

43rd International Chemistry Olympiad
2011 Ankara, Turkey

43-ая Международная
химическая олимпиада

2011 Анкара, Турция

the Preparatory Problems

ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

перевод на русский язык:

Хвалюк В.Н.
Павлечко Е.В.
Головко Ю.С.
Шклярук Д.Г.

Белорусский
государственный университет
г. Минск



Задания теоретического тура

1. Суперкислоты

Кислоты, которые являются более сильными, чем чистая серная кислота, называются суперкислотами. Суперкислоты являются настолько сильными донорами протонов, что способны протонировать даже очень слабые кислоты Льюиса, такие как Xe , H_2 , Cl_2 , Br_2 и CO_2 . В суперкислотах были обнаружены катионы, которые никогда не существуют в других средах. Дж. Ола (George Olah) в 1994 году получил Нобелевскую премию за открытие процесса образования карбокатионов под действием суперкислот. Повышенная кислотность суперкислот обусловлена образованием сольватированного протона. Одна из наиболее распространенных суперкислот может быть получена смешиванием SbF_5 и HF . При растворении жидкого SbF_5 в жидком HF (в молярном отношении $\text{SbF}_5:\text{HF} > 0.5$) образуются анионы SbF_6^- и $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, а образующийся протон сольватируется HF .

- Запишите уравнения химических реакций протекающих при смешивании HF и SbF_5 .
- Изобразите структуру ионов SbF_6^- и $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ (в обоих ионах координационное число сурьмы равно 6, а в ионе $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ имеется мостиковый атом фтора).
- Запишите уравнение протонирования H_2 и CO_2 суперкислотой HF/SbF_5 .
- Изобразите льюисовские структуры резонансных форм HCO_2^+ и оцените угол связи $\text{H}-\text{O}-\text{C}$ в каждой из них.

2. Стабилизация высших валентных состояний ионов переходных металлов

Известно небольшое число оксофторидных катионов, содержащих переходные металлы в высшем валентном состоянии. Примерами таких частиц являются OsO_3^+ , OsO_2F_3^+ и $\mu\text{-F}(\text{OsO}_2\text{F}_3)_2^+$, где $\mu\text{-F}$ обозначает мостиковый ион F^- , связывающий два атома Os . В недавней работе (*Inorg. Chem.* **2010**, 49, 271) была синтезирована соль состава $[\text{OsO}_2\text{F}_3][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ путем растворения твердого *cis*- OsO_2F_4 в жидком SbF_5 (являющимся сильной кислотой Льюиса при 25 °C) с последующим удалением избытка SbF_5 в вакууме при 0 °C. Исследование кристаллической структуры $[\text{OsO}_2\text{F}_3][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ с помощью рентгеноструктурного анализа показало наличие катиона OsO_2F_3^+ и аниона

$\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$, содержащего мостиковые ионы фтора. Выдерживание оранжевых кристаллов $[\text{OsO}_2\text{F}_3][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ в вакууме при 0°C приводит к потере ими SbF_5 с образованием соли $[\mu\text{-F}(\text{OsO}_2\text{F}_3)_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$. В обеих твердых солях координационное число осмия равно 6, но спектры ^{19}F ЯМР и комбинационного рассеяния раствора данной соли в SbF_5 указывают на присутствие пятикоординированного осмия в составе катиона OsO_2F_3^+ , имеющего форму тригональной бипирамиды.

- Приведите уравнение образования $[\text{OsO}_2\text{F}_3][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$ и $[\mu\text{-F}(\text{OsO}_2\text{F}_3)_2][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]$.
- Изобразите все возможные геометрические изомеры катиона OsO_2F_3^+ , имеющего форму тригональной бипирамиды.
- Чему равна степень окисления осмия в катионах OsO_2F_3^+ и $\mu\text{-F}(\text{OsO}_2\text{F}_3)_2^+$?
- Если допустить свободное вращение вокруг мостиковой связи Os-F , то катионный комплекс $\mu\text{-F}(\text{OsO}_2\text{F}_3)_2^+$ можно рассматривать как одноядерный октаэдрический комплекс осмия состава $[\text{OsO}_2\text{F}_3\text{X}]^+$, где $\text{X} = \text{F-OsO}_2\text{F}_3$. Считая X монодентатным лигандом, изобразите структуры всех возможных геометрических изомеров комплексного иона $[\text{OsO}_2\text{F}_3\text{X}]^+$. Существуют ли оптические изомеры $[\text{OsO}_2\text{F}_3\text{X}]^+$?

3. Минерал колеманит как источник бора

Бор является важным элементом для промышленности. Хотя в виде простого вещества бор практически не используется, его соединения широко применяются во многих отраслях, за исключением пищевой промышленности. Бор образует прочные химические связи с кислородом и поэтому в природе встречается преимущественно в виде оксида (и производных – боратов). В мире известно небольшое число залежей боратных минералов. Крупнейшие разведанные залежи боратов расположены в западной части Турции. Одним из важнейших природных боратных минералов является колеманит, состав которого можно выразить формулой $2\text{CaO}\cdot 3\text{B}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Борная кислота (H_3BO_3) производится в Турции и в Европе преимущественно путем обработки колеманита серной кислотой.

Реакцию проводят при температурах выше 80°C . Дигидрат сульфата кальция (гипс, $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) выпадает в осадок и может быть отфильтрован из горячего раствора. При охлаждении оставшегося раствора до комнатной температуры кристаллизуется борная кислота. Удаление гипса из реакционной смеси является ключевым процессом в технологии производства борной кислоты, обеспечивающим получение высокочистого

конечного продукта с высоким выходом, поскольку процесс кристаллизации борной кислоты сильно зависит от присутствия примесей. Реакция колеманита с серной кислотой протекает в две стадии. На первой стадии колеманит растворяется в серной кислоте с образованием ионов кальция(II) и борной кислоты. На второй стадии из ионов Ca^{2+} и SO_4^{2-} образуется сульфат кальция, выпадающий в осадок в виде гипса. В одном из экспериментов навеску колеманита массой 184.6 г, содержащего 37.71 % (по массе) B_2O_3 и 20.79 % (по массе) CaO растворили в растворе серной кислоты и получили раствор, в котором концентрация борной кислоты составила 1.554 М при 80 °С. Реакцию проводили в закрытом сосуде, поэтому объем раствора оставался практически постоянным. Концентрация ионов кальция в насыщенном растворе при 80 °С составляет $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{sat}} = 0.0310 \text{ М}$.

- Запишите уравнение реакции растворения колеманита в серной кислоте.
- Рассчитайте количество гипса, полученного при кристаллизации в описанном эксперименте.
- Рассчитайте массу ионов кальция, оставшихся в растворе.
- Рассчитайте теоретическое количество борной кислоты, которое можно получить в этом эксперименте.
- После удаления кристаллов гипса с помощью горячего фильтрования борную кислоту получают кристаллизацией из раствора, охлажденного до комнатной температуры. Полученная таким образом борная кислота загрязнена сульфат-ионами. Сульфатные примеси нежелательны в ряде промышленных процессов, в которых используют борную кислоту, например, при производстве боросиликатного стекла. Можно ли очистить борную кислоту от примесей сульфатов путем перекристаллизации из водного раствора?

4. Соединения магния

Магний является одним из важнейших химических элементов, входящих в состав человеческого тела. Сотни биохимических реакций, обеспечивающих энергией процессы метаболизма и восстановления ДНК протекают с участием магния. Каталитическая активность более 300 различных ферментов зависит от присутствия ионов магния. Магний помогает поддерживать кровяное давление и влияет на процессы расслабления мускулатуры кровеносных сосудов. Дефицит магния приводит к ухудшению физиологических процессов в клетках, что может способствовать

возникновению раковых опухолей. Среди известных доступных биологически активных добавок, содержащих магний, цитрат магния характеризуется большей биодоступностью по сравнению с широко используемым оксидом магния. Магний – это очень огнеопасный металл. При возгорании его очень трудно погасить, поскольку этот металл способен гореть в воде, углекислом газе и азоте.

- a) Запишите уравнение реакции образования оксида магния при реакции магния с:
- кислородом O_2
 - углекислым газом CO_2
- b) Гидроксид магния образуется при взаимодействии Mg или MgO с H_2O . Запишите уравнение образования гидроксида магния при реакции с водой:
- Mg
 - MgO
- c) Если металлический магний нагреть в атмосфере азота N_2 , то образуется светло-желтое соединение **A**. При гидролизе **A** образуется бесцветный газ **B**, водный раствор которого проявляет основные свойства. При взаимодействии **B** с водным раствором, содержащим гипохлорит-ионы, образуются хлорид-ионы, вода и соединение молекулярного строения **C**, растворимое в воде. При взаимодействии **B** с пероксидом водорода также образуется вещество **C** и вода. При нагревании бесцветного газа **B** с металлическим натрием образуется твердое вещество **D** и газообразный водород. В результате взаимодействия соединения **D** с закисью азота образуется газообразный аммиак, твердый гидроксид натрия и твердое вещество **E**. При нагревании **E** оно разлагается на металлический натрий и газообразный азот. Запишите уравнения реакций образования каждого из веществ **A**, **B**, **C**, **D** и **E**.
- d) Изобразите структуру Льюиса аниона, присутствующего в соединении **E**. Выберите из нарисованных Вами наиболее устойчивую резонансную структуру.
- e) Вещество **C** во времена второй мировой войны было впервые использовано в качестве ракетного топлива. В настоящее время оно используется как топливо малой мощности для космических кораблей. В присутствии некоторых катализаторов, таких как углеродные нановолокна или нитрид молибдена на оксиде алюминия, одна из реакций разложения **C** приводит к образованию аммиака и азота. Запишите уравнение реакции разложения **C** с образованием аммиака и азота.

- f) Оцените энтальпию реакции разложения **C** на аммиак и азот, а также стандартную энтальпию образования NH_3 при 298 К. Стандартные энтальпии образования жидкого и газообразного **C** равны 50.6 и 95.4 кДж·моль⁻¹ соответственно при 298 К. При 298 К средние энергии связей $\text{N}\equiv\text{N}$, $\text{N}=\text{N}$, $\text{N}-\text{N}$ и $\text{N}-\text{H}$ соответственно равны 946, 418, 163 и 389 кДж·моль⁻¹.
- g) В одном из экспериментов 2.00 мл **C** поместили в вакуумированный сосуд объемом 1.00 л при 298 К, содержащий подходящий катализатор. После разложения сосуд охладили до 298 К. Рассчитайте конечное давление в сосуде (плотность жидкого **C** равна 1.0045 г·см⁻³).
- h) Рассчитайте работу, совершенную в реакционном сосуде из п. (g), при изотермическом расширении системы против давления в 1 атм.

5. Оксиды и оксоанионы азота

Азот содержится преимущественно в атмосфере. Его массовая доля в земной коре составляет всего 0.002 %. Промышленно важными азотсодержащими минералами являются нитрат натрия (чилийская селитра) и нитрат калия (селитра). Нитрат натрия NaNO_3 и близкий ему нитрит натрия NaNO_2 , используемые в качестве консервантов, имеют очень близкие формулы, но разные химические свойства. Нитрат натрия помогает предотвратить бурный рост бактерий в пище. Нитрит натрия является сильным окислителем и используется для консервации мяса. Как и почти все пищевые добавки или консерванты, нитрат натрия может вызывать некоторые побочные реакции у людей с повышенной чувствительностью. Потребление избыточных количеств нитрата натрия может приводить к аллергии. Избыточное поступление консервантов также может приводить к головным болям.

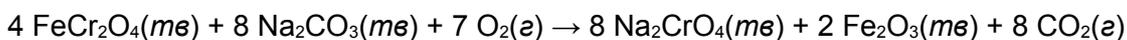
- a) Изобразите структуры Льюиса анионов этих двух солей, включая все возможные резонансные формы. В каком из этих анионов связь $\text{N}-\text{O}$ короче?
- b) Цинк восстанавливает ион NO_3^- до NH_3 в щелочной среде с образованием тетрагидроксицинкат(II) иона. Запишите уравнение реакции между цинком и нитрат-ионом в щелочной среде.
- c) Если к раствору, содержащему ионы Zn^{2+} , медленно добавить сильное основание, то сначала образуется белый осадок $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ($\text{PP}(\text{Zn}(\text{OH})_2) = 1.2 \times 10^{-17}$). К раствору объемом 1.0 л, содержащему 5.0×10^{-2} моль ионов Zn^{2+} прибавили 0.10 моль ионов OH^- . Рассчитайте величину pH полученного раствора.

- d) Если добавить избыток сильного основания, то выпавший первоначально белый осадок $Zn(OH)_2$ растворяется с образованием комплексного иона $Zn(OH)_4^{2-}$. Константа устойчивости комплексного иона равна 4.6×10^{17} . Как изменится pH раствора из вопроса (с) при добавлении 0.10 моль ионов OH^- (примите, что при добавлении объем не изменяется)?
- e) Необходимо провести анализ смеси, содержащей только $NaCl$ и $NaNO_3$, на содержание $NaNO_3$. В одном из экспериментов навеску этой смеси массой 5.00 г растворили в воде и довели объем раствора до 100 мл; затем аликвоту полученного раствора объемом 10.00 мл обработали Zn в щелочной среде. Образовавшийся аммиак был поглощен 50.0 мл 0.150 М раствора HCl . Избыток HCl был оттитрован 0.100 М раствором $NaOH$, на что потребовалось 32.10 мл этого раствора. Определите массовую долю $NaNO_3$ в исследованном образце.
- f) $NaCl$ и $NaNO_3$ являются сильными электролитами. Их присутствие в растворе понижает давление паров растворителя и приводит к понижению температуры замерзания раствора. Понижение температуры замерзания раствора зависит не только от числа частиц растворенного вещества в растворе, но и от свойств самого растворителя. Криоскопическая константа для воды равна $K_f = 1.86 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{кг/моль}$. Рассчитайте температуру замерзания раствора, приготовленного растворением 1.50 г смеси $NaCl$ и $NaNO_3$ из вопроса (с) в 100.0 мл воды. Плотность этого раствора равна $d = 0.985 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.
- g) N_2H_4 представляет собой одно из соединений азота, которое может быть использовано в качестве топлива в гидразиновых топливных элементах. Рассчитайте изменение стандартной свободной энергии для реакции, протекающей в топливном элементе:
- $$N_2H_4(g) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + 2 H_2O(g)$$
- Стандартные электродные потенциалы приведены ниже:
- $$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightarrow 4OH^-(aq) \quad E^\circ = 1.23 \text{ В}$$
- $$N_2(g) + 4H_2O(l) + 4e^- \rightarrow N_2H_4(g) + 4OH^-(aq) \quad E^\circ = -0.33 \text{ В}$$
- h) Величина изменения свободной энергии связана с максимальной работой, которая может быть получена от системы за счет процесса, протекающего при постоянных температуре и давлении. Эти величины связаны уравнением $-\Delta G = w_{\text{макс}}$. Рассчитайте максимальную работу, которая может быть получена при

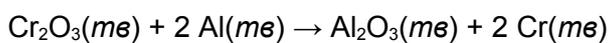
стандартных условиях от топливного элемента, в котором израсходовано 0.32 г $N_2H_4(g)$.

