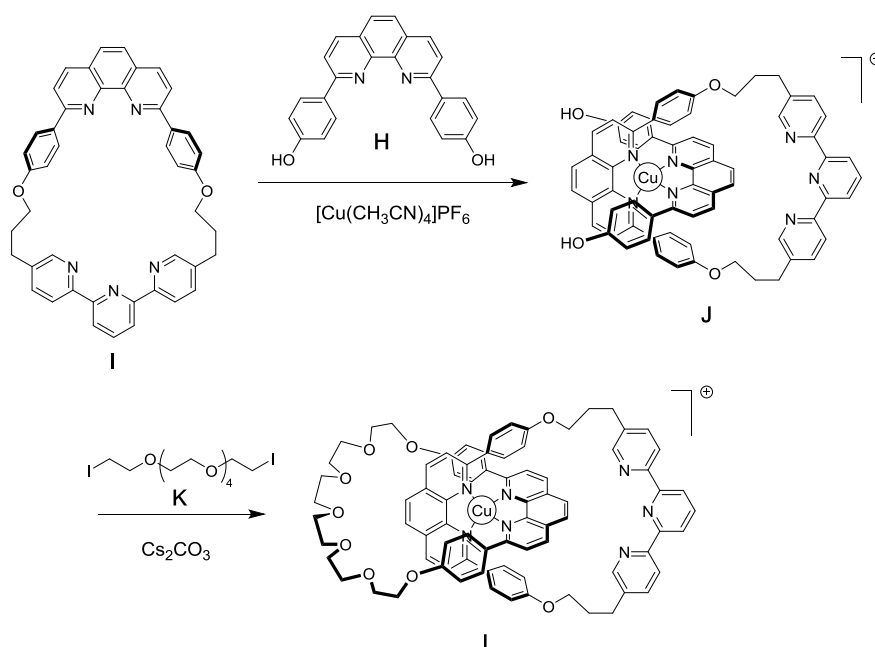
5. Вещество **G** получают взаимодействием **F** и LiBr в ацетоне. Это реакция:

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

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

Переходное состояние:

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



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

Полная электронная конфигурация $Cu(0)$:

Степень окисления меди 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. **Приведите** максимальное значение спина (S) этого комплекса.

Геометрия Cu в **L**:

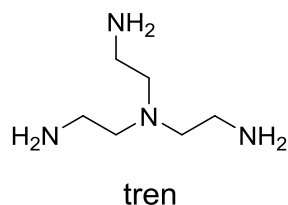
- ☐ Октаэдрическая
☐ Тетраэдрическая
☐ Плоскоквадратная
☐ Тригональная бипирамида

Заполненная электронами диаграмма d орбиталей:

S =

9. Из приведенных ниже соединений, выберите то(те), с помощью которых ионы меди могут быть извлечены 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).

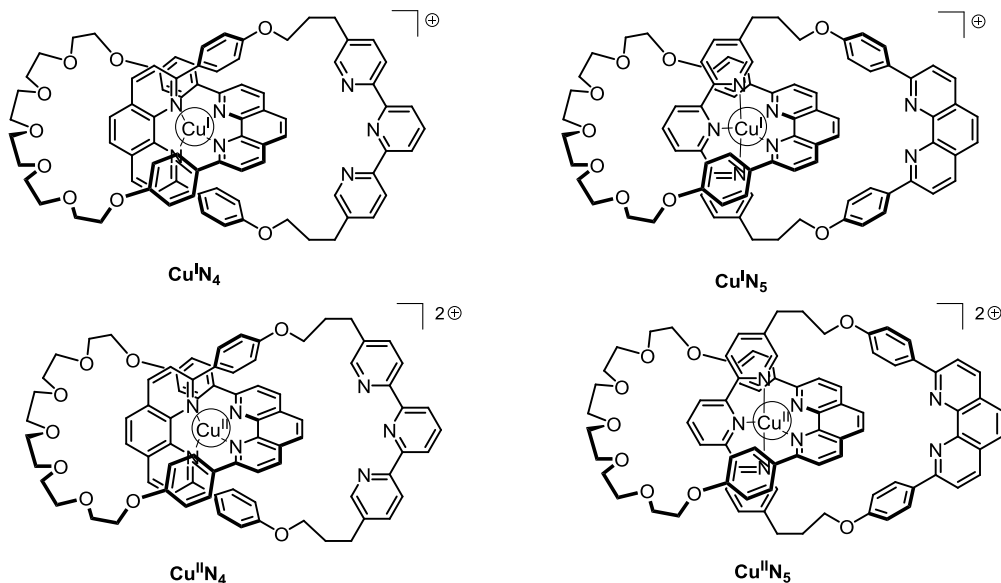


Рисунок 2 – Состояния [2]катенана **L**.

