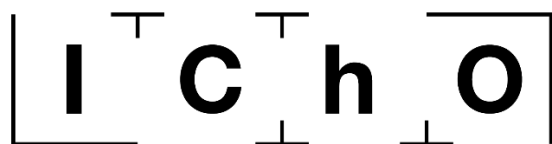


ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР



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

Двигаем науку вместе!

2019-07-26



	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 сопроводит.
- Если вы хотите изменить ответ на вопрос с множественным выбором, закрасьте квадратик полностью, а затем нарисуйте новый пустой квадратик рядом с ним.
- Наблюдатель сделает объявление, когда останется 30 минут до окончания тура.
- Вы должны остановить работу незамедлительно после того, как прозвучит команда «Stop». Если вы не перестанете писать в течение 30 секунд, ваша работа будет аннулирована.
- После того, как вы услышите команду «Stop», положите комплект обратно в конверт и оставайтесь на своем месте. Наблюдатель подойдет, заклеит конверт и заберет его.

УДАЧИ!

Содержание

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

Задача 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:

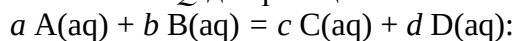
$$G = H - TS$$

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

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

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

Отношение Q для реакции



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

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 :

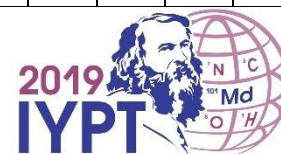
$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

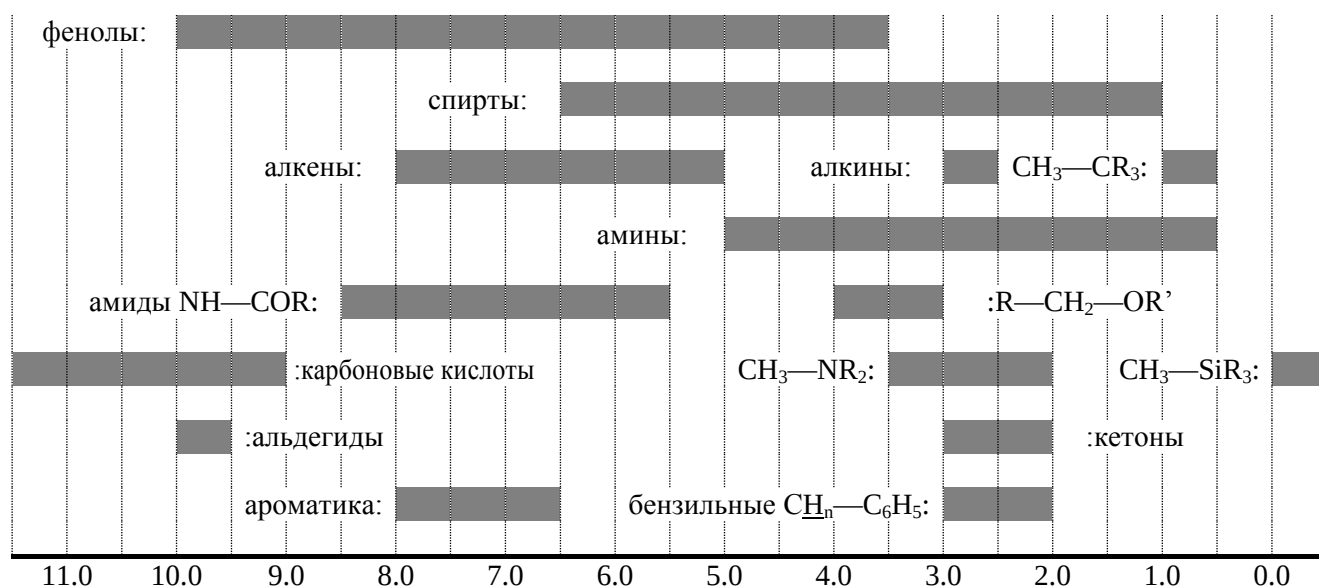
Индекс полидисперсности I_p :

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

Периодическая таблица

1																											18		
1 H 1.008		2																									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)
$\text{R}_2\text{CH}_a\text{H}_b$	4-20
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{H}_b$	2-12 при свободном вращении: 6-8 акс-акс (циклогексан): 8-12 акс-эkv или экв-эkv (циклогексан): 2-5
$\text{R}_2\text{H}_a\text{C—CR}_2\text{—CR}_2\text{H}_b$	при свободном вращении: < 0.1 Во всех других случаях (жесткая структура): 1-8
$\text{RH}_a\text{C=CRH}_b$	<i>цис</i> : 7-12 <i>транс</i> : 12-18
$\text{R}_2\text{C=CH}_a\text{H}_b$	0.5-3
$\text{H}_a(\text{CO})\text{—CR}_2\text{H}_b$	1-3
$\text{RH}_a\text{C=CR—CR}_2\text{H}_b$	0.5-2.5

эkv = экваториальный, акс = аксиальный

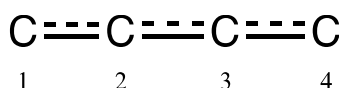
Таблица ИК спектроскопии

Тип колебаний	σ (см ⁻¹)	Интенсивность
спирт O—H (валентные)	3600-3200	сильная
карбоновая кислота O—H (валентные)	3600-2500	сильная
N—H (валентные)	3500-3350	сильная
$\equiv$ C—H (валентные)	3300	сильная
=C—H (валентные)	3100-3000	слабая
C—H (валентные)	2950-2840	слабая
—(CO)—H (валентные)	2900-2800	слабая
C $\equiv$ N (валентные)	2250	сильная
C $\equiv$ C (валентные)	2260-2100	разная
альдегид C=O (валентные)	1740-1720	сильная
ангидрид C=O (валентные)	1840-1800; 1780-1740	слабая; сильная
сложный эфир C=O (валентные)	1750-1720	сильная
кетон C=O (валентные)	1745-1715	сильная
амид C=O (валентные)	1700-1500	сильная
алкен C=C (валентные)	1680-1600	слабая
ароматичные C=C (валентные)	1600-1400	слабая
CH ₂ (деформационные)	1480-1440	средняя
CH ₃ (деформационные)	1465-1440; 1390-1365	средняя
C—O—C (валентные)	1250-1050	сильная
C—OH (валентные)	1200-1020	сильная
NO ₂ (валентные)	1600-1500; 1400-1300	сильная

Задача 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												

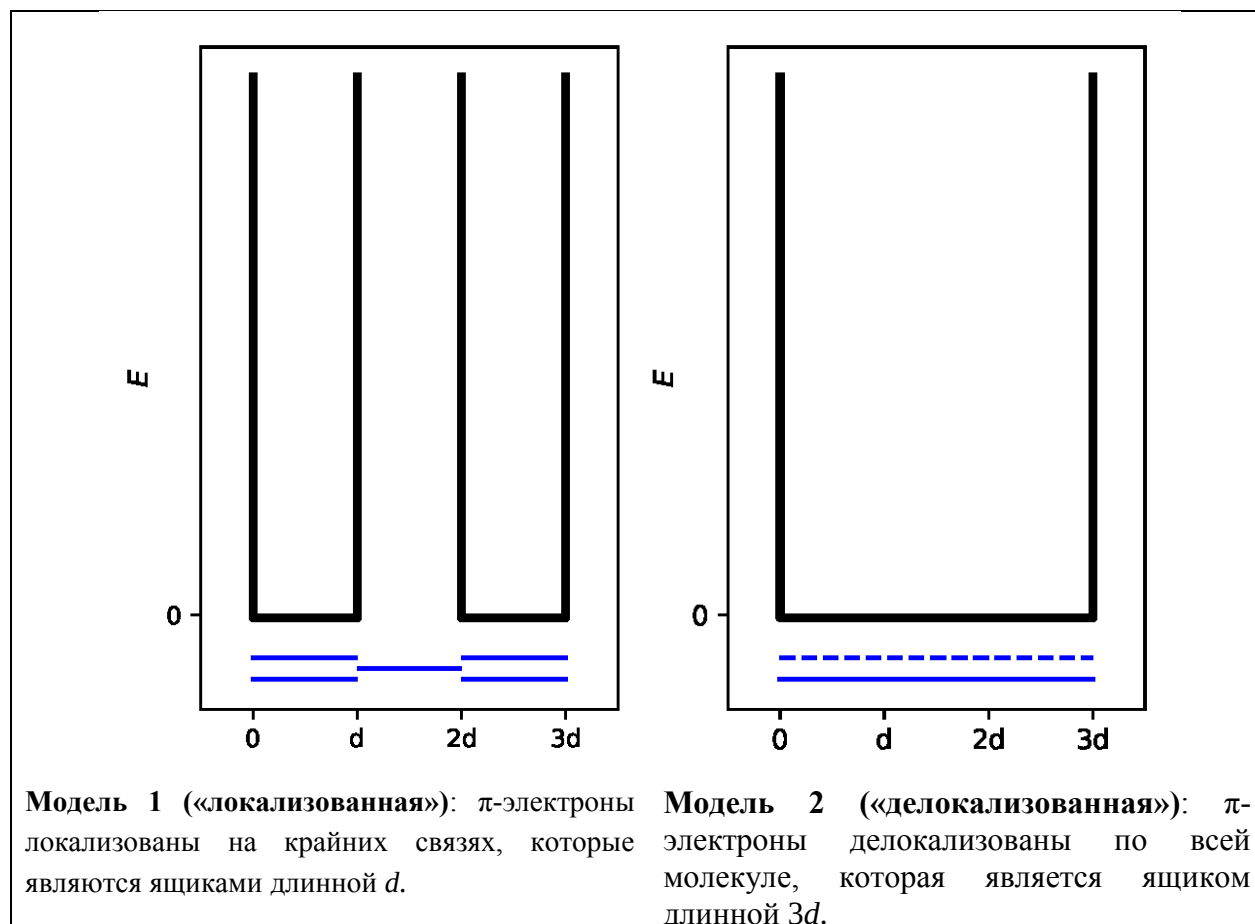
Задача Т1: Потенциальный ящик и бутадиен

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.

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 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 .

$$E(2) =$$

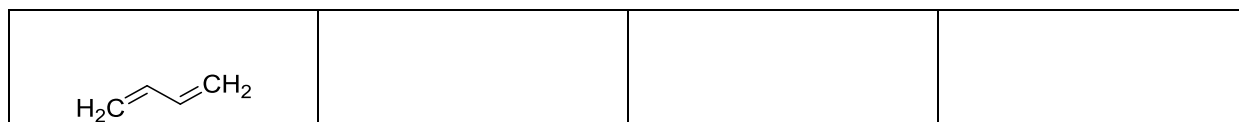
Энергия сопряжения равна полной энергии реальной π -системы минус полная энергия π -систем нескольких молекул этилена, содержащих в сумме такое же количество π -электронов.