6. Феррохром

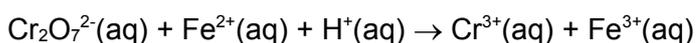
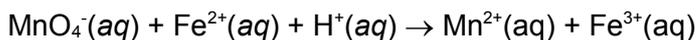
Хром является одним из наиболее распространенных элементов в земной коре. Наиболее часто хром встречается в виде минерала хромита $FeCr_2O_4$. Основными поставщиками хрома являются Южно-Африканская Республика, Казахстан, Индия, Россия и Турция. Для получения чистого хрома сначала отделяют железо с помощью двухстадийного процесса:



Дихромат превращают в оксид хрома(III) путем восстановления углеродом, а затем методом алюмотермии оксид восстанавливают до хрома.



- a) Рассчитайте массу хрома, который может быть теоретически получен из 2.1 тонны руды, массовая доля $FeCr_2O_4$ в которой составляет 72.0 %.
- b) Благодаря своей высокой коррозионной стойкости хром является важной добавкой к стали. Образец стали был подвергнут анализу на содержание Mn и Cr. Содержащиеся в навеске стали массой 5.00 г Mn и Cr, окислили до MnO_4^- и $Cr_2O_7^{2-}$, а полученный раствор довели до объема 100 мл. Часть этого раствора объемом 50.0 мл была добавлена к раствору $BaCl_2$; путем регулирования pH хром был полностью осажден в виде $BaCrO_4$ массой 5.82 г. Вторую часть раствора объемом 50.0 мл оттитровали в кислой среде, на что было израсходовано 43.5 мл 1.60 M раствора Fe^{2+} . Схемы протекающих при этом реакций приведены ниже:



Расставьте коэффициенты в этих уравнениях.

- c) Рассчитайте массовую долю (в %) Mn и Cr в образце стали.

7. Соединения ксенона

Несмотря на то, что ксенон содержится в атмосфере в следовых количествах, он находит практическое применение. Его используют при изготовлении импульсных и дуговых ламп. Ксенон применяют в качестве рабочего тела в ионных двигателях космических кораблей. Кроме этого, он используется в медицине. Некоторые изотопы ксенона применяют для получения изображений мягких тканей сердца, легких и мозга. Ксенон используется в качестве средства для общей анестезии. Недавно была показана потенциальная возможность его применения при лечении повреждений мозга, в том числе инсульта.

Будучи членом семейства благородных газов, ксенон обладает чрезвычайно низкой химической активностью. До настоящего времени известно лишь несколько соединений ксенона с такими наиболее электроотрицательными элементами, как фтор и кислород. Ксенон реагирует со фтором с образованием трех различных фторидов XeF_2 , XeF_4 и XeF_6 . Все эти фториды бурно реагируют с водой с образованием ксенона, фтороводорода и кислорода. Оксиды и оксофториды ксенона были получены путем частичного или полного гидролиза фторидов ксенона. Триоксид ксенона может быть получен путем гидролиза XeF_4 или XeF_6 . Гидролиз XeF_4 дает XeO_3 , Xe , HF и F_2 . Однако гидролиз XeF_6 дает только XeO_3 и HF . При частичном гидролизе XeF_4 и XeF_6 , кроме HF , образуются соответственно XeOF_2 и XeOF_4 .

- a) Запишите уравнения реакций получения
- XeO_3 гидролизом XeF_4
 - XeO_3 гидролизом XeF_6
 - XeOF_2 частичным гидролизом XeF_4
 - XeOF_4 частичным гидролизом XeF_6
- b) Изобразите структуру Льюиса и укажите тип гибридизации центрального атома для
- XeF_2
 - XeF_4
 - XeO_3
 - XeOF_2
 - XeOF_4

8. Структура соединений фосфора

Фосфор обладает высокой химической активностью и поэтому не встречается в земной коре в виде простого вещества. Фосфор является жизненно важным элементом для всех организмов. Он является важнейшим структурным компонентом костей, где находится в виде фосфатов кальция, входит в состав клеточных мембран в виде фосфолипидов. Более того, он входит в состав ДНК, РНК и АТФ. Все процессы производства, хранения и использования энергии, активации некоторых ферментов, гормонов, сигнальных молекул определяются соединениями, включающими фосфор, и процессами фосфорилирования. Соединения фосфора действуют как буфер для поддержания постоянства рН крови, а также связываются с гемоглобином в красных кровяных тельцах и влияют на процесс доставки кислорода.

Атом фосфора имеет пять валентных электронов, как и азот. Однако он расположен в третьем периоде и имеет свободные d-орбитали, доступные для образования соединений с координационным числом фосфора до 6. Одной из аллотропных модификаций фосфора является белый фосфор, представляющий собой воскообразное вещество, состоящее из тетраэдрических молекул P_4 . Белый фосфор обладает очень высокой реакционной способностью и самовозгорается на воздухе с образованием оксида фосфора(V) P_4O_{10} . Частичное окисление белого фосфора в недостатке кислорода дает оксид фосфора(III) P_4O_6 . Диспропорционирование белого фосфора в щелочном растворе приводит к образованию фосфина PH_3 и гипофосфит-иона $H_2PO_2^-$. Фосфористая H_3PO_3 и фосфорная H_3PO_4 кислоты могут быть получены при взаимодействии соответственно P_4O_6 и P_4O_{10} с водой. Белый фосфор реагирует с галогенами с образованием галогенидов общей формулы PX_3 и PX_5 . Окисление PCl_3 приводит к фосфорилхлориду $POCl_3$. Взаимодействие PCl_5 с LiF дает $LiPF_6$, используемый в литий-ионных аккумуляторах в качестве электролита.

a) Приведите уравнения химических реакций получения

- i. PH_3
- ii. PCl_3
- iii. PCl_5
- iv. P_4O_6
- v. P_4O_{10}
- vi. H_3PO_3
- vii. H_3PO_4

-
- viii. POCl_3
- ix. LiPF_6
- b) Изобразите структуры Льюиса для приведенных ниже молекул или ионов. Укажите резонансные формы, если таковые имеются.
- PCl_3
 - PCl_5
 - PO_4^{3-}
 - POCl_3
 - PF_6^-
- c) Изобразите структурные формулы оксидов фосфора P_4O_6 и P_4O_{10} , исходя из тетраэдра P_4 . Каждый из шести атомов кислорода будет служить мостиком между двумя соседними атомами фосфора. Дополнительные атомы кислорода в случае P_4O_{10} будут являться концевыми оксо-группами, связанными с атомами фосфора.
- d) Используя метод отталкивания электронных пар валентной оболочки, определите геометрию следующих молекул или ионов:
- PCl_3
 - POCl_3
 - PCl_5
 - PF_6^-
- e) В каком гибридном состоянии находится атом фосфора в следующих молекулах или ионах:
- PCl_3
 - POCl_3
 - PCl_5
 - PF_6^- ?

9. Мышьяк в воде

Считается, что соединения мышьяка токсичны и загрязняют окружающую среду. Однако, в декабре 2010 года исследователи Национального аэрокосмического агентства США (NASA) сообщили об открытии в озере Моно (Калифорния) вида

бактерий, которые используют мышьяк вместо фосфора при построении биологически важных молекул. Ожидается, что обнаружение и определение концентрации соединений мышьяка в воде в ближайшее время станет еще более актуальным.

В природных водах мышьяк находится в форме кислородсодержащих соединений: мышьяковистой или мышьяковой кислот со степенями окисления +3 и +5 соответственно. Соединения мышьяка в воде чаще всего имеют геологическое происхождение. Мышьяковистая и мышьяковая кислоты имеют следующие константы диссоциации.



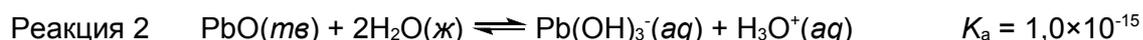
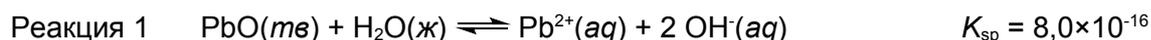
В водных растворах доминирующая степень окисления мышьяка определяется содержанием окислителей и восстановителей, в частности, велика роль растворенного кислорода. Всемирная организация здравоохранения (WHO) установила максимальную концентрацию мышьяка в питьевой воде на уровне 10 мкг/л; этой рекомендации придерживаются во многих странах.

Значение pH образца речной воды, которую предполагается использовать в качестве питьевой, равно 6,50. С использованием качественного анализа и атомно-абсорбционной спектроскопии установлено, что концентрации мышьяка(III) и мышьяка(V) в этой воде составляют 10,8 мкг/л и 4,3 мкг/л соответственно.

- а) Рассчитайте молярную концентрацию неорганических форм мышьяка(III) и мышьяка(V) в системе, приняв, что мышьяк находится только в этих формах.
- б) Запишите формулу преобладающей в растворе формы (молекулы или иона) мышьяка(III) при pH = 6,50.
- в) Запишите формулу преобладающей в растворе формы (молекулы или иона) мышьяка(V) при pH = 6,50.
- г) Рассчитайте молярную концентрацию формы (форм) мышьяка(III), указанной в пункте (б).
- д) Рассчитайте молярную концентрацию формы (форм) мышьяка(V), указанной в пункте (в).
- е) Для человека мышьяк(III) гораздо более токсичен, чем мышьяк(V). Является ли преимуществом, или же недостатком, наличие в воде окислителей, таких как растворенный кислород?

10. Амфотерный оксид свинца

В водных растворах ионы Pb^{2+} способны образовывать осадок PbO , являющийся амфотерным оксидом. В кислой среде в растворе присутствуют только ионы Pb^{2+} ; тогда как с повышением pH образуются значительные количества PbO и $Pb(OH)_3^-$. В водных растворах соединений Pb^{2+} наиболее важны следующие равновесия:



- Амфотерный PbO полностью растворяется при достаточно низких значениях pH. Рассчитайте, при каком pH начнется осаждение PbO , если аналитическая концентрация Pb^{2+} в растворе $1,00 \times 10^{-2}$ М.
- Если медленно повышать pH, начиная со значения рассчитанного в пункте (a), то в определенный момент весь осадок вновь растворится. При каком pH это произойдет?
- Запишите общее выражение для растворимости s (моль/л) PbO .
- Теоретически, минимум растворимости PbO достигается при pH 9,40. Рассчитайте молярные концентрации всех частиц в растворе и растворимость при данном pH.
- Установите расчетом диапазон pH в котором растворимость PbO не превышает $1,0 \times 10^{-3}$ М.

11. Анализ смеси солей кальция

При нагревании 5,000 г смеси $CaCO_3$, $Ca(HCO_3)_2$, $CaCl_2$ и $Ca(ClO_3)_2$ выделяется газ, состоящий из CO_2 , H_2O и O_2 . После введения собранного газа в вакуумированный сосуд объемом 1,000 л при 400,0 К, в нем установилось давление 1,312 атм. При понижении температуры до 300,0 К, давление упало до 0,897 атм. Давление водяных паров при этой температуре равно 27,0 торр. Собранный в сосуд газ использовали для сжигания неизвестного количества ацетиленов C_2H_2 . Изменение энтальпии в процессе сгорания в калориметре составило -7,796 кДж.

$$\Delta_f H^\circ(C_2H_2(g)) = 226,8 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta_f H^\circ(CO_2(g)) = -393,5 \text{ кДж/моль};$$

$$\Delta_f H^\circ(H_2O(g)) = -241,8 \text{ кДж/моль}; \quad \Delta_{var} H^\circ_{298K}(H_2O(ж)) = 44,0 \text{ кДж/моль}$$

- Запишите уравнения реакций, приводящих к образованию газовой смеси.
- Запишите уравнение сгорания C_2H_2 .

- c) Рассчитайте общее химическое количество газов в сосуде.
- d) Сколько моль O_2 находилось в сосуде?
- e) Рассчитайте число моль CO_2 и H_2O , образовавшихся при разложении.
- f) Рассчитайте массовые доли $CaCO_3$ и $CaCl_2$ в исходной смеси.

12. Анализ выдыхаемых газов

Этанол может растворяться в крови и переноситься к органам. Будучи летучим веществом, он довольно легко испаряется. В легких этанол может перейти из жидкой в газовую фазу и, следовательно, выведен с выдыхаемым воздухом. Поскольку концентрация паров спирта в легких непосредственно связана с его концентрацией в крови, концентрация спирта в крови может быть измерена с помощью прибора, называемого газоанализатором. В одной из старых версий газоанализатора подозреваемый в употреблении алкоголя должен произвести выдох в трубку устройства. Выдыхаемый воздух проходит через раствор дихромата калия, который окисляет этанол до уксусной кислоты. Такое окисление сопровождается изменением окраски от оранжевой к зеленой. Детектор определяет изменение интенсивности, т.е., изменение окраски, по которому определяют содержание алкоголя в выдыхаемом воздухе. Если окисление спирта дихроматом калия происходит в электрохимической ячейке, измеряют либо электрический ток, возникающий вследствие протекания этой реакции, либо изменение электродвижущей силы, что и используется для оценки содержания спирта в крови.

- a) Напишите уравнение реакции окисления этанола дихромат-ионом в кислом растворе.
- b) Вычислите стандартную электродвижущую силу E° суммарной реакции окисления и докажите, что она будет протекать самопроизвольно при $25^\circ C$ и 1.0 бар. Стандартный потенциал пары $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$ равен 1.330 В, а стандартный потенциал пары уксусная кислота/этанол равен 0.058 В.
- c) В газоанализаторе, в котором осуществляется окисление этанола, объем раствора равен 10.0 мл. Когда человек, подозреваемый в употреблении алкоголя, совершил выдох в трубку газоанализатора, в течение 60 с через раствор протекал ток силой 0.10 А. Вычислите массу спирта в выдыхаемом воздухе.
- d) При вычислении содержания спирта в крови по содержанию спирта в выдыхаемом воздухе используют правило "2100:1". Согласно этому соотношению,

2100 мл выдыхаемого воздуха содержат столько же этанола, как и 1 мл крови. Другими словами, каждый миллилитр крови содержит в 2100 раз больше этанола, чем каждый миллилитр выдыхаемого воздуха. Вычислите химическое количество спирта, приходящееся на 1 мл крови, если объем выдыхаемого воздуха в п. (с) равен 60.0 мл.

- е) Из щелочных растворов Cr^{3+} выпадает в осадок в виде $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Произведение растворимости гидроксида хрома (III) равно 6.3×10^{-31} при 25 °С. Вычислите стандартный потенциал пары $\text{Cr}(\text{OH})_3/\text{Cr}$, если стандартный потенциал пары Cr^{3+}/Cr равен -0.74 В.

13. Кинетика разложения сульфурилхлорида

Сульфурилхлорид (SO_2Cl_2) представляет интерес для науки и промышленности. Данное вещество используется в качестве хлорирующего/сульфирующего агента, а также компонента католита в гальванических элементах. При комнатной температуре SO_2Cl_2 представляет собой бесцветную жидкость с резким запахом; ее температура кипения равна 70 °С. При нагревании выше 100 °С это вещество разлагается на SO_2 и Cl_2 .