Стабильность комплексов меди(I) 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 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$.

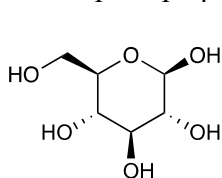
11. **Заполните** «сплошные» прямоугольники обозначением вышеупомянутых комплексов из Рисунка 2. Заполните «пунктирные» прямоугольники условиями электрохимического контроля системы используя следующие обозначения: (вращение); $+e^-$; $-e^-$.

$\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_4$	→	
↑	↓	
	←	

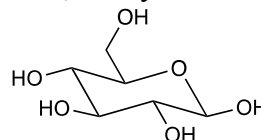
Задача Т8 6 баллов	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Всего
	Очки	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Результат																

Задача Т8: Синтез и идентификация инозитолов

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



проекция Миллза



перспективная формула

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

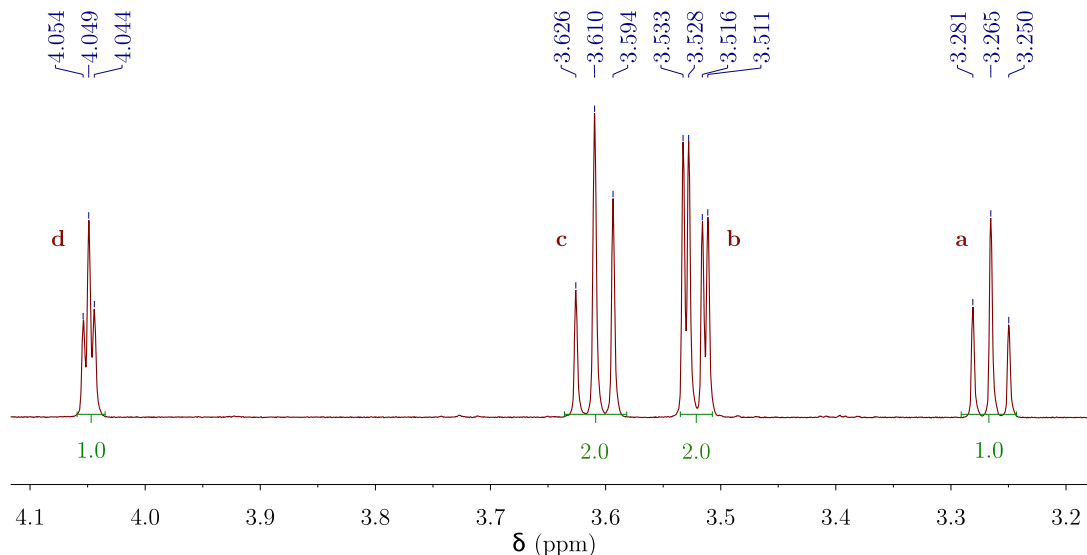
Структура *мио*-инозитола

1. Нарисуйте структурную формулу инозитолов без указания стереохимии.

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

2. Нарисуйте структуры Миллза всех оптически активных стереоизомеров.