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 $7L/8$.

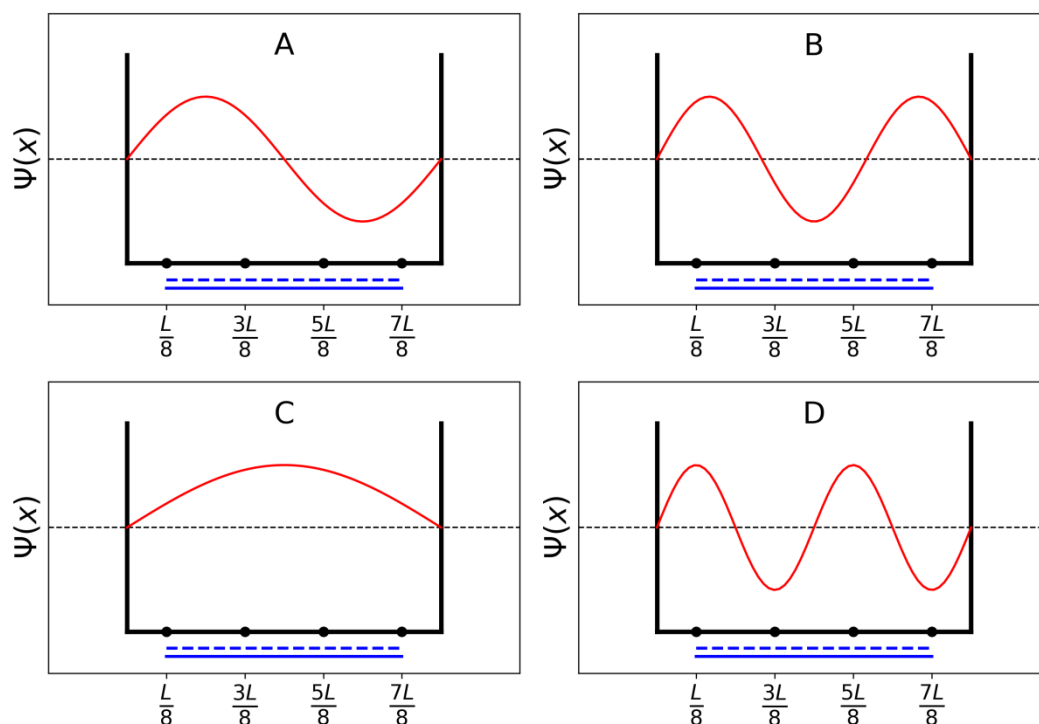
Для уровня n волновая функция π -электрона имеет вид:

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

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 .

$$\psi_1(0) =$$

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

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

$$\psi_2(0) =$$

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

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

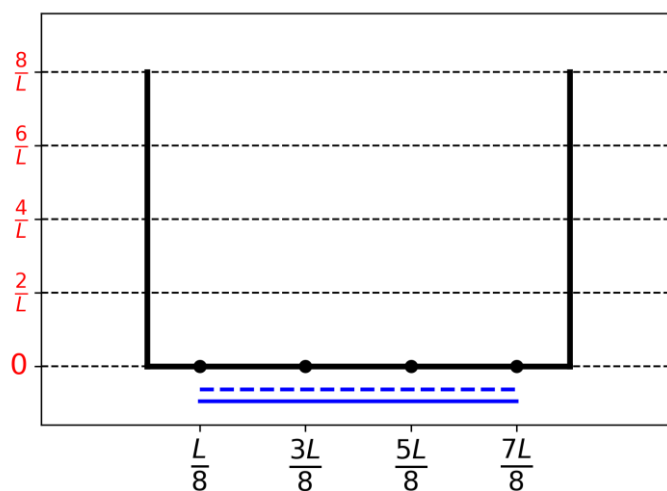
9. В рамках модели 3, **приведите** значения π -электронной плотности в точках 0, $L/4$ и $L/2$.

$$\rho(0) =$$

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

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

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

Задача Т2: Получение водорода разложением воды

Данные:

Вещество	H ₂ (г)	H 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.

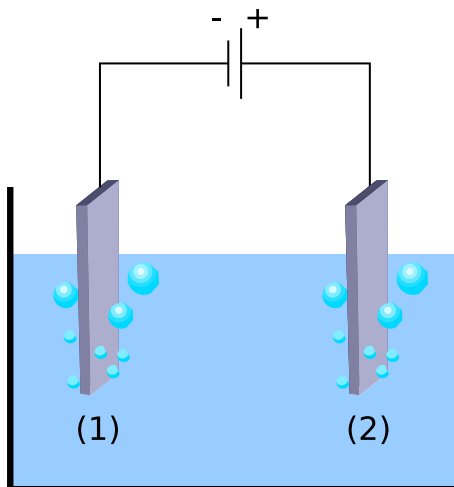


Рис. 1 – Электрохимическая ячейка для разложения воды

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.

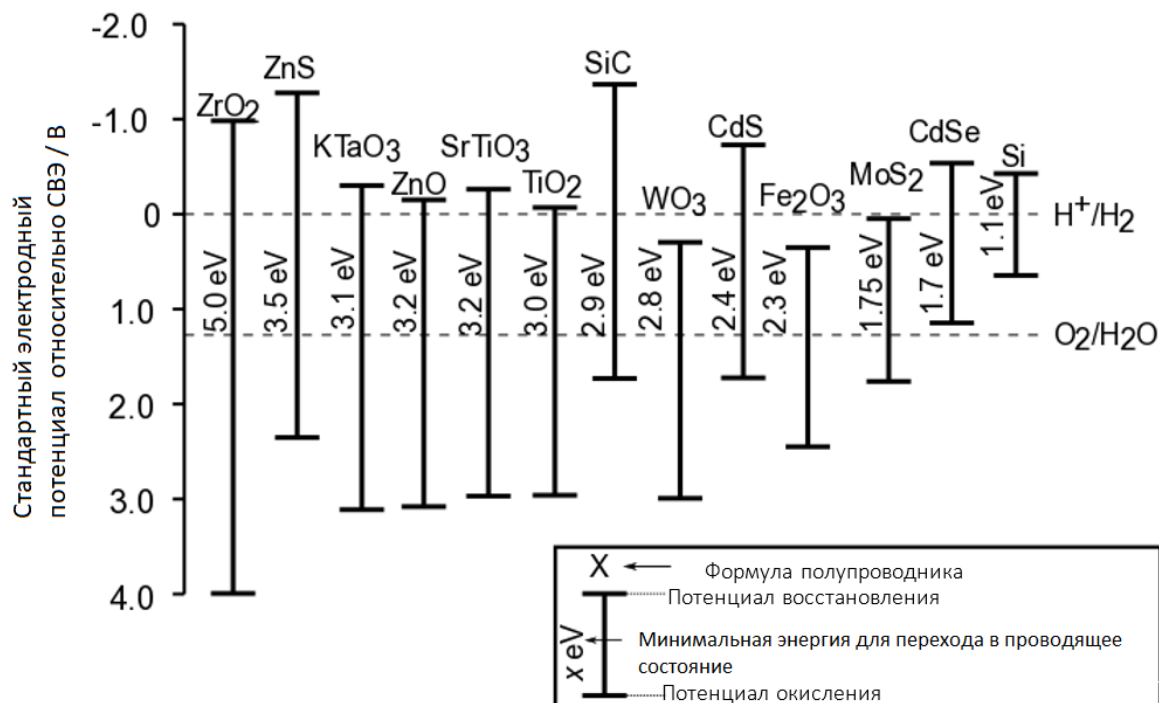


Рис. 2 – Условия перехода в проводящее состояние и электродные потенциалы различных полупроводников. Пунктирными линиями обозначены потенциалы окисления и восстановления воды. СВЭ = Стандартный водородный электрод. (eV=эВ)

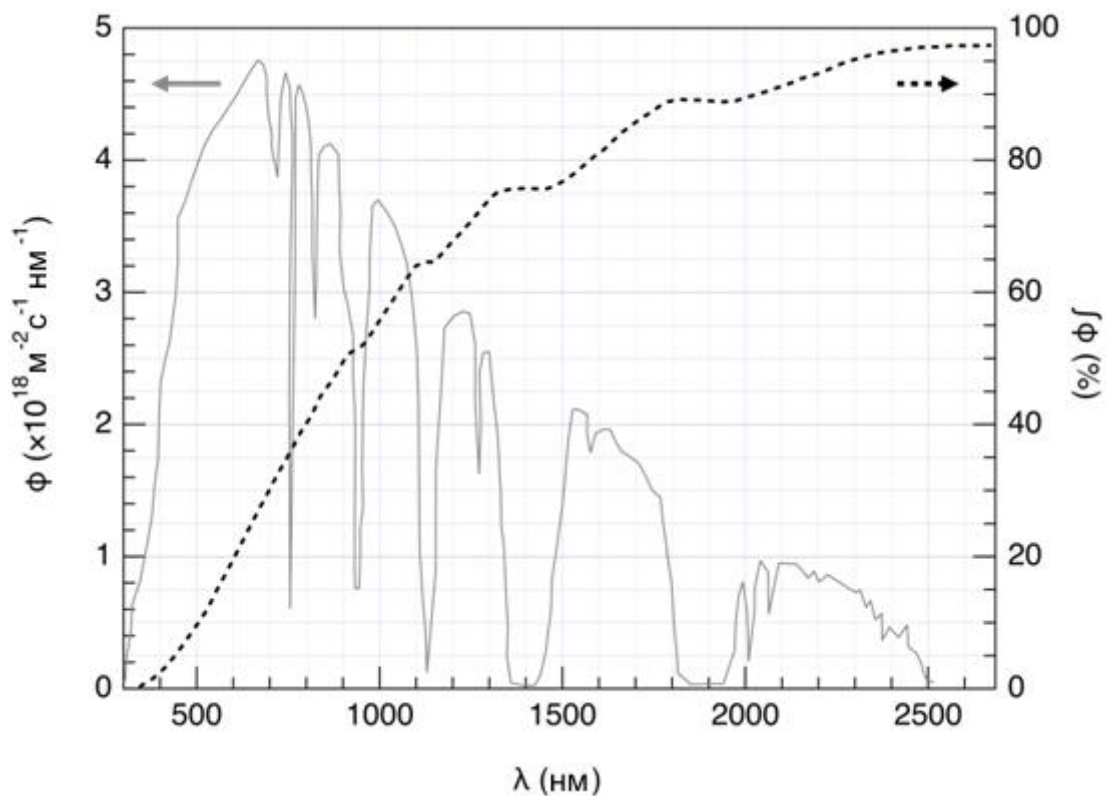


Рис. 3 – Левая ось: Спектральное распределение (зависимость от длины волны) потока солнечного излучения Φ . Поток – это число фотонов на единицу площади, попадающих на полупроводник в единицу времени. Правая ось и пунктирная линия: интегральный поток (т.е. доля потока всех фотонов с длиной волны меньшей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

$C_{\text{Cl}} =$ 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 **C** и **D**, а также **запишите** уравнение реакции между **B** и **C**.