Откачанный сосуд заполнили SO_2Cl_2 и исследовали изменение общего давления в сосуде вследствие его разложения на SO_2 и Cl_2 при 375 К. Были получены следующие результаты:

Время (с)	0	2500	5000	7500	10000
$P_{\text{общ}}$ (атм)	1.000	1.053	1.105	1.152	1.197

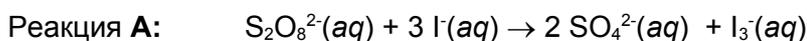
- а) Графическим методом покажите, что разложение SO_2Cl_2 является реакцией 1-го порядка и рассчитайте константу скорости данной реакции при 375 К.
- б) Если эту же реакцию разложения проводить при 385 К, общее давление в сосуде через 1 ч достигнет 1.55 атм. Вычислите энергию активации данной реакции.
- в) Через значительный промежуток времени в реакционном сосуде осталось пренебрежимо малое количество $\text{SO}_2\text{Cl}_2(g)$. Следовательно, содержимое сосуда можно рассматривать как смесь газообразных SO_2 и Cl_2 . $\text{SO}_2(g)$ превратили в H_2SO_4 и отделили от $\text{Cl}_2(g)$, а последний используют для создания электрода Cl_2/Cl^- . Был

составлен элемент, включающий этот электрод и электрод Cu^{2+}/Cu . Какой из электродов является катодом? $E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = +0.36 \text{ В}$, $E^\circ(\text{Pt}/\text{Cl}_2, \text{Cl}^-) = +1.36 \text{ В}$.

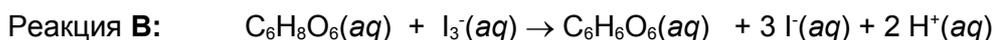
- d)** Вычислите ΔG° для реакции в электрохимической системе из пункта (с).
- e)** Возможным способом разделения SO_2 и Cl_2 является пропускание их смеси над твердым CaO , в результате чего весь SO_2 переходит в сильный электролит CaSO_3 . Вычислите pH раствора CaSO_3 с концентрацией 0.020 М. Константы диссоциации H_2SO_3 равны $K_{a1} = 1.7 \times 10^{-2}$ и $K_{a2} = 6.4 \times 10^{-8}$.

14. Химические часы

Химическая реакция «йодные часы» является классическим экспериментом для демонстрации кинетики химических реакций в действии. Для проведения этой реакции смешивают два прозрачных раствора. Через короткий промежуток времени бесцветная жидкость неожиданно приобретает темно-синий цвет. Существуют различные варианты йодных часов. В одном из них происходит реакция между пероксодисульфат- и йодид-ионами:



Ион I_3^- , образующийся в реакции **A**, очень быстро взаимодействует с аскорбиновой кислотой ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$), присутствующей изначально в данном растворе, с образованием иона I^- (реакция **B**).



Как только израсходуется вся аскорбиновая кислота, ионы I_3^- , которые образовались в ходе реакции **A**, образуют комплекс синего цвета с крахмалом, также присутствующим в растворе (реакция **C**).

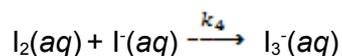
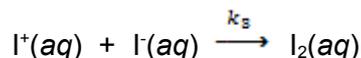
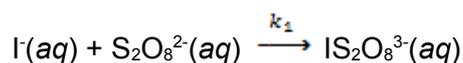


Время t , прошедшее с момента смешения реагентов до появления синей окраски, зависит от химического количества образующихся ионов I_3^- . Величина $1/t$ может быть использована в качестве меры скорости реакции.

Были проведены четыре эксперимента, в которых при 25 °С смешивали по 25.0 мл раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 25.0 мл раствора KI , 5.0 мл 0.020 М раствора $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ и 5.0 мл раствора крахмала и определяли время t , необходимое для появления синей окраски. Полученные результаты представлены в таблице.

Эксперимент	$[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]_0$ (моль/л)	$[\text{KI}]_0$ (моль/л)	t (с)
1	0.200	0.200	20.5
2	0.100	0.200	41.0
3	0.050	0.200	82.0
4	0.200	0.100	41.0

- a) С использованием данных таблицы получите дифференциальное кинетическое уравнение для реакции **A**.
- b) Найдите начальную скорость реакции **A** (моль·л⁻¹·с⁻¹) в эксперименте 1.
- c) Вычислите константу скорости реакции **A** при 25 °С.
- d) Для реакции **A** предложен следующий механизм:



Выведите уравнение для скорости образования $\text{I}_3^-(\text{aq})$, используя приближение стационарных концентрации для всех промежуточных веществ. Согласуется ли приведенный механизм с дифференциальным кинетическим уравнением из п. (a)?

- e) Аскорбиновая кислота является слабой двухосновной кислотой. Для нахождения ее константы диссоциации по первой ступени K_{a1} 50.0 мл 0.100 М раствора аскорбиновой кислоты титровали 0.200 М раствором NaOH. После добавления 1.00 мл раствора NaOH pH раствора стал равным 2.86. Вычислите константу диссоциации K_{a1} аскорбиновой кислоты.
- f) Определите, какие частицы являются преобладающими в растворе аскорбиновой кислоты при pH = 7.82, если для нее $K_{a2} = 2.5 \times 10^{-12}$.

15. Смешение идеальных газов

Два изолированных от окружающей среды сосуда постоянного объема, разделенных перегородкой, находятся в тепловом равновесии при температуре 298 К. Один сосуд

содержит 1.00 моль He(г) и 0.50 моль A(г) при давлении 1.00 атм. Второй сосуд содержит 2.00 моль Ar(г) и 0.50 моль B₂(г) при давлении 1.00 атм.

- a) Укажите, как изменится энтропия системы при удалении перегородки, если смешиваемые газы не реагируют между собой.
- b) Укажите, как изменится энтропия системы при удалении перегородки, если протекает химическая реакция

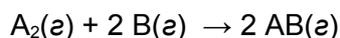


Ответ поясните.

- c) Полагая, что все газы являются идеальными, вычислите давление в системе по окончании реакции. Общая теплоемкость двух сосудов равна 547.0 Дж·°C⁻¹.

16. Кинетика газофазных реакций

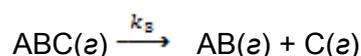
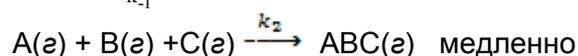
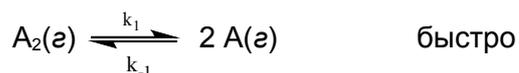
Газофазная реакция



катализируется веществом С. Установлено, что экспериментально наблюдаемая константа скорости реакции линейно увеличивается с ростом концентрации катализатора. Был выполнен ряд измерений при 400 К и [C] = 0.050 mol·L⁻¹:

Эксперимент	[A ₂] (моль·л ⁻¹)	[B] (моль·л ⁻¹)	Начальная скорость (моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹)
1	0.010	0.10	1.600×10 ⁻¹⁰
2	0.010	0.20	3.200×10 ⁻¹⁰
3	0.100	0.20	1.012×10 ⁻⁹

- a) Запишите дифференциальное кинетическое уравнение для данной реакции.
- b) Вычислите значение k_{эксп} при 400 К.
- c) Для данной реакции предложен следующий механизм:



Проверьте, соответствует ли предложенный механизм общему уравнению реакции.

- d) Подтвердите, что предложенный механизм соответствует экспериментальным данным.

е) Вычислите энтальпию диссоциации связи A_2 с использованием следующей информации:

- Если при 400 К $[A_2] = 1.0 \times 10^{-1}$ моль·л⁻¹, то $[A] = 4.0 \times 10^{-3}$ моль·л⁻¹.
- Когда эксперимент 1 повторили при 425 К, начальная скорость реакции возросла в три раза.
- Энергия активации самой медленной стадии равна 45.0 кДж·моль⁻¹.

17. Химическое равновесие

Йод является наиболее тяжелым микроэлементом, необходимым для живых организмов. При высоких температурах устанавливается равновесие между $I_2(g)$ и $I(g)$.

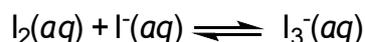
В следующей таблице приведены начальное давление $I_2(g)$ и общее давление для системы в состоянии равновесия при соответствующих температурах.

T (K)	1073	1173
$P(I_2)$ (атм)	0.0631	0.0684
$P_{\text{общ}}$ (атм)	0.0750	0.0918

- Вычислите ΔH° , ΔG° и ΔS° при 1100 К. Допустите, что в рассматриваемом интервале температур ΔH° и ΔS° не зависят от температуры.
- Рассчитайте мольную долю $I(g)$ в равновесной смеси, если численное значение K_p равно половине общего давления.
- Вычислите энергию связи в I_2 при 298 К, допустив, что газы подчиняются законам идеального газа.
- Рассчитайте максимальную длину волны излучения, которое сможет вызвать диссоциацию $I_2(g)$ при 298 К.
- В ходе эксперимента образец $I_2(g)$ облучали в течение 10.0 с лазерным лучом с длиной волны $\lambda = 825.8$ нм и мощностью потока 20.0 Дж·с⁻¹. При этом образовалось 1.0×10^{-3} моль $I(g)$. Вычислите квантовый выход процесса диссоциации (т.е., химическое количество молекул I_2 , продиссоциировавших при поглощении системой одного моля фотонов).

18. Равновесия с участием йода

Питьевая вода может содержать небольшие количества примесей, наносящих вред живым организмам. На Международной космической станции йод используется в качестве дезинфицирующего средства для питьевой воды. В водном растворе I_2 образует ряд неорганических производных, таких как йодноватистая кислота HOI , йодат-ион IO_3^- , йодид-ион I^- и трийодид-ион, I_3^- . Между I_2 , I^- и I_3^- в водном растворе устанавливается следующее равновесие:



При добавлении дихлорметана CH_2Cl_2 к водному раствору йода происходит распределение I_2 между водной и органической фазами согласно приведенному ниже равновесию, константа которого равна 150:



- Какие частицы выступают в роли кислоты Льюиса в гомогенной равновесной реакции?
- Одним из методов определения концентрации I_2 и I_3^- в растворе является титрование стандартным раствором $S_2O_3^{2-}$. В результате протекания окислительно-восстановительной реакции I_2 или I_3^- взаимодействуют с $S_2O_3^{2-}$ с образованием I^- и $S_4O_6^{2-}$. Запишите уравнения химических реакций, протекающих при титровании I_2 и I_3^- раствором $S_2O_3^{2-}$. В обеих реакциях укажите окислитель и восстановитель. Какова степень окисления S в $Na_2S_2O_3$?
- Для определения константы равновесия реакции, в которой участвуют I_2 , I^- и I_3^- в водном растворе, были проведены следующие эксперименты при 298 К. При добавлении 50.0 мл 0.010 М водного раствора KI к 25.0 мл раствора I_2 в CH_2Cl_2 образовались две фазы: водная и органическая. Предположим, что объем фаз при смешении не изменяется. Для определения концентраций I_2 в органической и водной фазах аликвоту органической фазы объемом 5.00 мл разбавили до 100.0 мл растворителем CH_2Cl_2 . В спектре разбавленного раствора I_2 в видимой области, записанном в ячейке с длиной оптического пути 1.00 см, при длине волны 510.0 нм наблюдалась полоса с максимальным поглощением 0.516. Молярный коэффициент поглощения $\epsilon(510 \text{ нм})$ для I_2 в растворе CH_2Cl_2 равен $858 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Вычислите равновесные концентрации I_2 в органической и водной фазах.
- Для определения равновесных концентраций I^- и I_3^- из водной фазы была отобрана аликвота объемом 25.0 мл. Для предотвращения испарения I_2 к этому

раствору был добавлен избыток KI, а именно, 10.0 мл 0.100 M раствора KI. Затем полученный раствор оттитровали 0.0100 M раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Точка эквивалентности была достигнута при добавлении 3.10 мл раствора $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Вычислите равновесные концентрации I^- и I_3^- в водной фазе, а также соответствующую константу равновесия при 298 K.

е) Вычислите $\Delta_f G^\circ[\text{I}_2(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]$, если $\Delta_f G^\circ[\text{I}_2(\text{aq})] = 16.4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.

Задача 19. Осмометрическое определение молярной массы

Измерение осмотического давления – один из методов определения молярной массы больших молекул, например полимеров. Основной частью осмометра (прибора для измерения осмотического давления) является полупроницаемая мембрана, отделяющая исследуемый раствор от чистого растворителя. Обусловленный градиентом концентраций перенос растворителя в раствор через мембрану называют осмосом.

Поливинилхлорид (PVC) – один из наиболее широко используемых видов пластмасс. Его получают в реакции цепной полимеризации. В этом процессе мономерные звенья последовательно присоединяются к растущему концу цепи. Обычно цепная полимеризация включает три ключевые стадии: иницирование, рост и обрыв цепи. В реакции обрыва две растущие полимерные цепи образуют либо одну (рекомбинация), либо две (диспропорционирование) «мертвые» полимерные цепи. Для осмометрического определения молярной массы образца PVC приготовили раствор 7,0 г полимера в циклогексаноне ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}$) общим объемом 1,0 л при 295 K. Разделенные мембраной отсеки осмометра заполнили приготовленным раствором с плотностью $0,980 \text{ г}/\text{см}^3$ и чистым растворителем до одинаковой высоты. По достижении равновесия высота жидкости в отсеке с раствором превысила уровень чистого растворителя на 5,10 см.

а) Рассчитайте осмотическое давление раствора и среднечисловую молярную массу образца PVC (плотность $\rho = 13,6 \text{ г}/\text{см}^3$, $g = 9,81 \text{ м}/\text{с}^2$).

б) Длиной кинетической цепи (ν) называют число мономерных звеньев прореагировавших в расчете на один образовавшийся при иницировании активный центр. Эта величина характеризует способ обрыва цепи. Для цепной полимеризации винилхлорида с образованием PVC концентрация активных

центров и изменение концентрации мономера равны соответственно $1,00 \times 10^{-8}$ М и $2,85 \times 10^{-6}$ М. Рассчитайте длину кинетической цепи ν .

с) Укажите, каким способом (рекомбинация или диспропорционирование) происходит обрыв цепи.

d) Давление паров циклогексанона равно 4,33 торр при 25 °С. Рассчитайте давление паров приготовленного раствора поливинилхлорида.

e) Чистый циклогексанон замерзает при -31,000 °С. Рассчитайте криоскопическую постоянную циклогексанона, если исследуемый раствор PVC замерзает при -31.003 °С.

19. **Разрешенные уровни энергии и необходимые условия поглощения ЭМИ**

Экспериментально установлено, что уровни внутренней энергии атома или молекулы M принимают строго определенные значения – квантуются. Под внутренней энергией частицы M понимают ее полную энергию за вычетом энергии поступательного движения как целого. Энергия поступательного движения M равна кинетической энергии свободной частицы той же массы, движущейся вдоль выбранного направления с постоянной скоростью. Эта величина не квантуется, но и не играет роли в процессе поглощения света частицей M . Для атомов внутренняя энергия связана с движением электронов относительно ядра. Для молекул, в дополнении к электронному, появляются вклады колебательного и вращательного движения. Разрешенные уровни внутренней энергии M нумеруют в порядке возрастания энергии: E_1, E_2, E_3, \dots и называют энергетическими уровнями. Низший энергетический уровень, E_1 , называют основным, а о молекуле с такой энергией говорят, что она находится в основном состоянии. Все более высокие энергетические уровни M называют возбужденными, а о молекуле говорят, что она находится в возбужденном состоянии. То есть молекула M может находиться только в одном основном состоянии, но в бесконечном множестве возбужденных. Каждый атом или молекула обладает уникальным набором энергетических уровней.