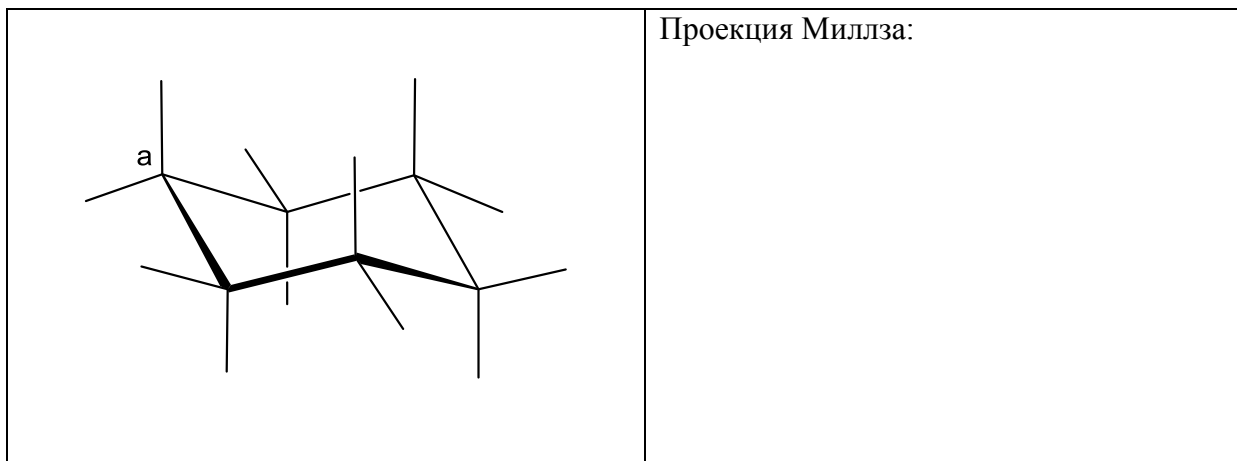
Для *мио*-инозитола устойчивым является только один из конформеров кресельного типа, структура которого была доказана на основании ^1H ЯМР спектроскопии. Спектр был получен при 600 МГц в D_2O . Никакие другие сигналы от этого соединения не наблюдаются в этом спектре. Под каждым сигналом указана его интегральная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



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

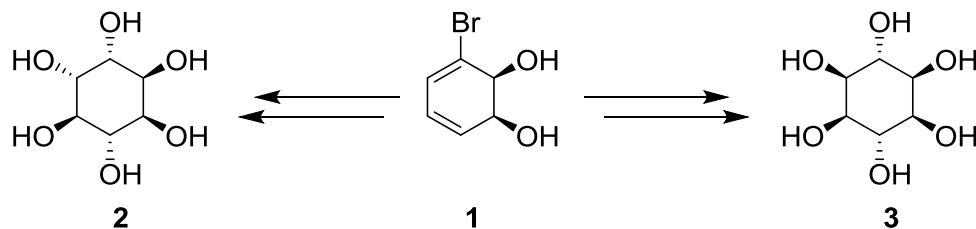
4. На основании количества сигналов и их интегральной интенсивности, **запишите** количество плоскостей симметрии в этом соединении.

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



Синтезы инозитолов

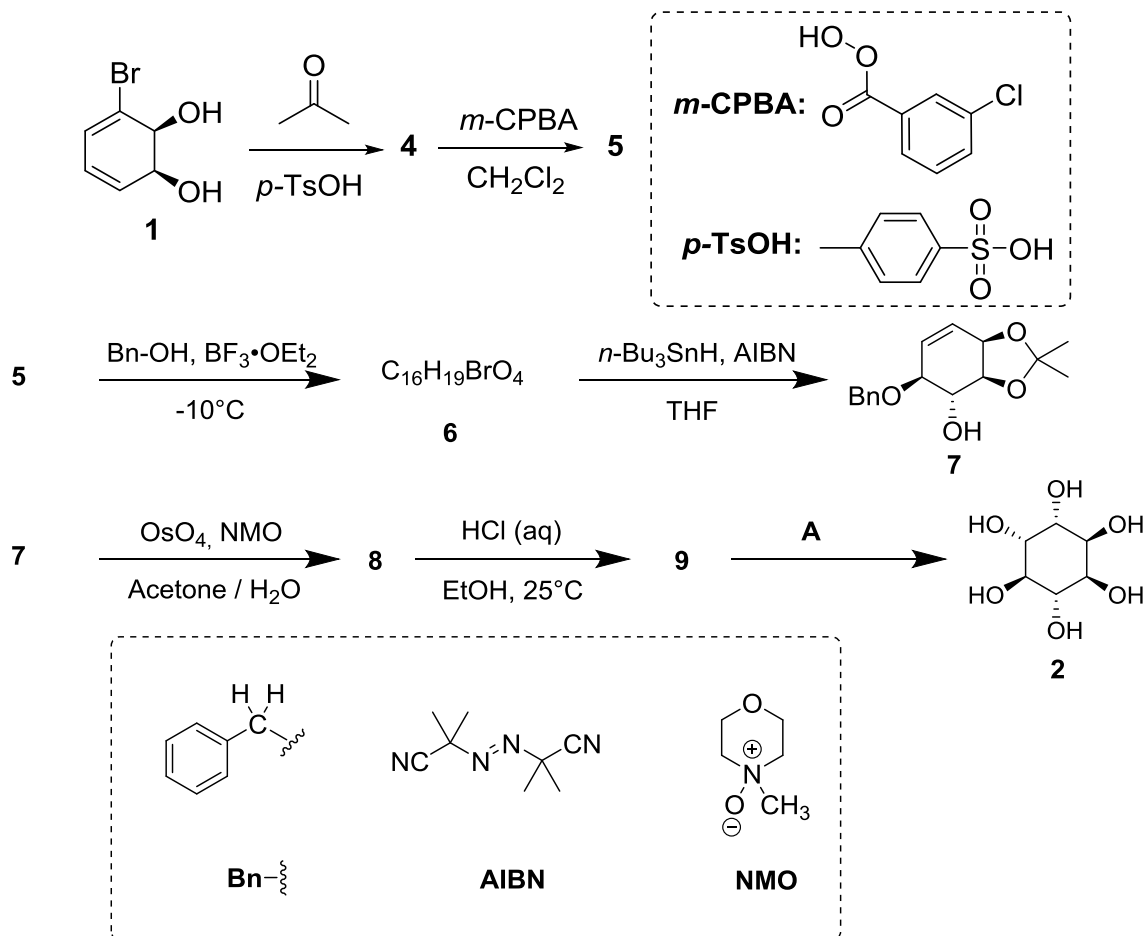
Масштабируемый синтез некоторых инозитолфосфатов является актуальным для ряда медицинских задач. Мы изучим синтез инозитола (**2**) из бромдиола (**1**).