Расчеты

C:

D:

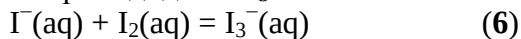
Реакция между **B** и **C**:

В 1811 году, работая с золой водорослей, Куртуа заметил, что медные сосуды изнашиваются быстрее, чем обычно. Когда он изучал это явление, его кошка вошла в лабораторию и пролила раствор концентрированной серной кислоты на сухую залу водорослей. При этом немедленно выделились фиолетовые пары (реакция 1, в ней серная кислота является окислителем). Так был открыт 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

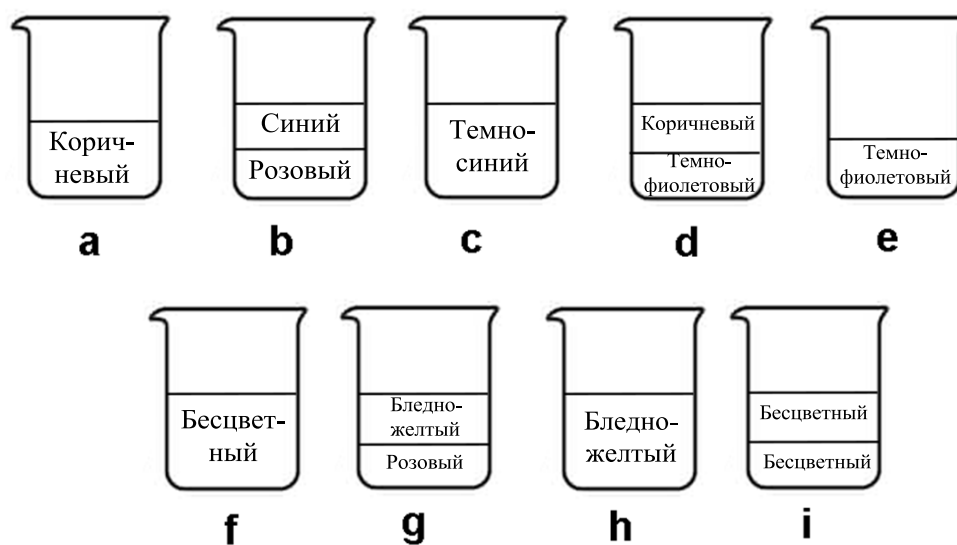
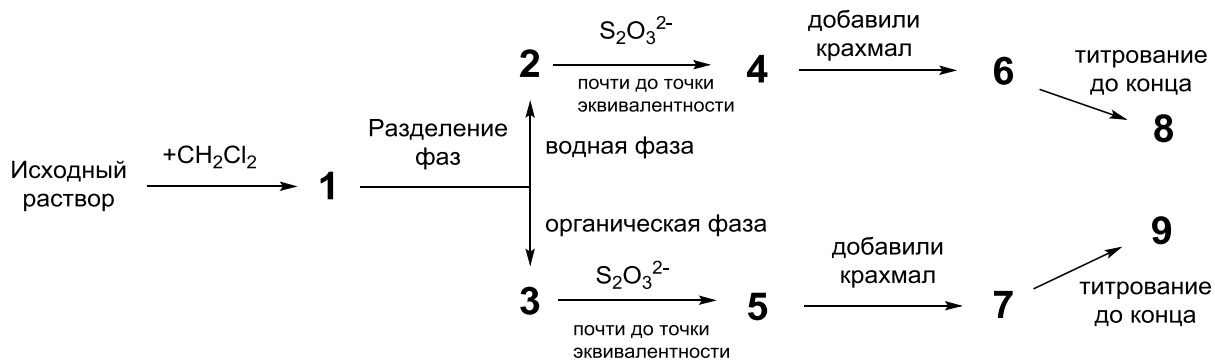
Растворимость иода в воде очень мала, но резко возрастает при добавлении иодид-ионов. При этом образуется трийодид-ион I_3^- :



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}

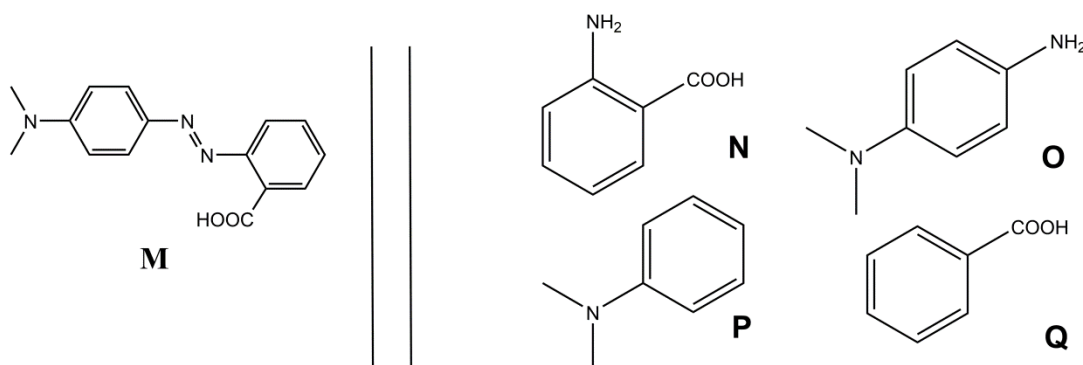


Рис. 1 – Возможные реагенты для синтеза **М**.

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.

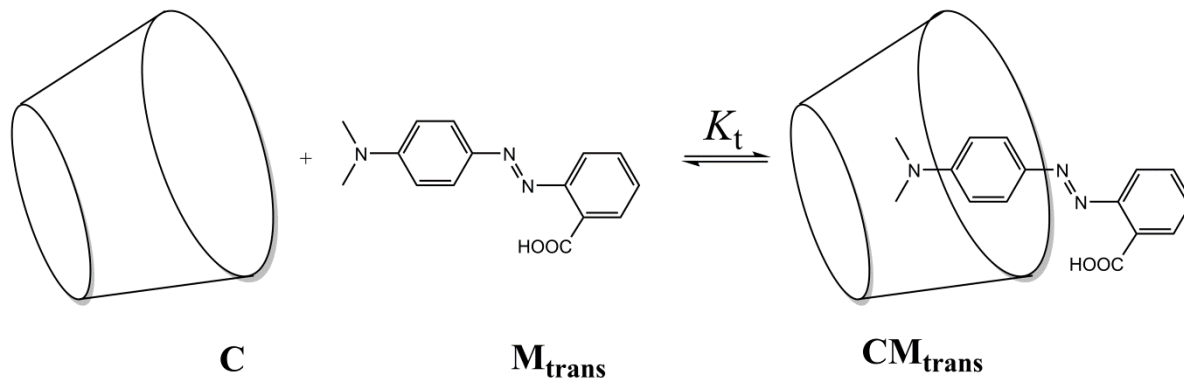


Рис. 2 – Образование комплекса включения **CM_{trans}**.

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).

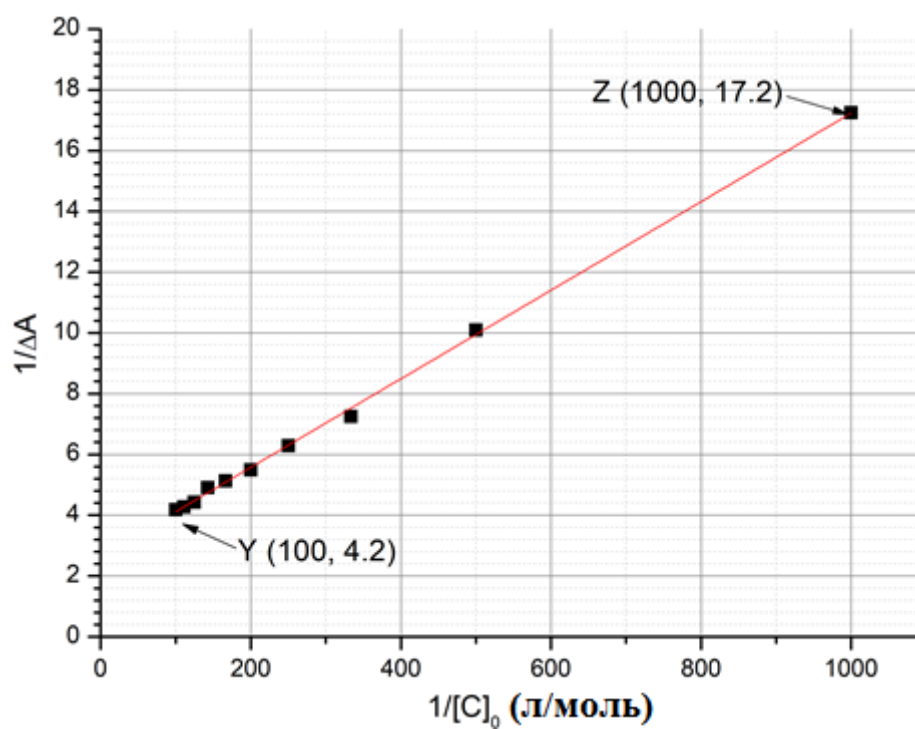


Рис. 3 – Зависимость $1/\Delta A$ от $1/[C]_0$.

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.