Если направить на содержащий молекулы M образец поток монохроматического света с длиной волны λ , то возможен обмен энергии между веществом и электромагнитным излучением (ЭМИ). При таком взаимодействии полагают, что монохроматический пучок состоит из одинаковых фотонов, движущихся параллельно оси пучка со

скоростью света. Энергия фотона определяется как $E_{\text{photon}} = h\nu$, где h – постоянная Планка, ν – частота ЭМИ, связанная с длиной волны соотношением $\nu = c/\lambda$ (поскольку c – константа, монохроматический свет однозначно характеризуется любой из величин λ или ν).

Молекула M может поглощать энергию ЭМИ, изменяя свое энергетическое состояние от начального E_{initial} до конечного E_{final} . Например, если молекула находилась в основном состоянии с наименьшей энергией E_1 , то ее конечная энергия (E_{final}) может принимать одно из значений E_2, E_3, E_4, \dots . Как следствие, количество поглощенной молекулой M от внешнего источника энергии ограничено значениями: $\Delta E = E_n - E_1$, где $n=2, 3, \dots$. Закон сохранения энергии требует, чтобы разрешенное получаемое молекулой количество энергии ΔE в точности равнялось убыли энергии внешнего источника.

Если источником энергии служит свет, то способность молекул M поглощать фотон из потока определяется частотой ν ЭМИ. Поглощение может происходить только тогда, когда энергия фотона в точности равна одному из допустимых значений ΔE молекулы M . Таким образом, фундаментальное необходимое условие поглощения света молекулами M записывается в виде $h\nu = \Delta E$. В зависимости от природы молекул и особенностей энергетических уровней на переходы накладываются дополнительные правила отбора.

Закрытая трубка, содержащая атомы водорода (H) в газовой фазе облучается монохроматическим светом. Проведено шесть экспериментов, отличающихся только длиной волны используемого света, λ .

Номер опыта	1	2	3	4	5	6
λ , нм	129,6	121,6	101,6	97,25	94,97	94,11

Установите опыты, в которых будет происходить поглощение света атомами водорода, и опишите происходящие переходы.

Справочные данные:

Разрешенные уровни энергии электрона в атоме водорода (в единицах СИ):

$$E_n = -\frac{R_H}{n^2}, \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

где $R_H = 2,1787 \times 10^{-18}$ Дж – константа (не зависит от квантового числа “ n ”).

Считайте, что изначально все атомы водорода в образце находились в основном электронном состоянии, а единственным условием поглощения света является закон сохранения энергии (правил отбора относительно квантового числа “n” нет).

20. Колебательные и вращательные уровни энергии двухатомной молекулы

Часть А: Энергии вращательных уровней

В приближении жесткого ротатора энергии разрешенных вращательных уровней двухатомной молекулы в газовой фазе АВ(г) определяются соотношением:

$$E_{\text{rotation}} = B J(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

где $B = \frac{h^2}{8\pi^2 I}$ – свойство молекулы, называемое вращательной постоянной (B дано в

единицах СИ); h – постоянная Планка; I – момент инерции молекулы ($I = \mu R^2$, где R – длина связи, а μ – приведенная масса). Приведенная масса двухатомной молекулы АВ находится через массы атомов m_A и m_B по формуле

$$\mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B}$$

Считается, что длина связи R не изменяется при замещении атомов А или В какими-либо другими их изотопами.

При действии на газообразные молекулы микроволнового излучения, находившаяся в состоянии с вращательным квантовым числом $J = J_i$ молекула может поглощать фотон, переходя на более высокий уровень с $J = J_f$. Правилами отбора разрешены только те переходы между вращательными состояниями, при которых $J_f = J_i + 1$.

По данным эксперимента вращательная постоянная молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ равна $B = 23,115$ Дж·моль⁻¹. Массы нуклидов в этой молекуле равны: ^{12}C – 12 а.е.м. по определению, ^{16}O – 15,994915 а.е.м. Максимальная длина волны ЭМИ, способного вызвать переходы между вращательными уровнями энергии молекул $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ составляет $\lambda = 0,25876$ см.

- Каковы значения J_i и J_f для молекулы, поглощающей фотон с длиной волны 0,25876 см?
- Рассчитайте момент инерции и длину связи в молекуле CO.

- c) Предскажите значения вращательных постоянных B для изотопмерных молекул: $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$ и $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$. (Дополнительно: массы $^{18}\text{O} = 17,999159$ и $^{13}\text{C} = 13,003355$ а.е.м.)
- d) Рассчитайте наибольшую длину микроволнового излучения, которая может быть поглощена каждой из молекул $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$.

Часть В: Энергии колебательных и вращательных уровней

В приближении гармонического осциллятора энергии разрешенных колебательных уровней двухатомной молекулы в газовой фазе АВ(г) определяются соотношением:

$$E_{\text{vibration}} = \left(v + \frac{1}{2}\right)\varepsilon, \quad v = 0, 1, 2, \dots$$

где ε - характеристическое свойство колебания в молекуле:

$$\varepsilon = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$$

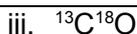
в этом выражении h – постоянная Планка, k – силовая постоянная молекулы, μ – приведенная масса. В единицах СИ, ε выражают в Дж, k в $\text{Н}\cdot\text{м}^{-1}$, μ в кг. Установлено, что силовая постоянная не зависит от изотопного состава молекул. При действии на газообразные молекулы инфракрасного (ИК) излучения, находившаяся в состоянии с колебательным квантовым числом $v = v_i$ молекула может поглощать фотон, переходя на более высокий уровень с $v = v_f$. Правилами отбора разрешены только те переходы между колебательными состояниями, при которых $v_f = v_i + 1$.

Но поглощение света в ИК области может изменять не только колебательные, но и одновременно вращательные состояния молекулы в соответствии с правилами отбора для квантовых чисел v и J . Это обусловлено тем, что разрешенные колебательно-вращательные уровни энергии молекулы определяются соотношением:

$$E_{\text{rot.+vib.}} = E_{\text{rotation}} + E_{\text{vibration}}$$

- a) Силовая постоянная молекулы СО равна $1901,9 \text{ Н}\cdot\text{м}^{-1}$. Рассчитайте ε в $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ (с точностью 4 значащие цифры) для каждой из следующих изотопмерных молекул СО:

- i. $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$
- ii. $^{12}\text{C}^{18}\text{O}$



b) Рассчитайте длину волны (с точностью 4 значащие цифры) ИК-излучения, поглощаемого молекулой при переходе из состояния с $(v, J) = (0, 0)$ в состояние с $(v, J) = (1, 1)$ для каждой из следующих изотопмерных молекул CO:



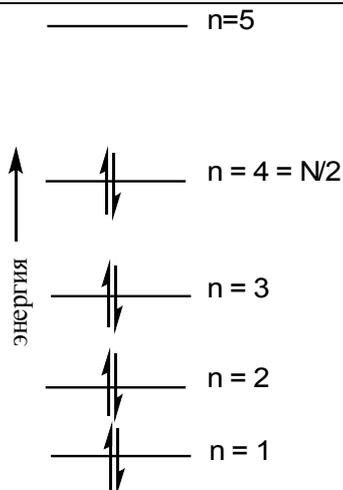
21. Частица в ящике: цианиновые красители и полиены

Базовая задача квантовой механики «о частице в одномерном ящике» описывает движение частицы между двумя непроницаемыми для нее стенками, находящимися на расстоянии L . Разрешенные уровни энергии частицы в одномерном ящике определяются выражением

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2} \quad \text{где } n = 1, 2, 3, \dots$$

h – постоянная Планка, m – масса частицы, L – длина ящика.

Электронные спектры поглощения сопряженных линейных молекул можно моделировать с помощью задачи о частице в одномерном ящике. При этом делокализованные π -электроны рассматриваются как свободные частицы, размещенные на разрешенных энергетических уровнях в соответствии с принципом Паули. Если молекула содержит N делокализованных π -электронов, то в ее основном состоянии полностью заняты уровни с n от 1 до $N/2$. На представленном ниже рисунке изображены уровни энергии для сопряженной молекулы с $N = 8$.

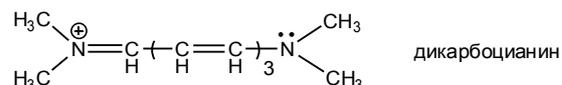
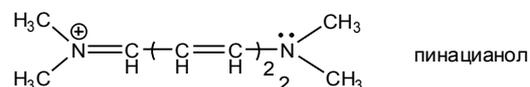
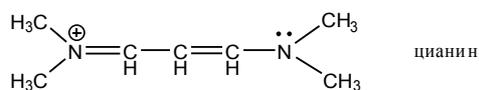


Уровни энергии для системы, содержащей 8 «свободных» электронов, $N=8$

Низший по энергии электронный переход в такой системе отвечает возбуждению одного из электронов с уровня с $n = 4 (N/2)$ на уровень с $n = 5 (N/2 + 1)$. Длина волны (λ) ЭМИ, поглощение которого сопровождается такой переход, должна удовлетворять уравнению:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}, \quad \Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} \left[\left(\frac{N}{2} + 1\right)^2 - \left(\frac{N}{2}\right)^2 \right] = \frac{h^2}{8mL^2} (N + 1)$$

Изображенные ниже цианин, пинацианол и дикарбоцианин представляют собой красители, молекулы которых имеют цепь сопряжения.



- Приведите резонансные формы молекул трех красителей.
- Делокализованные электроны способны свободно двигаться вдоль главной цепи молекул между концевыми атомами азота, включая расстояние не

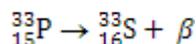
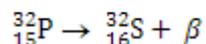
превышающее длины одной связи по другую сторону от концевых атомов азота. Для расчета энергии уровней этих электронов можно применить модель «частица в ящике». В качестве длины ящика следует принять суммарную длину разделяющих атомы азота углерод-углеродных связей и двух дополнительных участков, находящихся за атомами азота вне цепи (длина участка равна длине связи). Определите число N делокализованных электронов в молекуле каждого из красителей.

- с) В экспериментальном спектре электронного поглощения этих соединений максимумы полос поглощения (λ_{\max}) отвечают 525, 605 и 705 нм для цианина, пинацианола и дикарбоцианина соответственно. Рассчитайте ΔE для каждого из красителей.
- d) Укажите, какова длина участка свободного движения электронов в этих молекулах.
- e) Поскольку делокализованные π -электроны сопряженной системы полиена свободно движутся вдоль цепи углеродных атомов, но неспособны покинуть молекулу, их можно рассматривать как частицы в ящике, конфигурация которого задается углеродным скелетом неразветвленного полиена. Средняя длина углерод-углеродной связи для углеводорода в молекуле которого чередуются одинарные и двойные связи равна 140 пм. Тогда длина цепи углеродных атомов (длина ящика) примерно равна $L = 2j \cdot 140$ пм, где j – число двойных связей в цепи полиена. Определите число делокализованных электронов N и длину ящика L для молекул 1,3-бутадиена и 1,3,5-гексатриена.
- f) Оцените частоту и длину волны низшего по энергии электронного перехода для 1,3-бутадиена и 1,3,5-гексатриена.

22. Радиоактивный распад

Несмотря на то, что для фосфора известны 23 изотопа (все возможные изотопы в ряду от ^{24}P до ^{46}P), только изотоп ^{31}P (с ядерным спином $\frac{1}{2}$) устойчив и является единственным распространенным в природе (100 %). Полуцелочисленный спин и распространенность в природе делают изотоп ^{31}P подходящим для исследования биомолекул, в частности ДНК, с помощью спектроскопии ядерного магнитного резонанса (ЯМР). Периоды полураспада еще двух радиоактивных изотопов фосфора

таковы, что делают их подходящими для научных исследований (^{32}P имеет период полураспада 14,3 дня, а ^{33}P – 25,3 дня). Оба радиоизотопа являются β -излучателями; их распад описывается следующими ядерными реакциями:

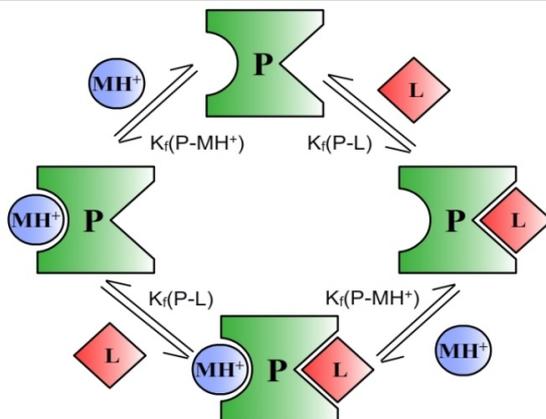


изотоп	масса (а.е.м.)
^{32}P	31,97390727
^{33}P	32,9717255
^{32}S	31,97207100
^{33}S	32,97145876

- Рассчитайте энергию β -частиц, испускаемых в реакциях распада ^{32}P и ^{33}P .
- Для защиты от β -излучения обычно используют свинец. Однако, в случае β -излучения высокой энергии возможен вторичный процесс испускания рентгеновских лучей, известный как тормозное излучение (Bremsstrahlung). Следовательно, защитный слой должен включать легкие материалы, такие как плексиглас, пластик, дерево, вода. При экранировании β -излучения от изотопа ^{32}P , образуется рентгеновское излучение с $\lambda = 0,1175$ нм. Рассчитайте энергию соответствующих фотонов в эВ.
- Найдите массу ^{32}P в образце активностью 0,10 Ки (1 Ки = $3,7 \times 10^{10}$ распадов/с).
- Начальная активность образца, содержащего радиоизотопы ^{32}P и ^{33}P , составляла 9136,2 Ки. Рассчитайте начальное соотношение $^{32}\text{P}/^{33}\text{P}$ в образце, если его активность уменьшилась до 4569,7 Ки за 14,3 дня.

23. Взаимодействие фермент-субстрат

В биологических системах очень часто для белков, таких как ферменты или рецепторы, характерно одновременное связывание с несколькими лигандами или субстратами. Связывание первого лиганда обычно влияет на связывание второго лиганда положительно или отрицательно. Предположим, что существует белок **P**, который может связываться с двумя различными лигандами **L** и **MH⁺**, как показано на рисунке, представленном ниже.



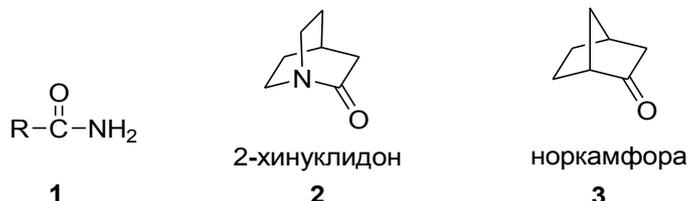
Для простоты предположите, что связывание этих двух лигандов происходит независимо друг от друга, то есть, связывание первого лиганда не изменяет константу образования комплекса для второго лиганда.