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

- ☐ энантиомеры
☐ эпимеры
☐ диастереомеры
☐ атропоизомеры

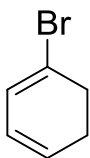
Инозитол **2** может быть получен из соединения **1** в семь стадий:



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

4

8. В реакции получения вещества **5** участвует двойная связь с наибольшей электронной плотностью. **Обведите кружочком** наиболее электронообогатенную двойную связь в 1-бром-1,3-циклогексадиене, который является аналогом соединения **4**. На отдельных структурах **покажите** все электронные эффекты, вызванные атомом 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 также побочный продукт с такой же молекулярной формулой, который обозначается **6'**. **Нарисуйте** структуры веществ **6** и **6'** в проекции Миллза

6

6'

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

8	9
----------	----------

13. **Выберите** правильное условие или правильные условия **A** для получения соединения **2**.

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

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

- ☐ энантиомеры
☐ эпимеры
☐ диастереомеры
☐ атропоизомеры

15. **Выберите**, какая стадия или какие стадии являются стадиями снятия защитных/направляющих групп в схеме синтеза соединения **2** из **1**.

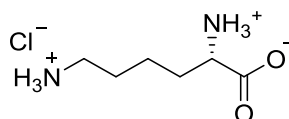
- ☐ 1 → 4
☐ 4 → 5
☐ 5 → 6
☐ 6 → 7
☐ 7 → 8
☐ 8 → 9
☐ 9 → 2

Задача Т9	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Всего
7 баллов	Очки	2	2	4	3	2	17	1	1	2	4	2	2	2	44
	Результат														

Задача Т9: Синтез левобупивакаина

Часть I.

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



гидрохлорид L-лизина

1. **Укажите** конфигурацию стереоцентра в гидрохлориде L-лизина, поясните ваш выбор, указав порядок старшинства заместителей.