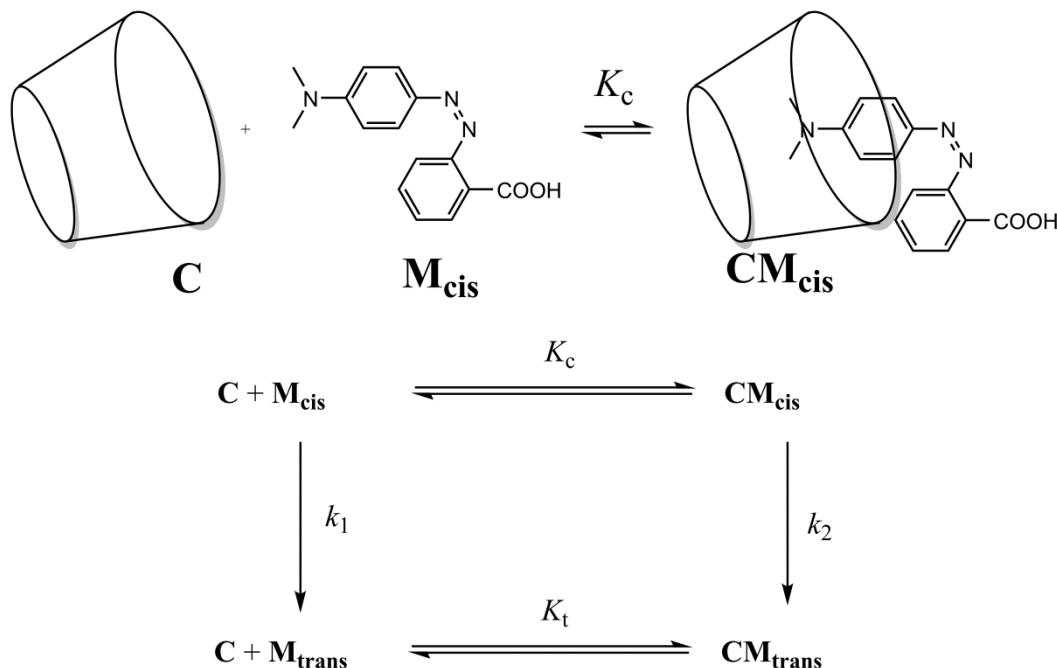


Рис. 4 – Кинетическая схема изомеризации M_{cis} в присутствии вещества C .

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:

$$\gamma =$$

$$\delta =$$

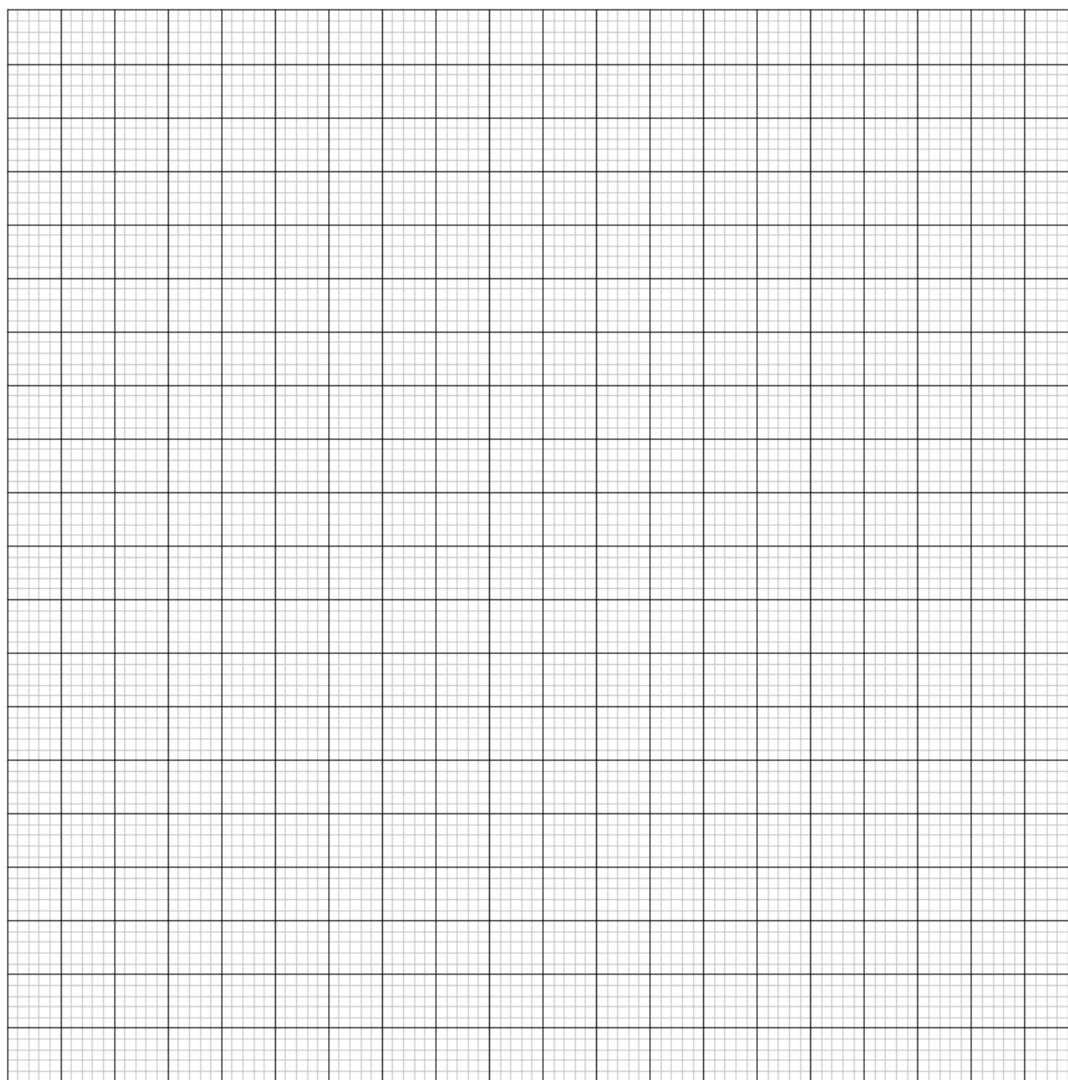
8. **Выберите**, в каком условии или в каких условиях период полупревращения $t_{1/2}$, соответствующий k_{obs} , можно выразить как $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\gamma} (1 + K_c[\text{C}]_0)$, считая, что $[\text{C}]_0 \gg [\text{M}_{\text{cis}}]_0$. Математически **обоснуйте** свой ответ.

- ☐ 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

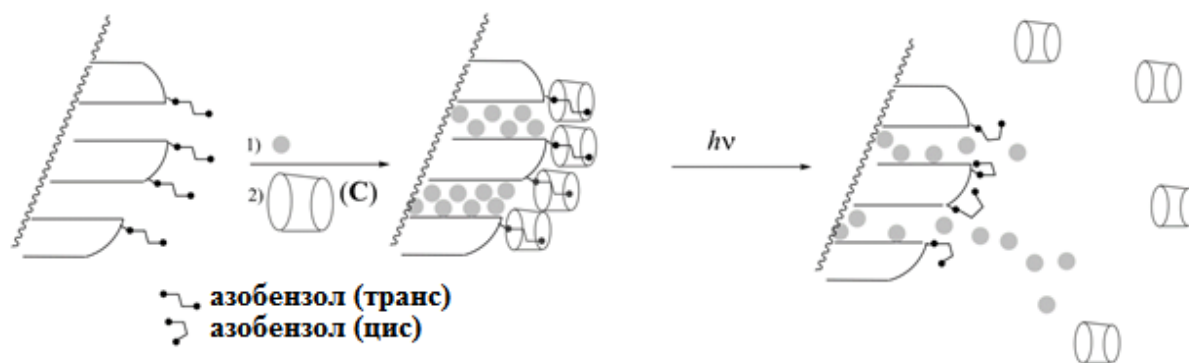


Рис. 5 – Разрушение комплекса включения азобензол-циклодекстрин, вызванное фотоизомеризацией, для доставки красителя (показано в виде серых кружочков).

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 высвобождаться при облучении.

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

Порошок диоксида кремния с привитым комплексом азобензол-циклодекстрин, заполненный красителем, помещают в угол кюветы (рис. 6), чтобы порошок не мог перейти в раствор. Порошок облучают при длине волны 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 .

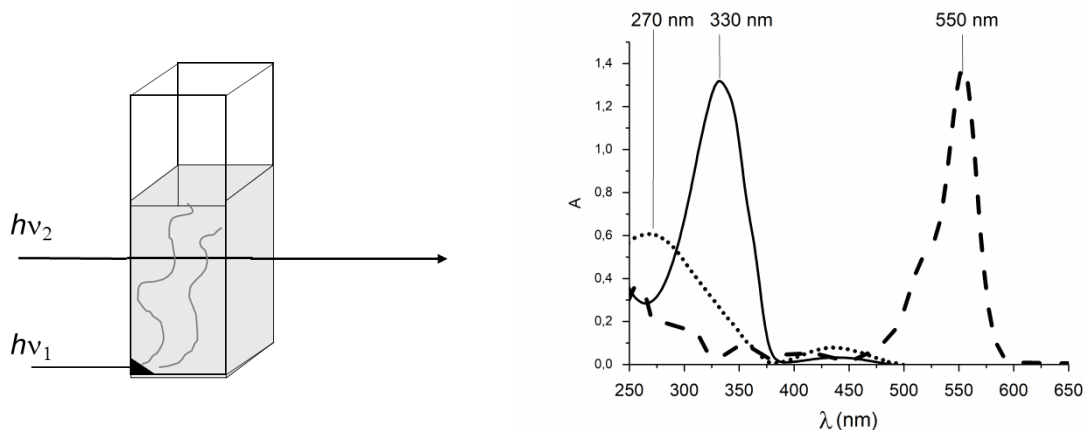


Рис. 6 – Слева: экспериментальная установка, используемая для контроля высвобождения красителя; справа: спектры поглощения транс-азобензола (сплошная линия), цис-азобензола (линия точками) и родамина В (пунктирная линия).

11. **Определите** λ_1 .

$\lambda_1 =$ нм

12. **Определите** λ_2 .

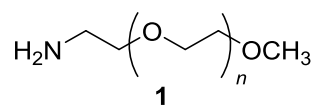
$\lambda_2 =$ нм

Задача Т6	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	Всего
8 баллов	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



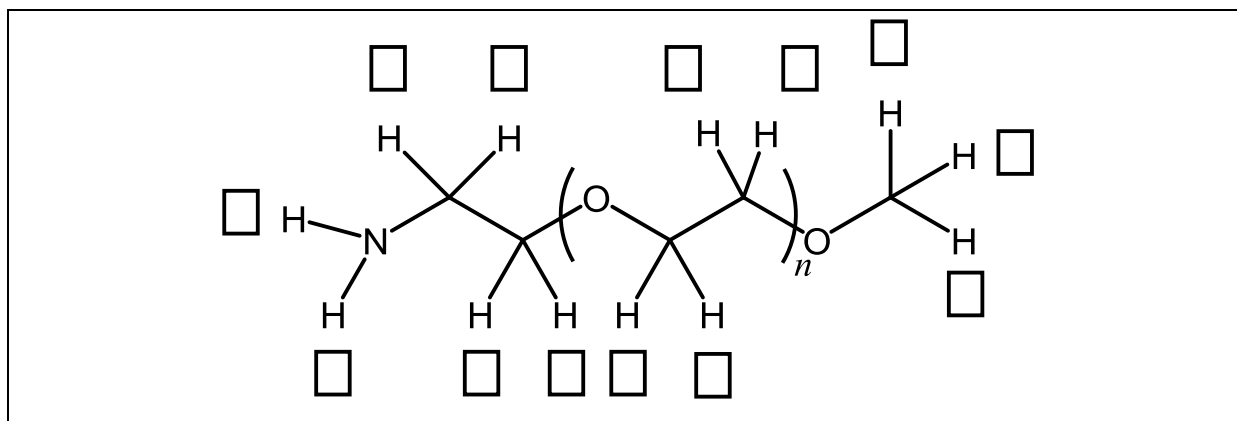
В этой части мы изучим водорастворимый гомополимер **1** (α-метокси-ω-аминополиэтиленгликоль).