- Равные объемы 100 мкМ растворов лиганда **L** и белка **P** смешаны в буферном растворе с рН 9.50. Константа образования комплекса $K_f(\text{P-L}) = 2.22 \times 10^4$. Рассчитайте молярные концентрации всех частиц, присутствующих в этом растворе. Какой процент белка **P** связан в комплекс с лигандом **L**?
- Лиганд **M** имеет свободную аминогруппу. Он способен связываться с белком **P** только в своей протонированной форме **MH⁺**. Какой доля лиганда **M** находится в протонированной форме при рН 9.50? $pK_a(\text{MH}^+) = 10.00$.
- Равные объемы 100 мкМ растворов лиганда **M** и белка **P** смешаны в буферном растворе с рН 9.50. Рассчитайте молярные концентрации всех частиц, присутствующих в этом растворе. Какой процент белка **P** связан в комплекс с лигандом **MH⁺**? $K_f(\text{P-MH}^+) = 5.26 \times 10^5$.
- 100 мкл 100 мкМ раствора белка **P**, 50 мкл 200 мкМ раствора лиганда **L** и 50 мкл 200 мкМ раствора лиганда **M** смешаны в буферном растворе с рН 9.50. Какая доля белка **P** присутствует в виде комплекса (i) только с **L**, (ii) только с **MH⁺** и (iii) одновременно с обоими лигандами **L** и **MH⁺**? Рассчитайте молярные концентрации всех частиц, присутствующих в этом растворе.

24. Амиды

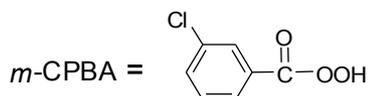
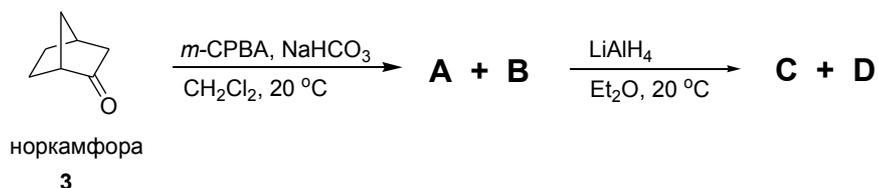
Амидная функциональная группа является одним из ключевых фрагментов молекул в химии и биологии. Типичные ациклические амиды **1** представляют собой устойчивые

системы с планарной амидной группой. В то же время, циклические амиды (содержащие атом азота лактамной группы в голове моста) являются неустойчивыми.

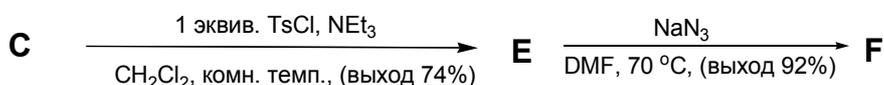


2-Хинуклидон (**2**), типичный представитель таких лактамов, является очень неустойчивым из-за невозможности π -взаимодействия между неподеленной парой атома азота и карбонильной группой. Вследствие этого, амидная группа имеет сходство с амином, что доказывается легкостью образования солей. Органический синтез тетрафторборатной соли 2-хинуклидона является шестистадийным синтезом. В качестве исходного соединения в синтезе используется норкамфора (**3**), а последняя стадия представляет собой азидо-кетонную реакцию Шмидта.

a) Реакция энантимерно чистой норкамфоры (**3**) с *m*-хлорпербензойной кислотой (*m*-CPBA) дает вещества **A** и **B**. Основным продуктом является **A**, который образуется с выходом 78%. Второй изомер **B** образуется в незначительных количествах. Реакция **A** с алюмогидридом лития приводит к образованию **C**, тогда как восстановление **B** дает оптически неактивное соединение **D**. Изобразите структуры соединений **A**, **B**, **C**, **D** и определите абсолютные конфигурации (*R/S*) оптически активных атомов углерода в **A**, **B**, **C** и **D**.



b) Обработка **C** одним эквивалентом тозилхлорида (TsCl) дает соединение **E**, которое превращается в **F** при реакции с одним эквивалентом NaN_3 в диметилформамиде. Изобразите структуры **E** и **F**.



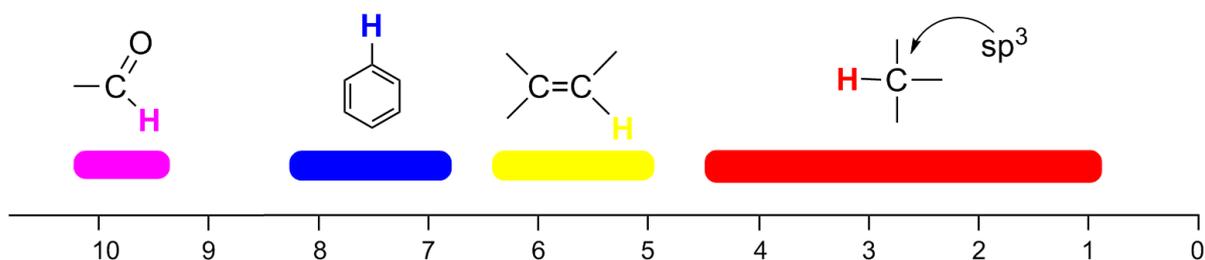
с) Вещество **F** окисляется до предшественника (вещество **G**) целевого продукта хлорхроматом пиридиния (PCC). Целевой продукт **H** образуется при действии на **G** тетрафторборной кислоты (HBF_4) и выделяется в виде тетрафторборатной соли. Кроме этого продукта, в незначительных количествах образуется второй изомер **I**. Изобразите структуры **G**, **H** и **I**.



25. Спектроскопия ЯМР

Спектроскопия ^1H ЯМР

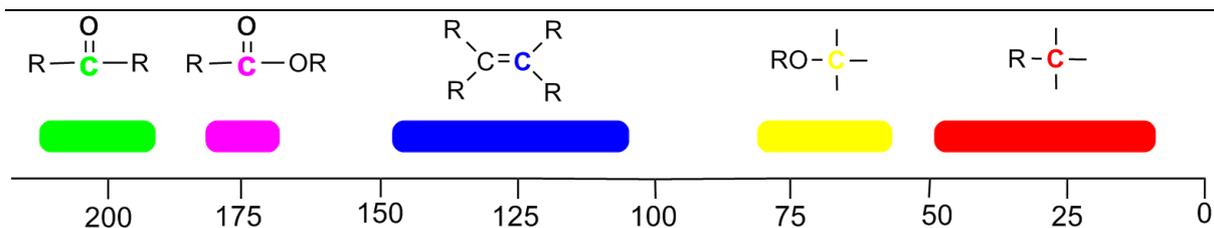
Спектроскопия ^1H ЯМР позволяет идентифицировать атомы водорода в органических молекулах. Исходя из положения сигналов (химического сдвига) и их расщепления, могут быть распознаны тип и порядок соединения атомов водорода в молекулах. Некоторые характерные положения резонансных сигналов атома водорода приведены ниже.



Диапазон положения сигналов протонов различных функциональных групп в спектре ^1H -ЯМР относительно ТМС, м.д.

Спектроскопия ^{13}C ЯМР

Спектроскопия ^{13}C ЯМР является аналогом спектроскопии ^1H ЯМР. Она позволяет идентифицировать атомы углерода в органических молекулах. Спектр ^{13}C ЯМР соединения содержит число синглетных сигналов, равное числу структурно неэквивалентных атомов углерода. Относительные интенсивности сигналов всех видов углерода (первичный, вторичный, третичный и четвертичный) будем считать равными. Некоторые характерные положения резонансных сигналов атома углерода приведены ниже.



Диапазон положения сигналов протонов различных функциональных групп в спектре ^{13}C -ЯМР относительно ТМС, м.д.

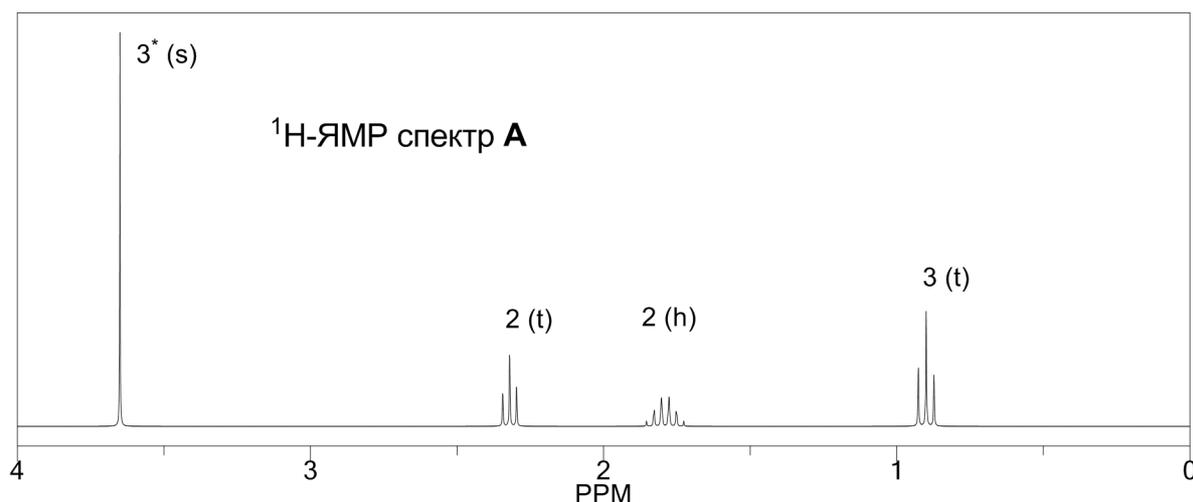
Ниже приводится описание шести структурных изомеров **A**, **B**, **C**, **D**, **E** и **F**, имеющих формулу $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.

- Среди изомеров нет ни одного разветвленного соединения.
- В ИК-спектрах изомеров отсутствует сигнал, соответствующий О-Н-группе.
- В каждом соединении один атом кислорода имеет гибридизацию sp^2 , а второй - sp^3 .

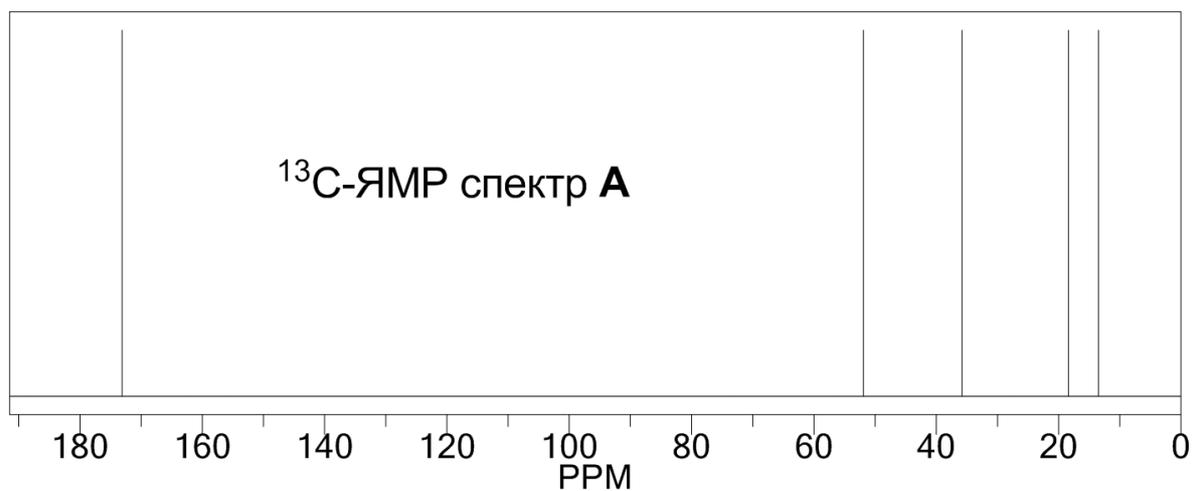
Определите структуры всех изомеров с помощью информации, приведенной выше и анализа спектров ^1H и ^{13}C ЯМР, приведенных ниже.

Сокращения: s = синглет, d = дублет, t = триплет, q = квартет, qui = квинтет, h = секстет.

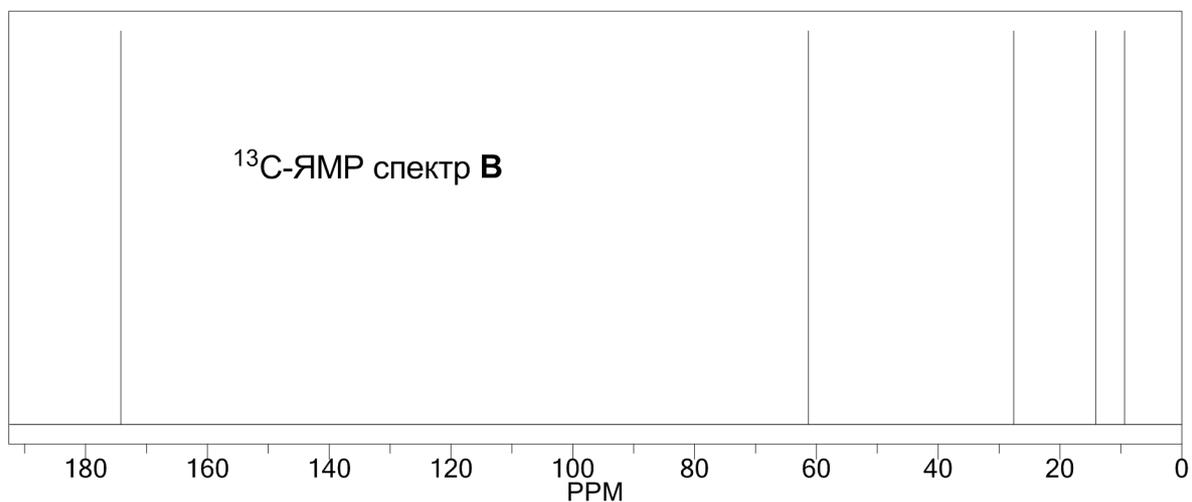
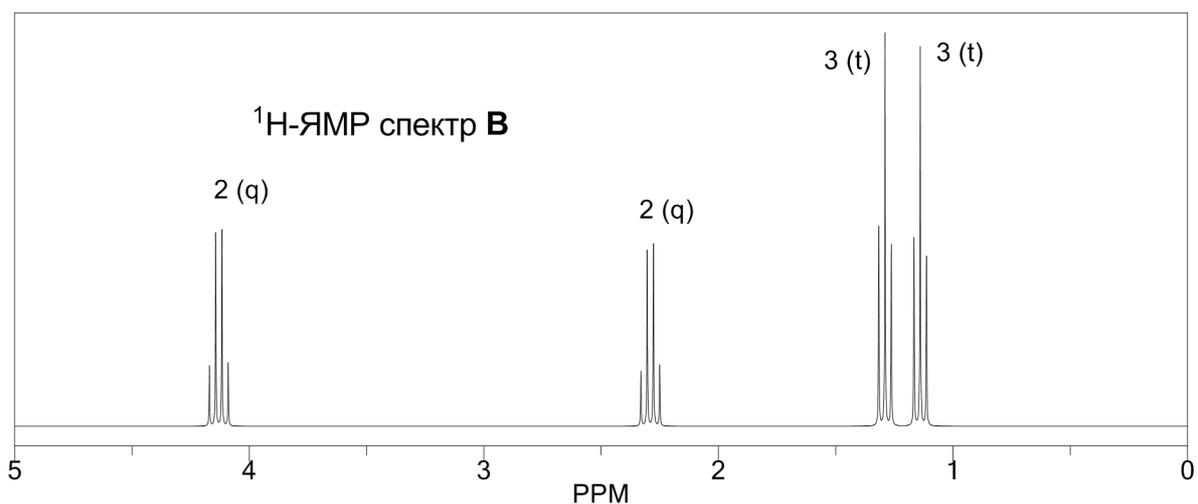
Соединение **A**.