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

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

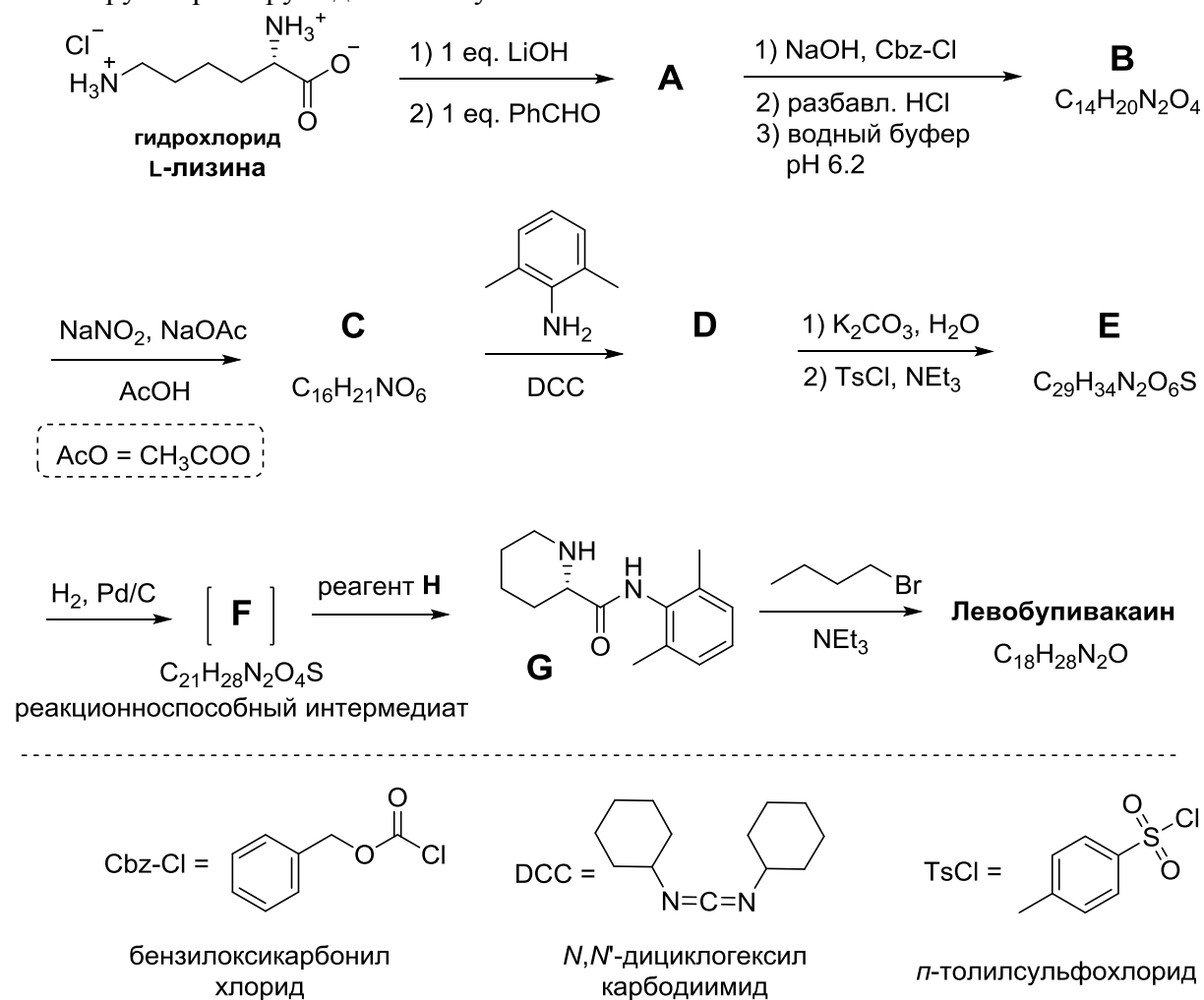
- ☐ Все природные L-аминокислоты левовращающие.
- ☐ Природные L-аминокислоты могут быть как левовращающими, так и правовращающими.
- ☐ Все природные L-аминокислоты имеют S-конфигурацию.
- ☐ Все природные L-аминокислоты имеют R-конфигурацию.

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 бидентатного лиганда и к одному иону Cu^{2+} в водном растворе 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 в отсутствии соли 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 **H**:

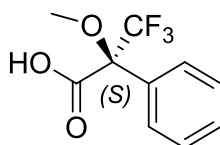
☐ разбавл. HCl	☐ Zn/HCl
☐ K ₂ CO ₃	☐ H ₂ SO ₄
☐ разбавл. KMnO ₄	☐ разбавл. NaOH
☐ SOCl ₂	☐ PCl ₅

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

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 приведена ниже).



(S) кислота Мошера

11. **Нарисуйте** структурную формулу амида с учетом стереохимии, образующегося при взаимодействии α-аминогруппы L-лизина с (S)-изомером кислоты Мошера. Четко укажите стереохимию каждого хирального центра.

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