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.



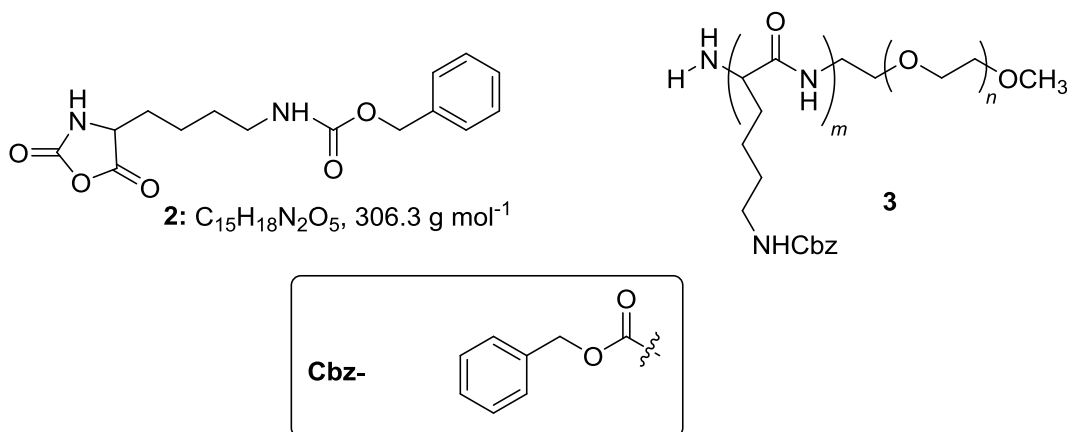
2. **Выразите** среднюю степень полимеризации n как функцию площади пика сигнала OC_2H_4 ($A_{\text{OC}_2\text{H}_4}$) повторяющегося звена и площади пика сигнала OCH_3 (A_{OCH_3}). **Вычислите** n .

$$n =$$

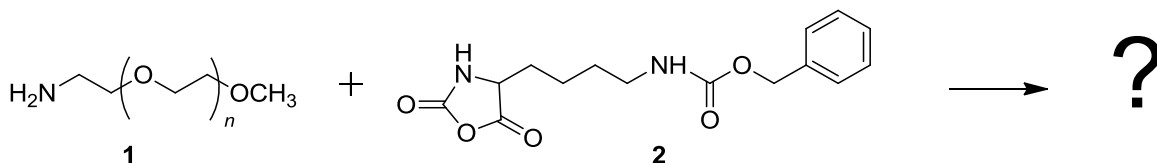
Если Вам не удалось найти n , вы можете использовать значение $n = 100$ во всех последующих пунктах данной задачи.

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**.

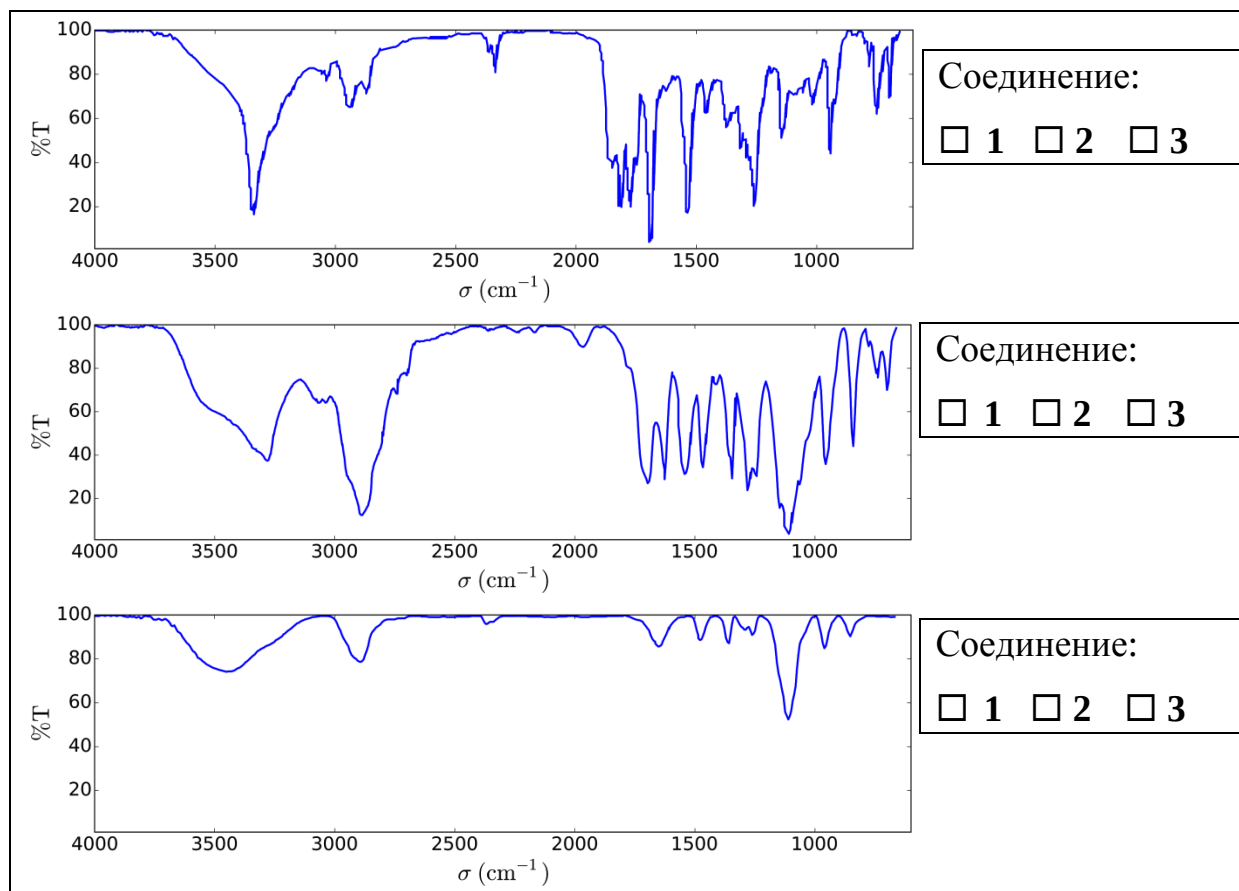


3. **Нарисуйте** структурную формулу интермедиата реакции, который образуется на первой стадии при добавлении **1** к **2**. Учтите, что в ходе второй стадии выделяется газ **G**. **Нарисуйте** структурную формулу газа **G**.



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** ($\text{DMSO-}d_6$, $60\text{ }^\circ\text{C}$, 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) ($\alpha, \beta, \dots$).

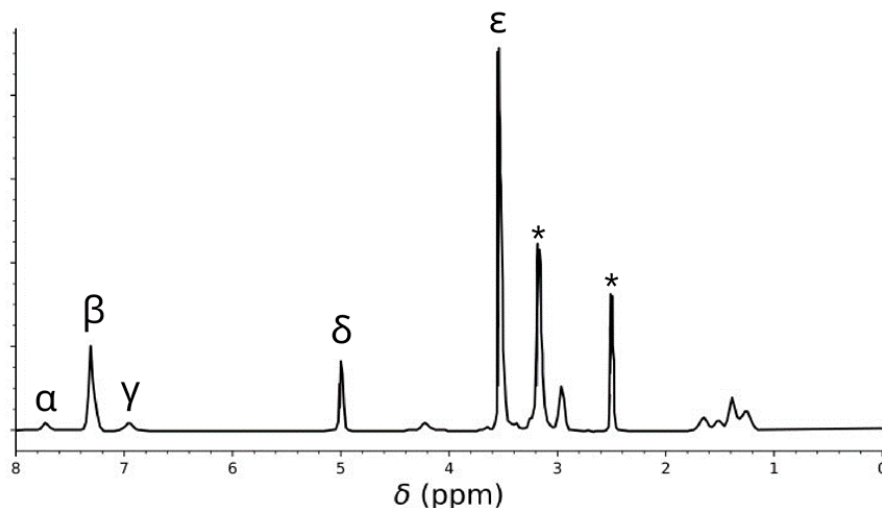
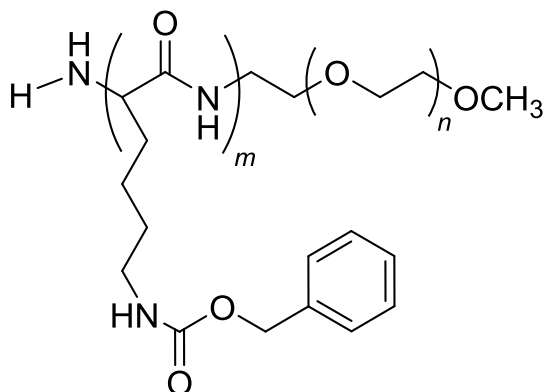


Таблица 2

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

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



$$M_n = \quad \text{кг моль}^{-1}$$

Запишите ответ с двумя цифрами после запятой.

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

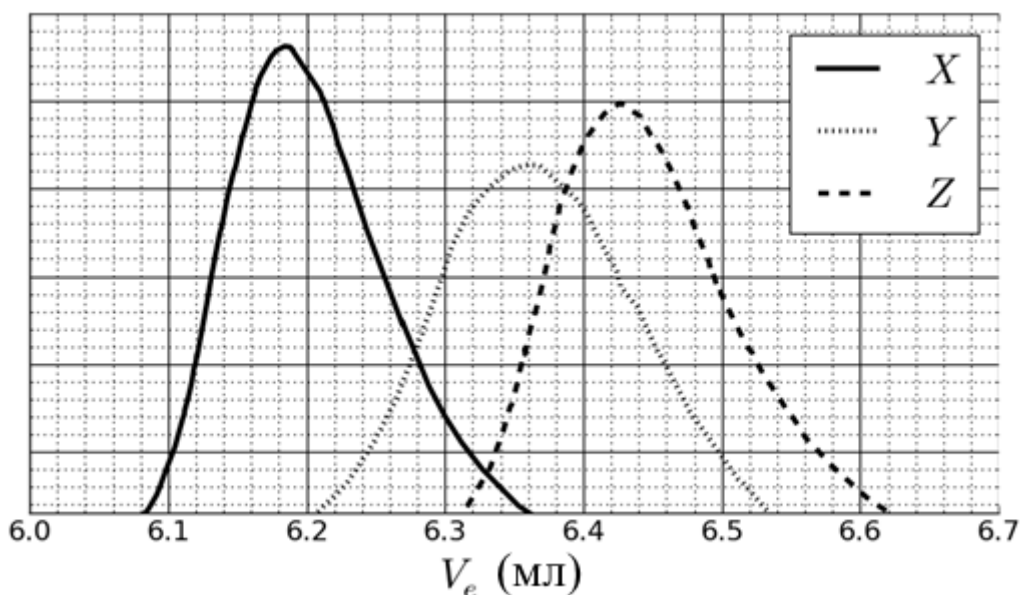


Рис. 2. SEC хроматограмма соединений **3a**, **3b** и **3c** в виде зависимости от объема элюента, V_e .