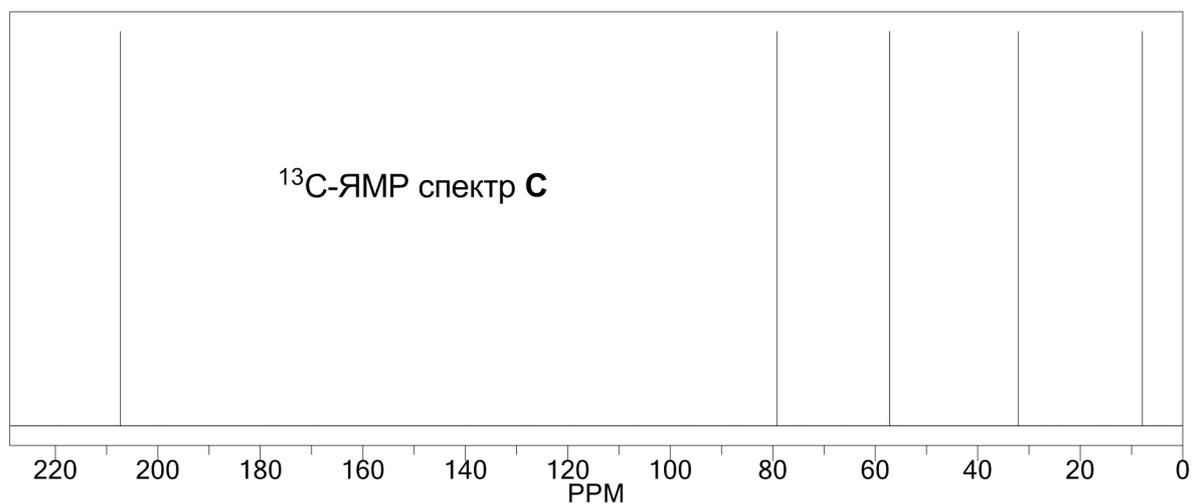
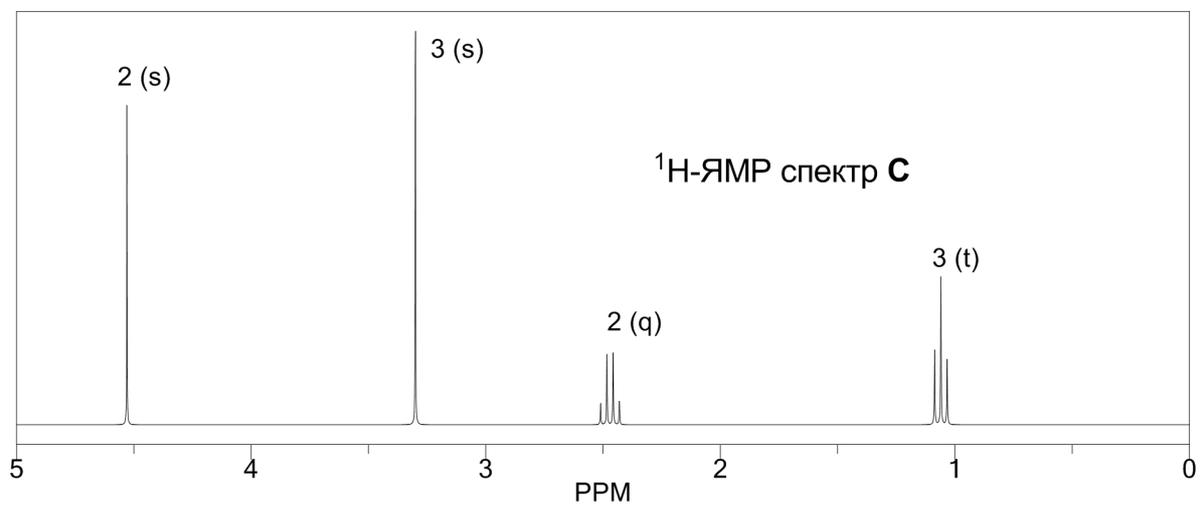
*) Число у пика сигнала показывает количество эквивалентных протонов



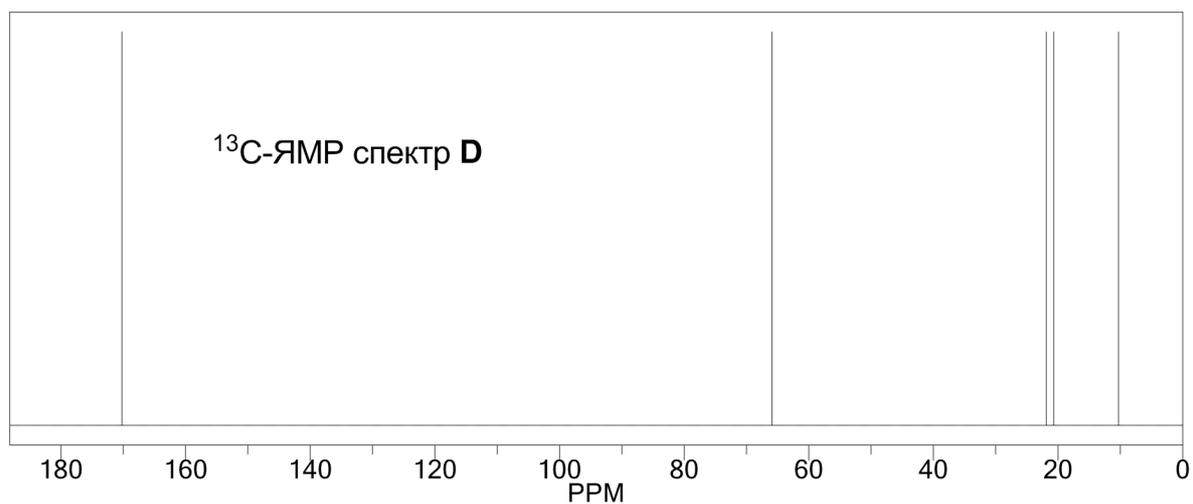
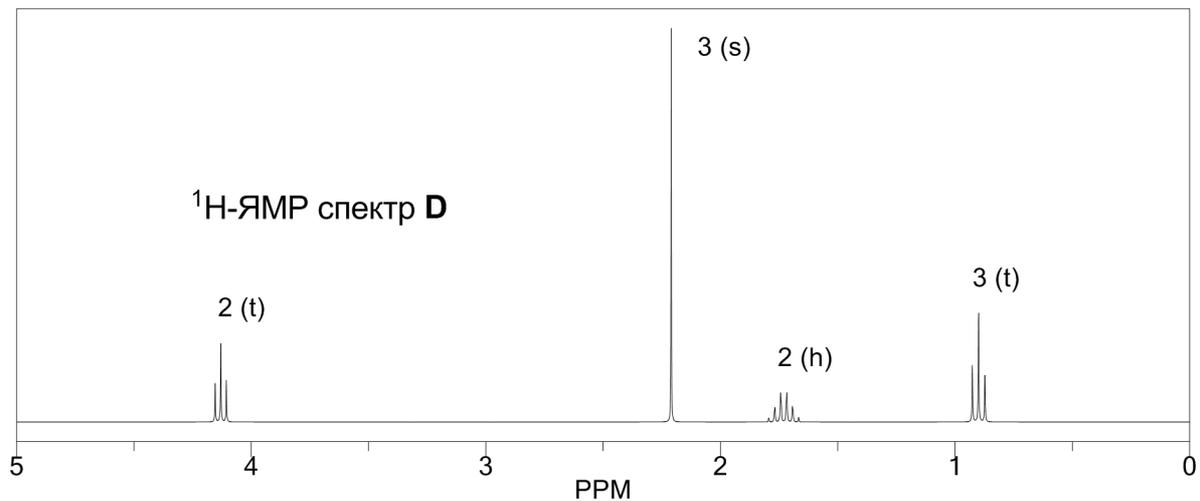
Соединение В



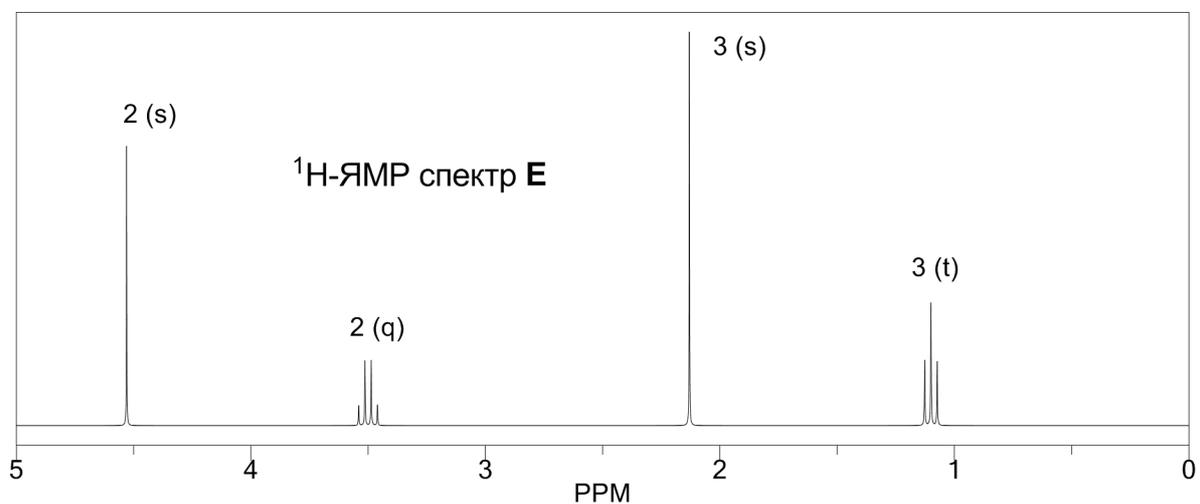
Соединение С

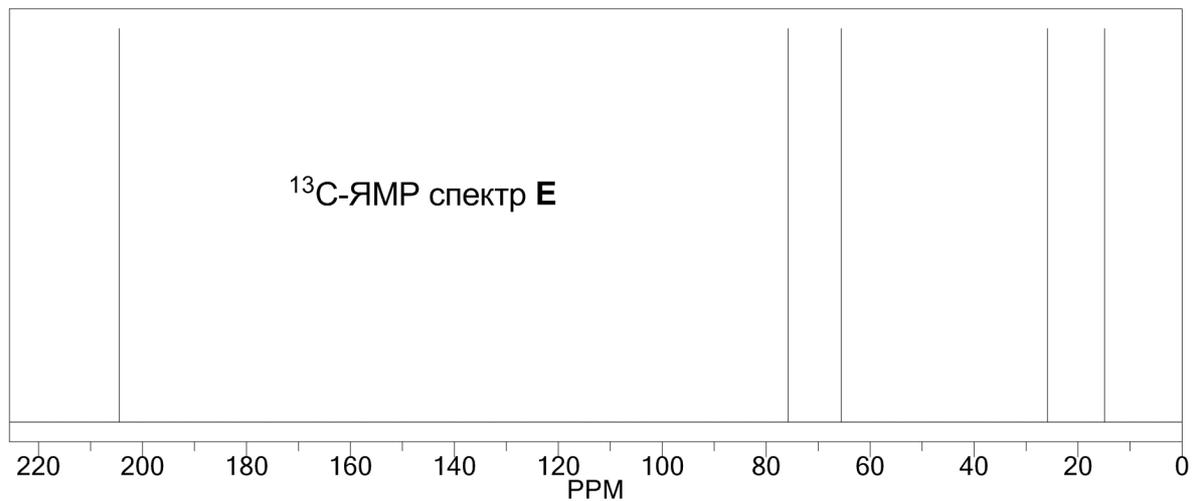


Соединение D

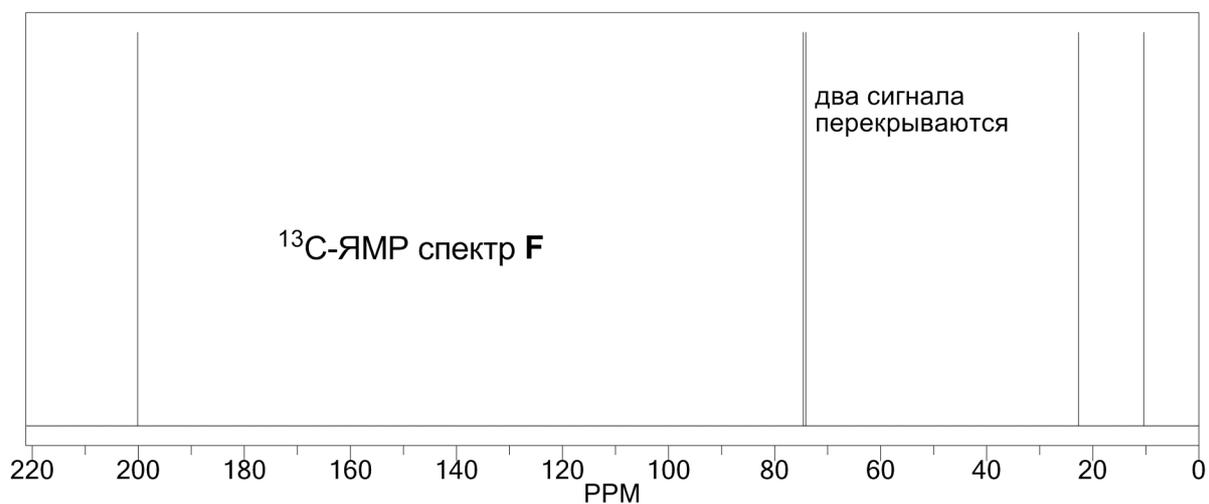
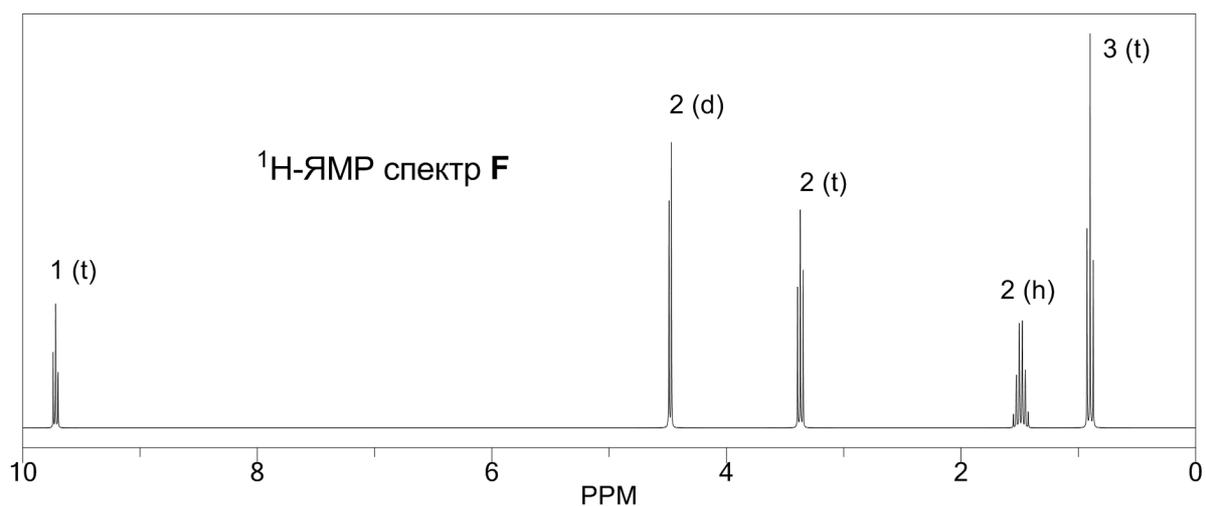