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 .

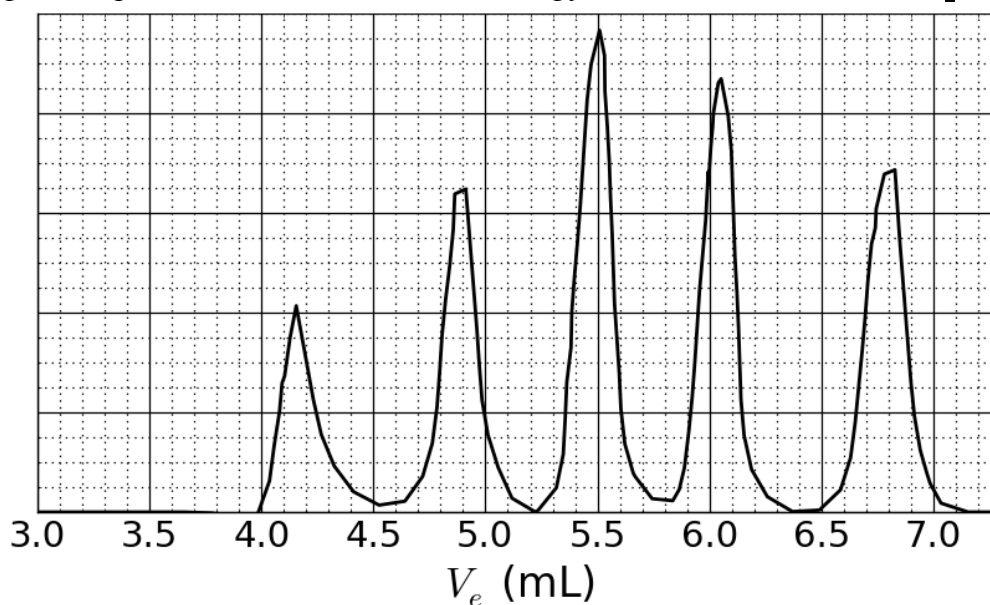
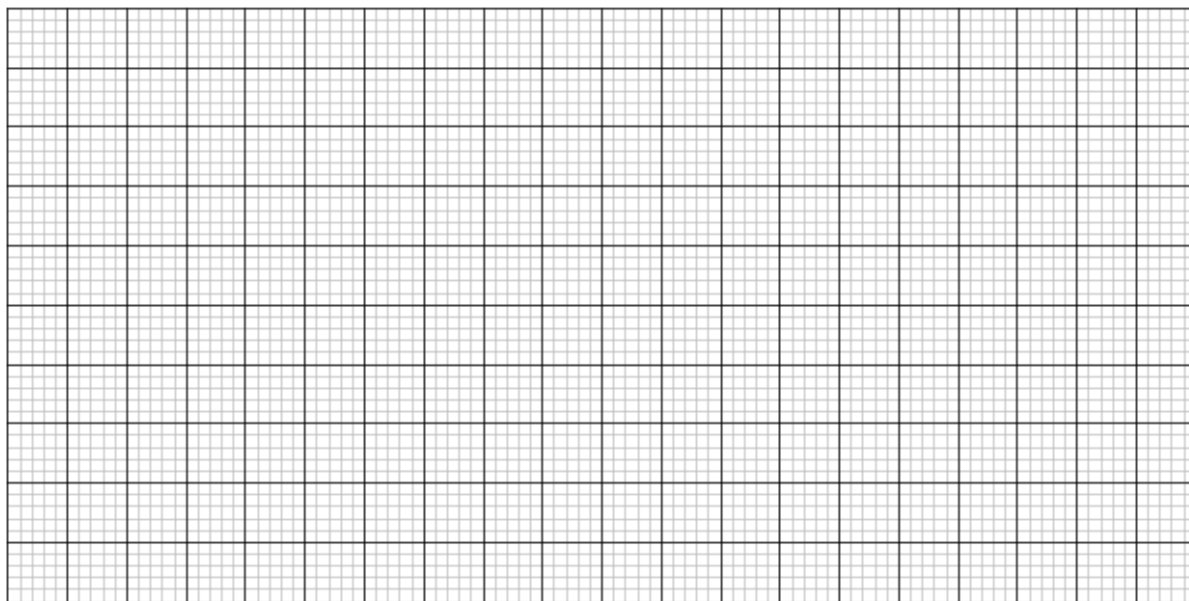


Рис. 3. SEC хроматограмма смеси стандартных полимеров.

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.

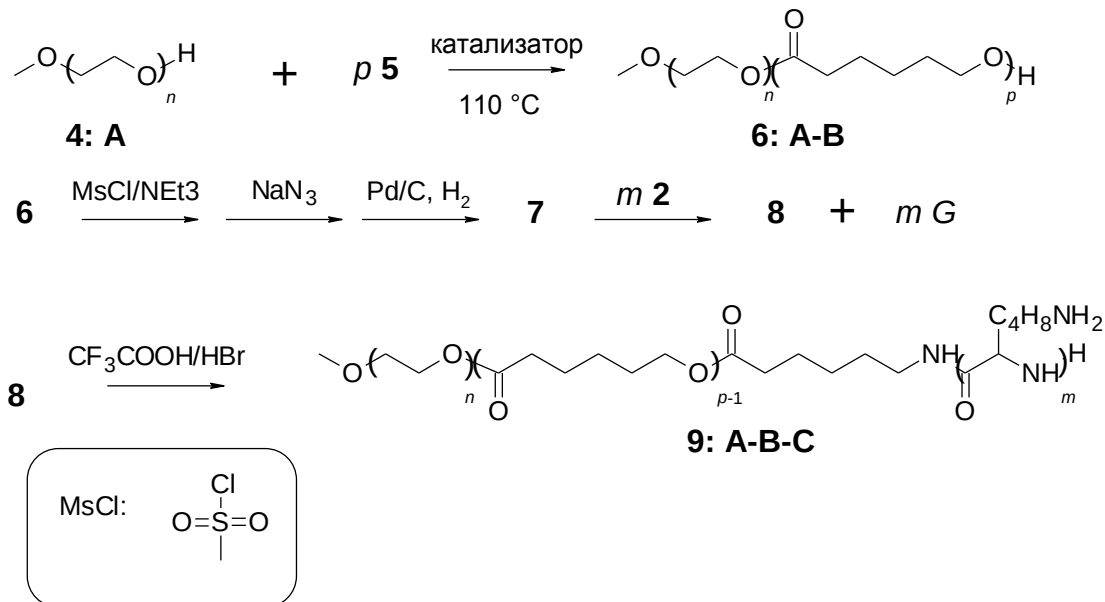
 $V_e =$

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

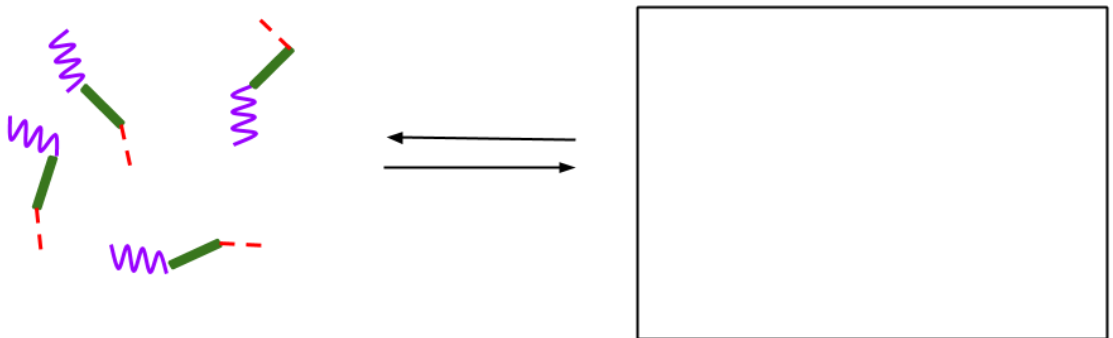
9. Амфифильный блок-сополимер **9: A-B-C** находит применение в медицине, поскольку он способен самопроизвольно собираться в мицеллы в водной среде ($\text{pH} = 7$), что может быть использовано для адресной доставки лекарственных препаратов. Укажите свойство каждого блока сополимера. Учитывая установленные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

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

A 

B 

C 



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

Задача Т7: Движение циклов в [2]катенане

В 2016 году Саваж, Стоддарт и Феринга были удостоены Нобелевской премии "за дизайн и синтез молекулярных машин". Примером такой "машины" является [2]катенан, молекула содержащая два сцепленных цикла. В этой системе один макроцикл содержит 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).

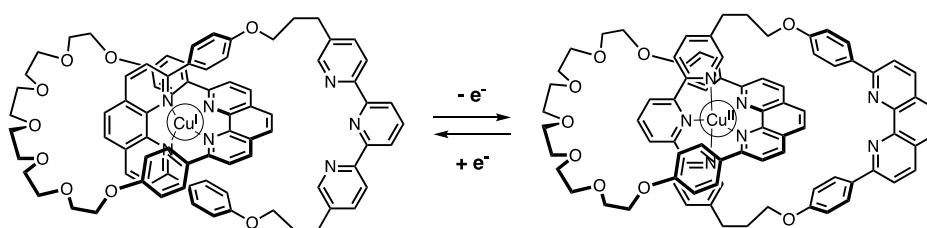
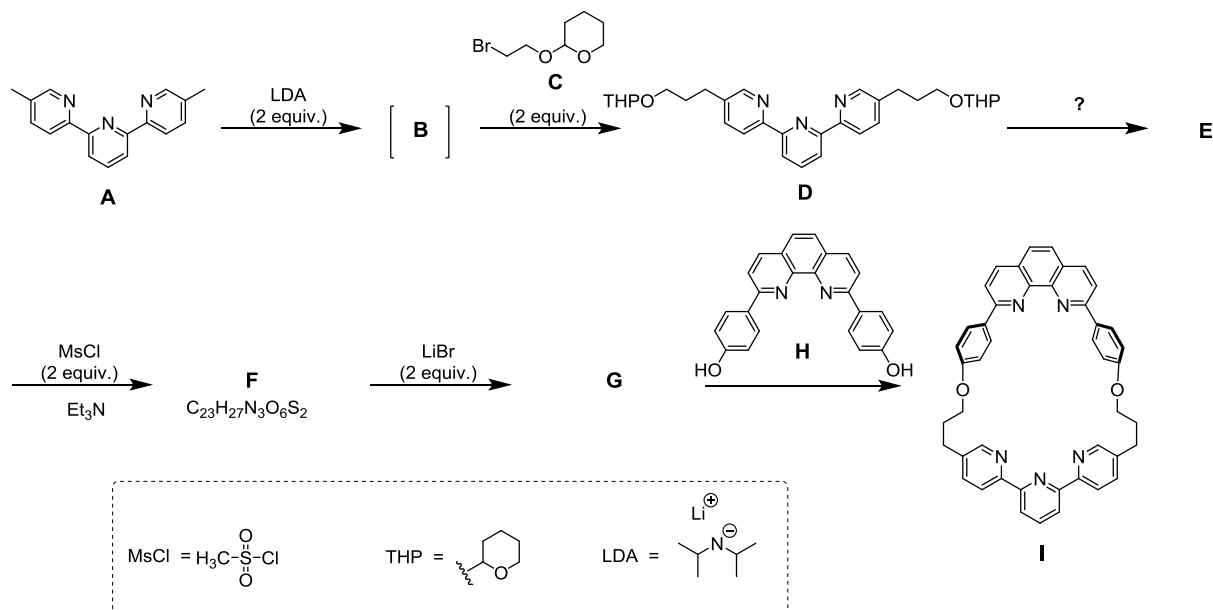


Рисунок. 1 – Мультистабильность циклов в [2]катенане.

Схема синтеза макроцикла приведена ниже:



1. Приведите структуру **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

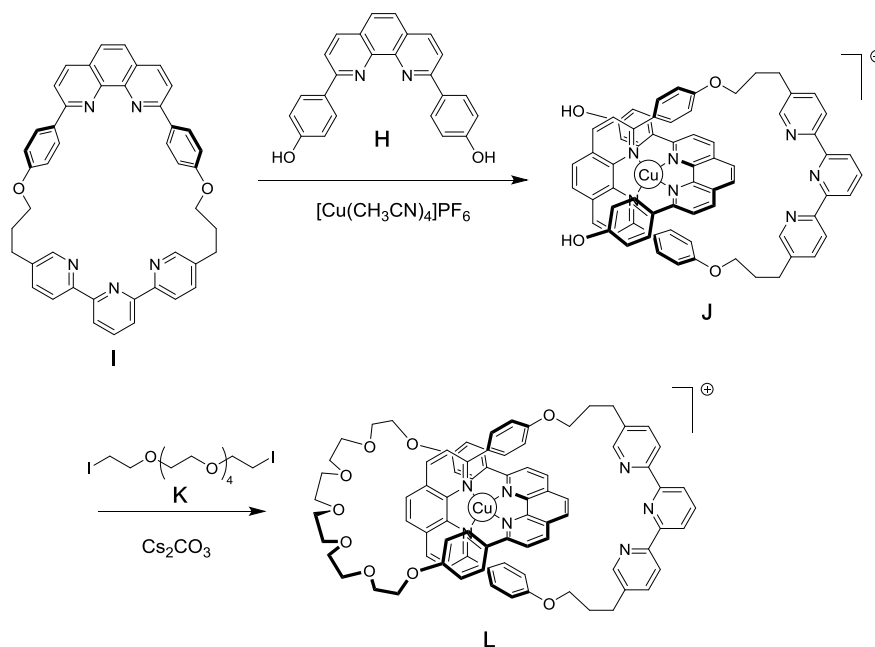
5. Вещество **G** получают взаимодействием **F** и LiBr в ацетоне. Это реакция:

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

6. **Нарисуйте** переходное состояние 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**:

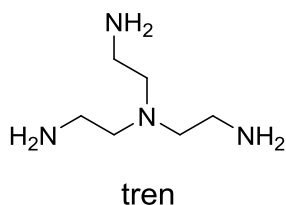
- ☐ Октаэдрическая
☐ Тетраэдрическая
☐ Плоскоквадратная
☐ Тригональная бипирамида

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).

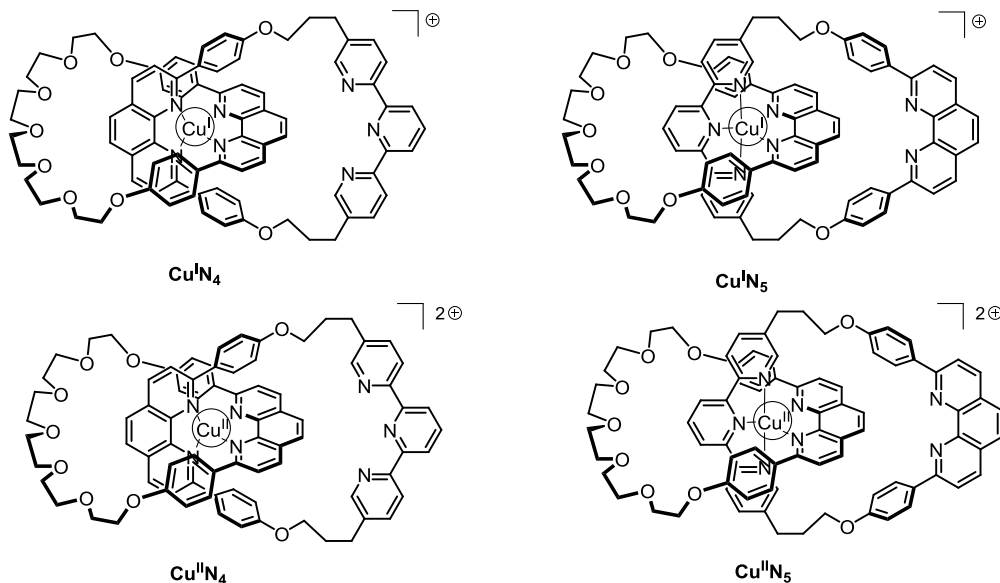


Рисунок 2 – Состояния [2]катенана **L**.

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 $\text{Cu}^{\text{I}}\text{N}_5$.

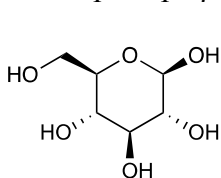
11. **Заполните** «сплошные» прямоугольники обозначением вышеупомянутых комплексов из Рисунка 2. Заполните «пунктирные» прямоугольники условиями электрохимического контроля системы используя следующие обозначения: (вращение); $+e^-$; $-e^-$.

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

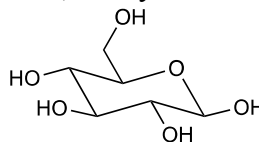
Задача Т8 6 баллов	Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	Всего
	Очки	2	6	2	2	11	2	4	3	4	2	6	8	2	6	4	64
	Результат																

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.

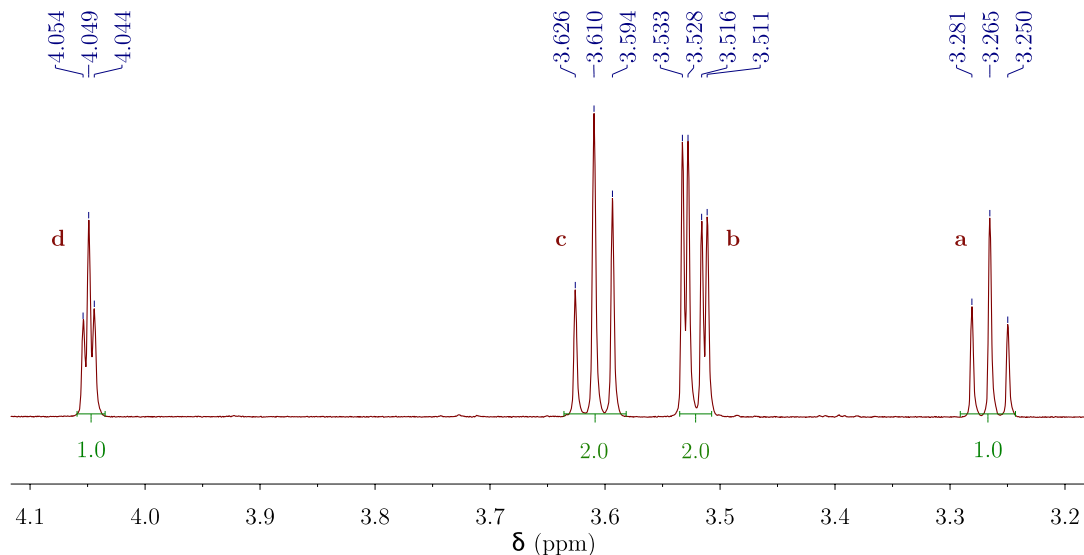
Структура *мио*-инозитола

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.