Соединение E



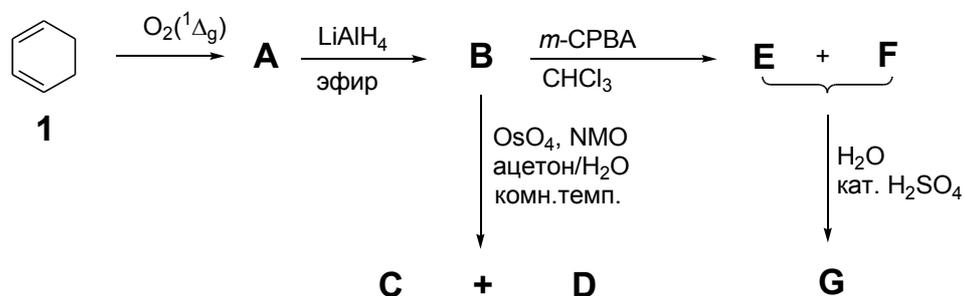


Соединение F



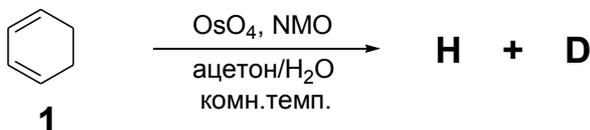
26. Циклиты

Циклиты в последнее время привлекают большое внимание в связи с их разнообразной биологической активностью и участием в качестве интермедиатов в различных синтезах. Полигидроксициклогексаны, такие как инозиты, кверциты и кондуриты, принадлежат к семейству циклитов. Эти соединения могут существовать в виде нескольких стереоизомеров; инозиты, кверциты и кондуриты имеют 9, 16 и 6 возможных стереоизомеров соответственно. Циклогексадиен-1,3 (**1**) является ключевым соединением для синтеза различных производных циклитов. Ниже приведен полный синтез изомерных циклитов, имеющих молекулярную формулу $C_6H_{12}O_4$.



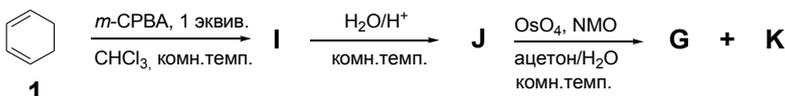
- Реакция циклогексадиена-1,3 (**1**) с синглетным кислородом $O_2(^1\Delta_g)$, генерированным *in situ* при облучении молекулы кислорода в присутствии сенсбилизатора, дает нестабильное бициклическое соединение **A**. Реакция **A** с $LiAlH_4$ в эфире приводит к образованию **B**, спектр ^{13}C ЯМР которого содержит три сигнала. Один из них соответствует атому углерода с sp^2 -гибридизацией.
 - Взаимодействие **B** с OsO_4 в присутствии более чем двукратного избытка *N*-метилморфолин-*N*-оксида (NMO) при комнатной температуре в водном ацетоне приводит к смеси изомеров **C** и **D**, при этом соединение **C** образуется в качестве основного продукта.
 - Окисление **B** *m*-хлорпербензойной кислотой (*m*-CPBA) приводит к смеси диастереомеров **E** и **F**. Обработка этой смеси H_2O в присутствии каталитических количеств H_2SO_4 дает только соединение **G** с молекулярной формулой $C_6H_{12}O_4$ в виде рацемической смеси.
- a) Приведите структуры **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F** и **G** с использованием штрих-клиновидных линий для обозначения относительной конфигурации.
- b) Взаимодействие **1** с OsO_4 в присутствии более чем двукратного избытка NMO при комнатной температуре в водном ацетоне приводит к образованию смеси

диастереомеров **H** и **D**, при этом соединение **H** образуется в качестве основного продукта.



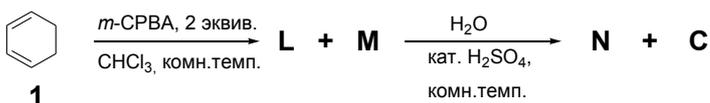
Изобразите структуру **H** с использованием штрих-клиновидных линий.

- c) Реакция циклогексадиена-1,3 (**1**) с эквимольным количеством *m*-хлорпербензойной кислоты (*m*-CPBA) приводит к единственному продукту **I**, который реагирует с H₂O в присутствии каталитических количеств H₂SO₄, давая **J** (не перегруппированный продукт). Взаимодействие **J** с OsO₄ в присутствии избытка NMO при комнатной температуре в водном ацетоне приводит к образованию изомеров **G** и **K**.



Изобразите структурные формулы **I**, **J** и **K** с использованием штрих-клиновидных линий.

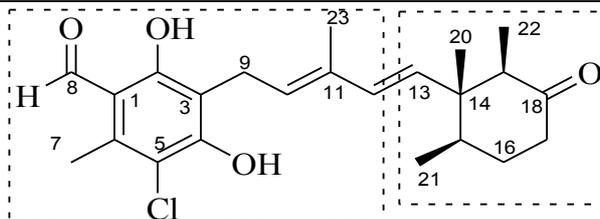
- d) Реакция циклогексадиена-1,3 (**1**) с двумя эквивалентами *m*-хлорпербензойной кислоты (*m*-CPBA) дает смесь диастереомеров **L** и **M**. Реакция этой смеси (**L** и **M**) с H₂O в присутствии каталитических количеств H₂SO₄ приводит к смеси **N** и **C**.



Изобразите структурные формулы **L**, **M**, и **N** с использованием штрих-клиновидных линий.

27. Противовирусный антибиотик

Аскохлорин (противовирусный антибиотик)



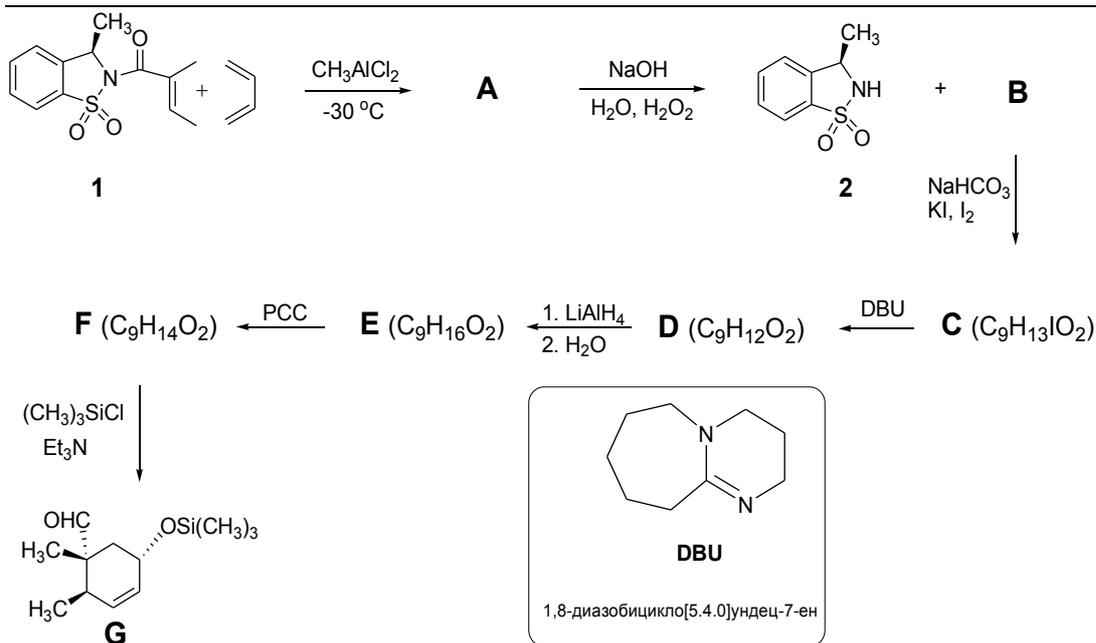
Фрагмент В

Фрагмент А

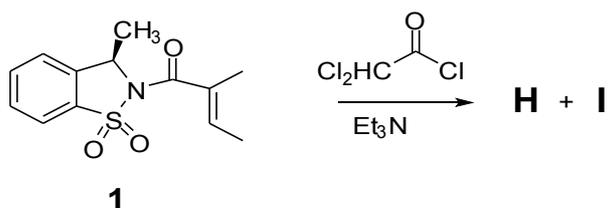
Аскохлорин является противовирусным антибиотиком, полученным из фильтрата бульона, ферментированного *Ascochyta viciae* Libert. Он оказывает сильное тормозящее действие на рост вируса в культуре клеток. Абсолютная стереохимическая конфигурация этого антибиотика была определена с помощью рентгеноструктурного анализа. В связи с высокой биологической активностью, семейство аскохлорина привлекло большое внимание химиков-органиков.

Фрагмент А (синтез правой стороны аскохлорина)

Синтез циклогексаноновой части (правая сторона аскохлорина) начинается с реакции Дильса-Альдера, которая является реакцией [4+2]-циклоприсоединения. Реакция 1,3-бутадиена и хирального диенофила **1** дает циклоаддукт **A** с необходимой стереохимической конфигурацией циклогексаноновой части. Основной гидролиз **A** приводит к хиральному сульфату **2** и хиральной карбоновой кислоте **B**. Карбоновая кислота **B** претерпевает реакцию йодлактонизации (первой её стадией является формирование в качестве интермедиата иона йодония), приводящую к δ -йодлактону **C**. Обработка **C** DBU (ненуклеофильное основание) приводит к образованию соединения **D**. Восстановление **D** LiAlH_4 и последующий гидролиз дает вещество **E**. Селективное окисление **E** хлорхроматом пиридиния (PCC) приводит к соединению **F**. Последующая защита гидрокси-группы $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ позволяет получить вещество **G**.



Кроме реакции [4+2]-циклоприсоединения, соединение **1** может вступать в реакции [2+2]-циклоприсоединения. Например, диенофил **1** вступает в реакцию циклоприсоединения с кетенами (общая формула $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$). Когда диенофил **1** реагирует с 2,2-дихлорацетилхлоридом (синтетический эквивалент кетена) в присутствии основания, образуется смесь изомеров **H** и **I**.

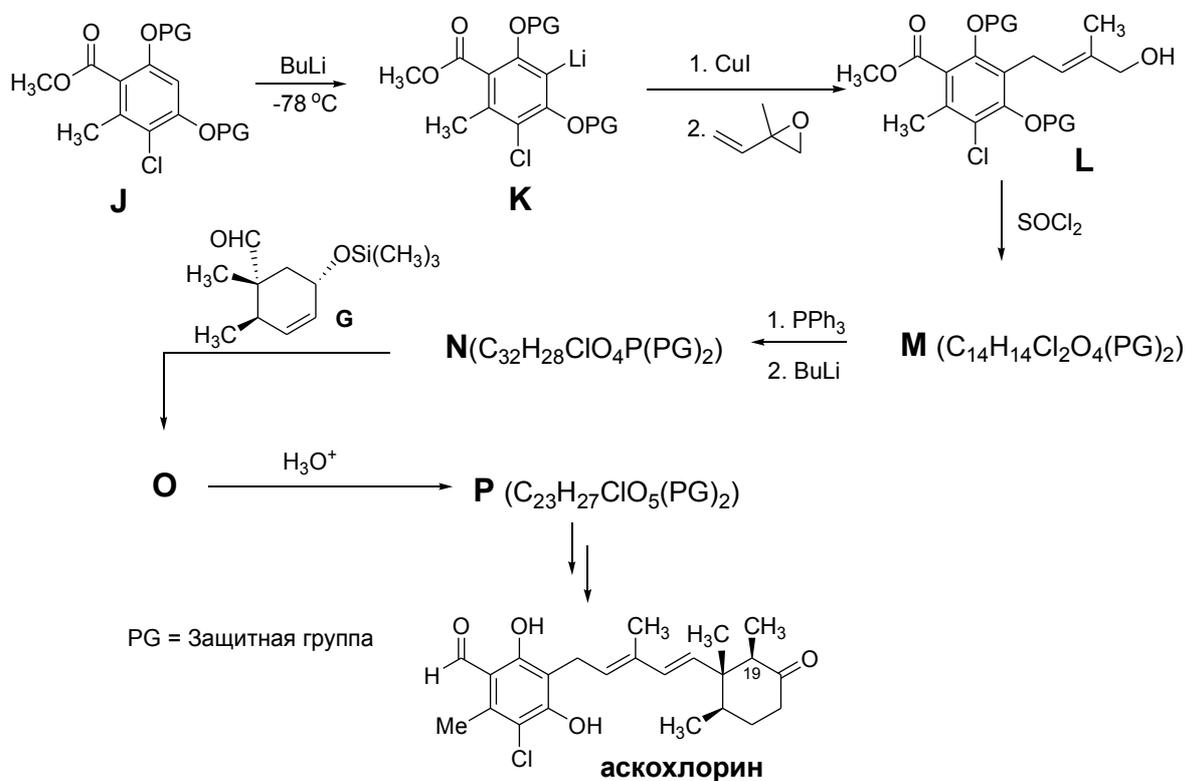


- Изобразите стереохимические структурные формулы соединений **A**, **B**, **C**, **D**, **E** и **F**.
- Приведите структуру кетена, полученного *in situ* из 2,2-дихлорацетилхлорида.
- Изобразите структуры **H** и **I**.

Фрагмент **B** (синтез левой стороны аскохлорина)

Для синтеза левой стороны молекулы (фрагмент **B**) в качестве исходного соединения используется ароматическое соединение **J** (PG – защитная группа для группы -OH). Реакция **J** с сильным основанием (бутиллитий, BuLi) дает литийорганическое

соединение **K**. Обработка этого интермедиата иодидом меди(I) и затем эпоксидом, приводит к соединению **L**. Реакция этого соединения с тионилхлоридом (SOCl_2) позволяет получить **M**. Для объединения фрагмента **A** с фрагментом **B** используется реакция Виттига. Соединение **M** вводят во взаимодействие с трифенилфосфином (PPh_3), а затем продукт этой реакции обрабатывают BuLi для получения промежуточного реагента Виттига **N**. Наконец, создание углерод-углеродной связи достигается за счет реакции альдегида **G** с **N**, что дает соединение **O**, которое имеет углеродный скелет аскохлорина. Для получения вещества **P** группу $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ - в соединении **O** удаляют путем обработки разбавленным раствором кислоты. Для завершения синтеза аскохлорина необходимы еще пять стадий.