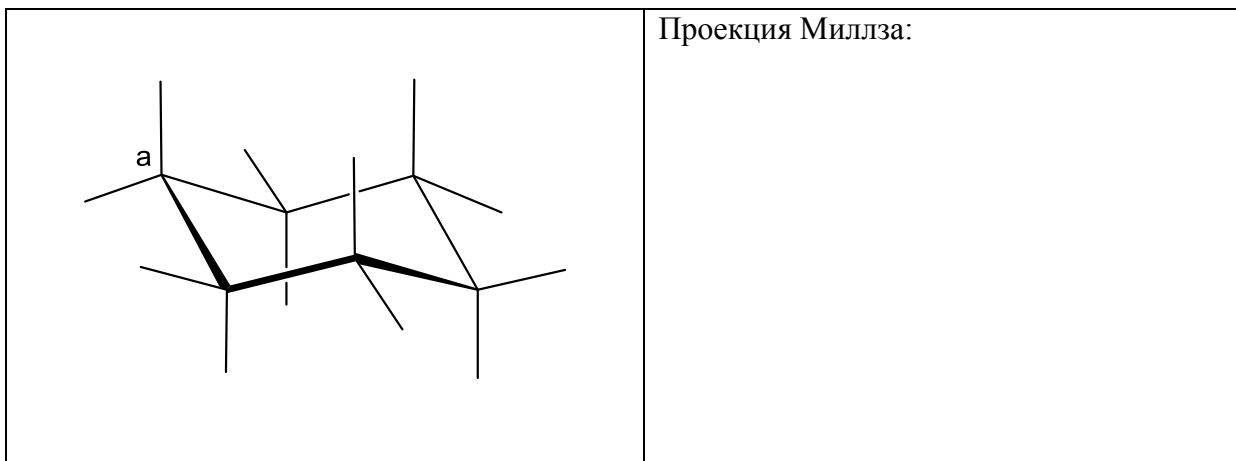
Для *мио*-инозитола устойчивым является только один из конформеров кресельного типа, структура которого была доказана на основании ^1H ЯМР спектроскопии. Спектр был получен при 600 МГц в D_2O . Никакие другие сигналы от этого соединения не наблюдаются в этом спектре. Под каждым сигналом указана его интегральная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



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

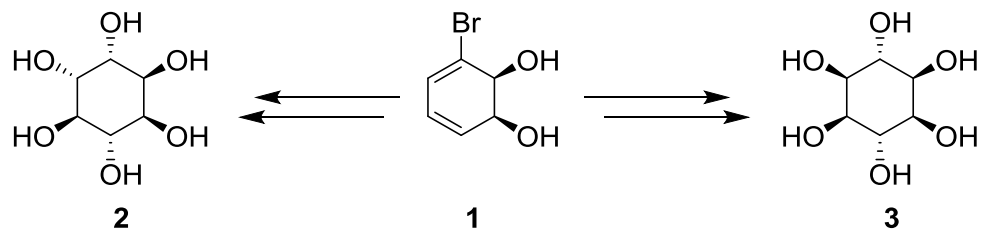
4. На основании количества сигналов и их интегральной интенсивности, **запишите** количество плоскостей симметрии в этом соединении.

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

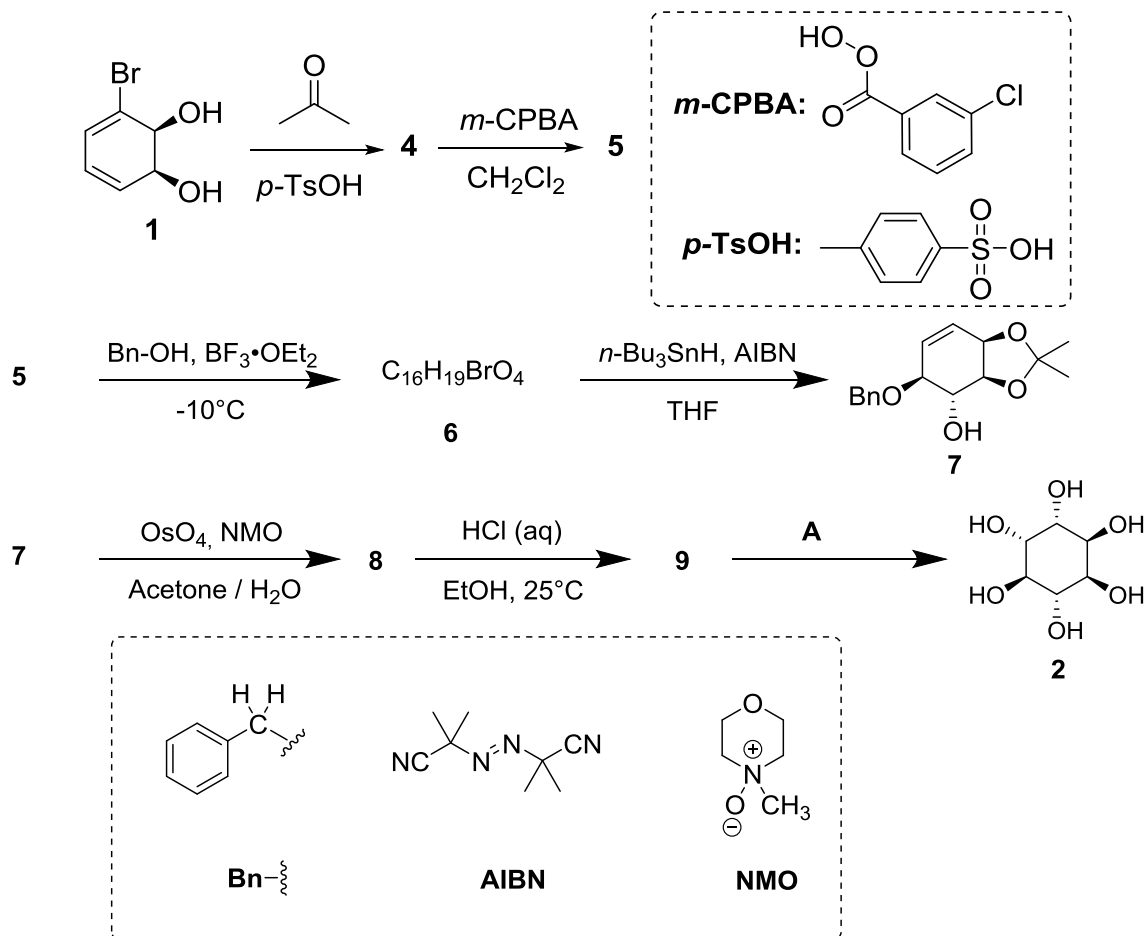
Масштабируемый синтез некоторых инозитолфосфатов является актуальным для ряда медицинских задач. Мы изучим синтез инозитола (**2**) из бромдиола (**1**).



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

- ☐ энантиомеры
☐ эпимеры
☐ диастереомеры
☐ атропоизомеры

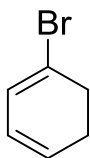
Инозитол **2** может быть получен из соединения **1** в семь стадий:



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 электронообогащенную 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** $\rightarrow$ **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**.

- ☐ H_2 , Pd/C
☐ K_2CO_3 , HF
☐ HCOOH, H_2O
☐ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$

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**.

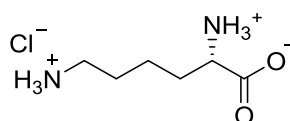
- ☐ **1** → **4**
☐ **4** → **5**
☐ **5** → **6**
☐ **6** → **7**
☐ **7** → **8**
☐ **8** → **9**
☐ **9** → **2**

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

Задача 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:

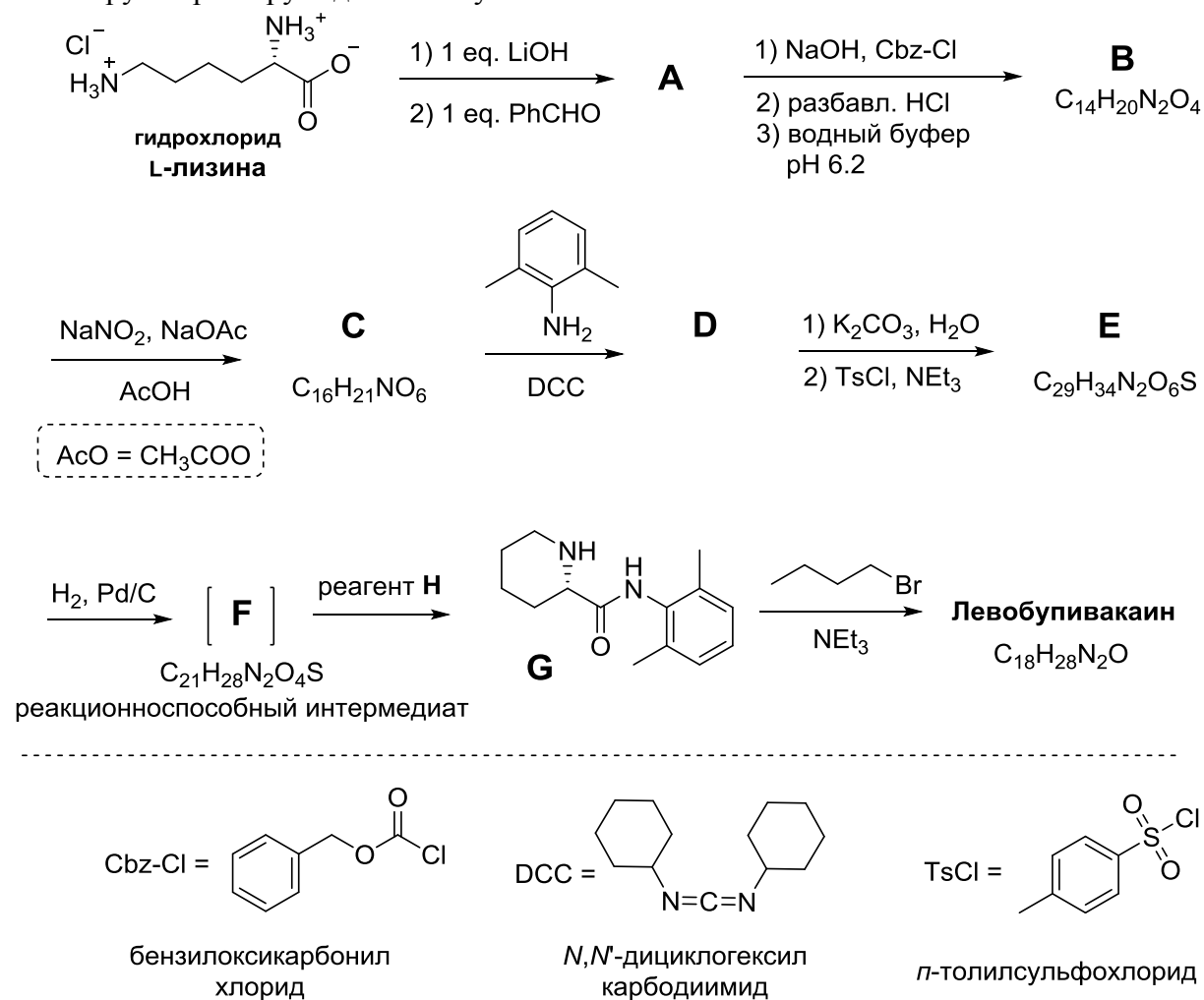
- ☐ Все природные L-аминокислоты левовращающие.
- ☐ Природные L-аминокислоты могут быть как левовращающими, так и правовращающими.
- ☐ Все природные L-аминокислоты имеют S-конфигурацию.
- ☐ Все природные L-аминокислоты имеют R-конфигурацию.

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**:

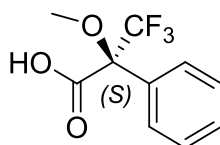
☐ разбавл. HCl	☐ Zn/HCl
☐ K ₂ CO ₃	☐ H ₂ SO ₄
☐ разбавл. KMnO ₄	☐ разбавл. NaOH
☐ SOCl ₂	☐ PCl ₅

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.