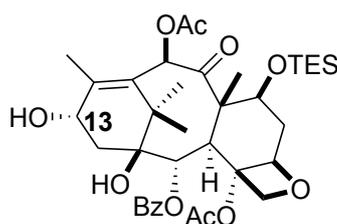
- Предложите механизм превращения **K** в **L**.
- Изобразите структуры соединений **M**, **N**, **O** и **P**.
- Для завершения синтеза аскохлорина из соединения **P** необходимы еще пять стадий:
 - Окисление OH -группы в циклогексильной части.
 - Введение метильной группы у атома C19 (не беспокойтесь о правильной стереохимической конфигурации).

- iii) Превращение сложноэфирной группы в ароматической части в альдегидную.
- iv) Селективное восстановление α,β -ненасыщенного фрагмента в циклогексеновой части.
- v) Удаление защитных групп (PG), что достигается с использованием Bu_4NF (TBAF).

Предложите реагенты для проведения стадий i, ii и iii.

28. Ациклические β -аминокислоты

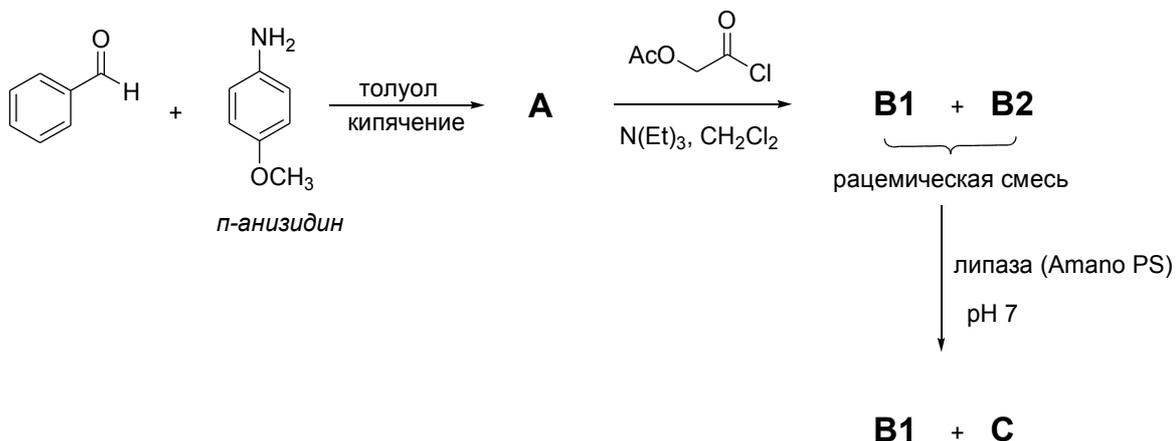
В последние годы ациклические β -аминокислоты привлекли особое внимание после их признания в качестве важного класса соединений в создании и синтезе потенциальных фармацевтических препаратов, таких как Таксол[®] (паклитаксел) и его аналога Таксотер[®] (доцетаксел), которые в настоящее время считаются одними из наиболее важных препаратов в химиотерапии раковых заболеваний. Единственным источником таксола является кора деревьев тихоокеанского тиса *Taxus brevifolia*, но содержание таксола в ней относительно низкое. Для преодоления указанной проблемы химики разрабатывают методы частичного химического синтеза. Эти методы включают присоединение боковой цепи к ОН-группой у атома углерода C13 более доступных производных баккатина-III, как указано ниже. Такие производные могут быть выделены с более высоким выходом из игл различных видов тиса (например, *Taxus baccata*).



производное баккатина-III

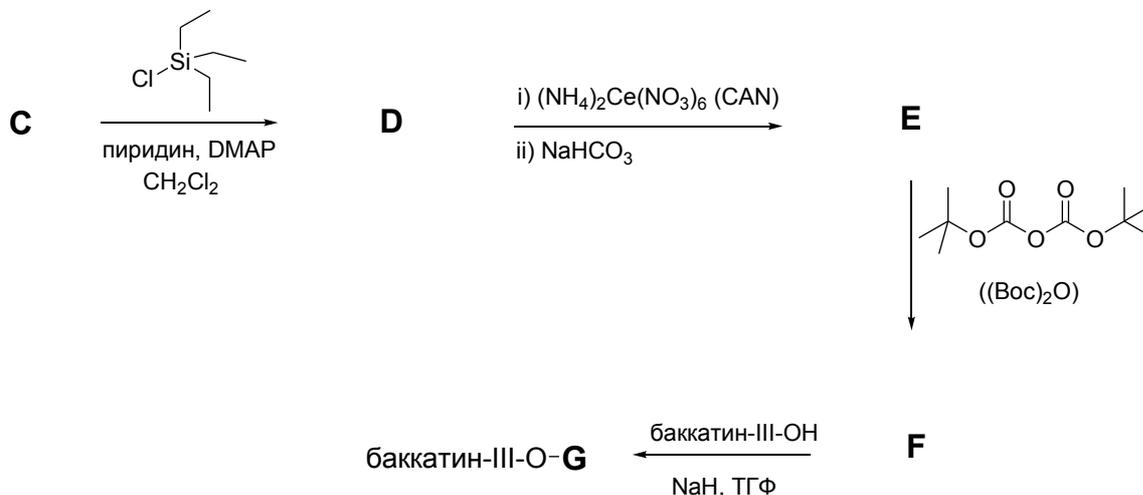
- a) Рацемический синтез боковой цепи начинается с кипячения бензальдегида с *l*-аниридином в толуоле, что позволяет получить соединение **A**. Последующая реакция соединения **A** с ацетоксиацетилхлоридом в присутствии триэтиламина дает рацемическую смесь циклических соединений **B1** и **B2** с молекулярной формулой $\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{NO}_4$. Полученная рацемическая смесь **B1** и **B2** подвергается ферментативному расщеплению при помощи липазы Amano PS. Липазы являются хорошо известными биокатализаторами гидролиза сложноэфирных групп. Они

селективно гидролизуют только сложноэфирную группу одного энантиомера в рацемической смеси. В результате такого гидролиза могут быть выделены **B1** (не реагирующий энантиомер) и **C** (продукт гидролиза). **B1** имеет абсолютную конфигурацию стереоцентров **3R,4S**, в то время как **C** – **3S,4R**.



Изобразите структуру соединений **A**, **B1**, **B2** и **C** с указанием стереохимической конфигурации атомов.

- b) Защита гидроксигруппы в соединении **C** при действии триэтилсилилхлорида в присутствии пиридина и 4-диметиламинопиридина (DMAP) дает соединение **D**. Обработка **D** церий(IV)аммонийнитратом (CAN), подходящим реагентом для окислительного расщепления связи N-арил, с последующей нейтрализацией раствором NaHCO_3 приводит к целевому соединению **E**. Защита целевого β -лактаманного N-блока при действии бис(*трет*-бутил)дикарбоната $(\text{Boc})_2\text{O}$ позволяет получить соединение **F**. На последней стадии производное баккатина-III реагирует с соединением **F** в присутствии NaNH в ТГФ.



Изобразите структуры соединений **D**, **E**, **F** и **G** с указанием стереохимической конфигурации атомов.

29. Жизнь божьей коровки

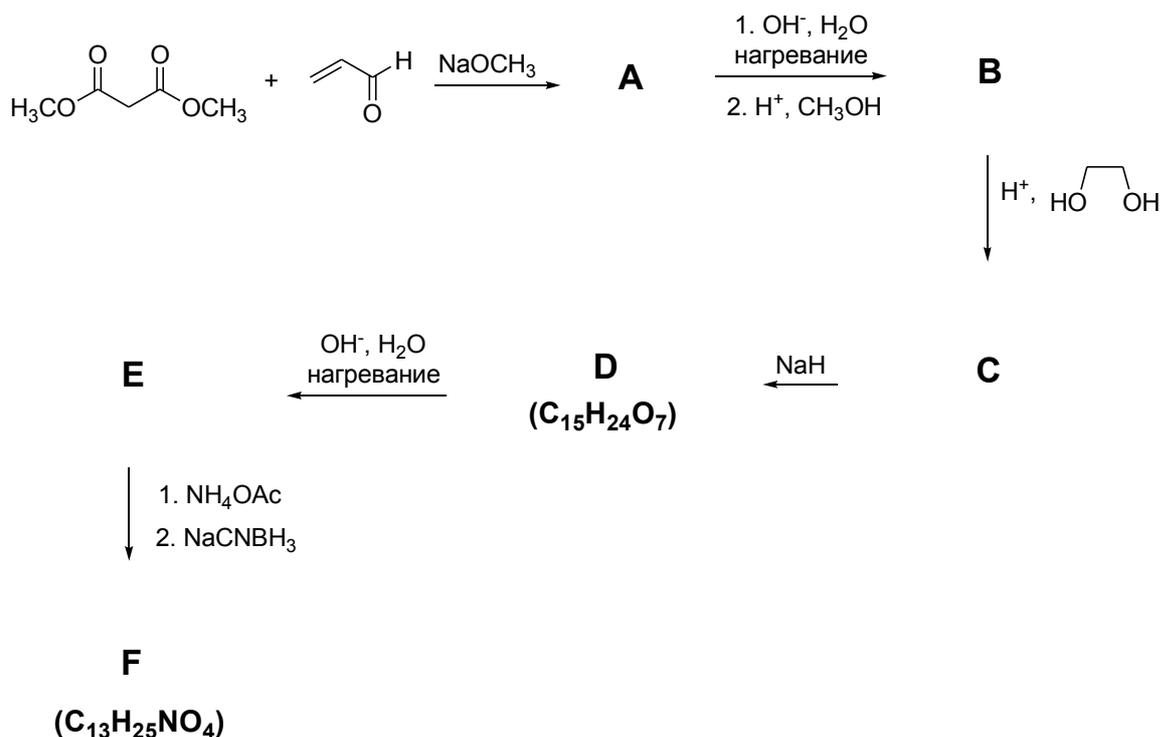


В природе известно много видов семейства божьих коровок (*Coccinellidae*). Кроме своей привлекательности, они играют полезную экологическую роль в контроле популяций некоторых вредных насекомых. Когда им досаждают или беспокоят, божьи коровки испускают из специальных желез капли жидкости. Этот процесс, известный как "рефлекторное кровотечение", служит эффективным отпугивающим средством. Эта жидкость была выделена, охарактеризована и названа кокцинеллином. Структура кокцинеллина приведена ниже.



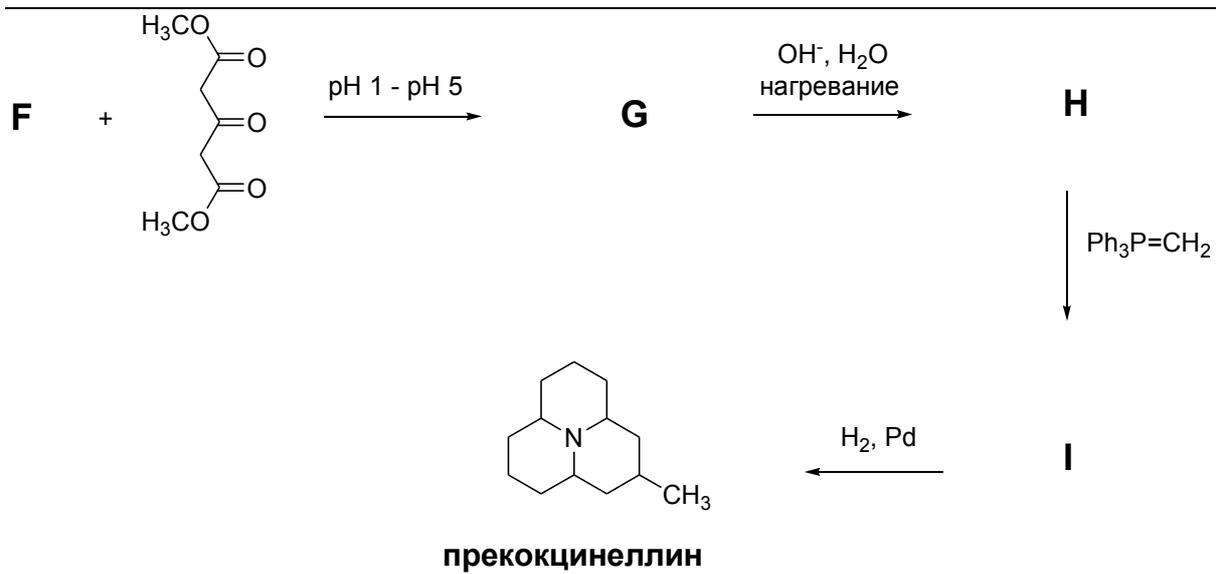
- а) Для лабораторного синтеза кокцинеллина выбраны очень доступные и часто используемые исходные соединения. Реакция между диметилмалонатом и акролеином в присутствии метоксида натрия приводит к соединению **A**. Его нагревание в основном растворе и следующая за ним реакция этерификации метанолом в кислых условиях дают соединение **B**. Спектр ^{13}C ЯМР соединения **B** содержит два характерных сигнала с химическими сдвигами около 170 и 200 м.д. Затем для получения соединения **C** вещество **B** обрабатывают этандиолом-1,2 в слабокислой среде. Сигнал соединения **B** около 200 м.д. исчезает в спектре ^{13}C ЯМР соединения **C**. Соединение **C** подвергают реакции гомоконденсации в присутствии NaNH с образованием соединения **D**. Реакция декарбоксилирования

соединения **D** позволяет получить соединение **E**. На следующей стадии соединения **E** реагирует с ацетатом аммония с последующим восстановлением цианоборгидридом натрия. На этой стадии в результате восстановительного аминирования соединения **E** образуется вещество **F**.



Изобразите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C**, **D**, **E** и **F**.

- b) Далее в соединении **F** удаляют защитные группы при pH 1. Затем pH доводят до 5 и добавляют эфир ацетондикарбоновой кислоты, который способен легко енолизироваться. В результате этой стадии в качестве единственного продукта выделяют **трициклическое** соединение **G**. Изобразите структуру соединения **G**. Предложите вероятный механизм образования соединения **G**. (*Подсказка: после удаления защитных групп образуется ион иминия, который реагирует с енолизированным эфиром ацетондикарбоновой кислоты*)
- c) Заключительная часть синтеза включает в себя реакцию декарбоксилирования соединения **G** в основных условиях, которая приводит образованию соединения **H**. Спектр ^{13}C ЯМР соединения **H** содержит характерный сигнал с химическим сдвигом около 200 м.д. Реакция соединения **H** с метилентрифенилфосфораном дает соединение **I**, которое в последствии гидрируют до прекоксинеллина. На последней стадии синтеза прекоксинеллин окисляют *m*-хлорпербензойной кислотой (*m*-CPBA) до коксинеллина.



Изобразите структуры **H** и **I**.