

**46-ая Международная химическая
олимпиада**

25 июля 2014 года

Ханой, Вьетнам

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР



46th IChO
HANOI, VIETNAM 2014

Имя и фамилия:	Khokhlov Khrystofor
Код студента:	UKR_01
Язык:	RUSSIAN

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ

- Вам дается **дополнительно 15 минут** для ознакомления с текстами всех заданий.
- Этот буклет включает 9 задач, **на решение** которых Вам отводится **5 часов**. Если Вы продолжите работу после команды **СТОП**, Вы получите ноль баллов за текущую задачу.
- Записывайте **ответы и расчеты** только в отведенных для этого местах. **Ответы в других местах оцениваться НЕ будут.**
- Используйте только выданные Вам ручку и калькулятор.
- Вам выдадут бумагу для черновиков. Если Вам потребуется еще бумага для черновиков, используйте обратную сторону листов буклета.
- Задание теоретического тура содержит **54** страницы, включая титульный лист и таблицу периодической системы.
- Вы можете попросить официальную английскую версию для уточнения непонятных формулировок.
- Если Вам необходимо выйти в туалет, поднимите руку, и Вас туда проводят.
- **После сигнала СТОП**, поместите данный буклет в конверт (не заклеивайте его) и оставьте на столе. Не покидайте помещение без разрешения.

Удачи !



Химия: Вкус жизни

Физические постоянные, единицы измерения, формулы и уравнения

Постоянная Авогадро	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8.3145 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
Скорость света	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$
Постоянная Планка	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$
Стандартное давление	$p^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$
Атмосферное давление	$1 \text{ атм} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ мм рт. ст.}$
0°C	273.15 К
Масса электрона	$m_e = 9.1094 \times 10^{-31} \text{ кг}$

1 нанометр (нм) = 10^{-9} м

1 ангстрём (Å) = 10^{-10} м

1 электронвольт (эВ) = $1.6022 \cdot 10^{-19}$ Дж = 96485 Дж·моль⁻¹

Энергия кванта света с длиной волны λ	$E = hc / \lambda$
Энергия 1 моль фотонов	$E_m = hcN_A / \lambda$
Энергия Гиббса	$G = H - TS$
Соотношение между константой равновесия и стандартной энергией Гиббса	$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right)$
Уравнение Вант-Гоффа в интегральной форме	$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$
Соотношение между внутренней энергией, теплотой и работой	$\Delta U = q + W$
Молярная теплоёмкость при постоянном объёме	$C_{v,m} = \left(\frac{dU}{dT}\right)_v$
Изменение внутренней энергии от T_1 до T_2 при постоянной $C_{v,m}$	$U(T_2) = U(T_1) + nC_{v,m}(T_2 - T_1),$
Эффективный магнитный момент в зависимости от числа (n) неспаренных электронов	$\mu_{эфф} = \sqrt{n(n+2)} \text{ м.Б.}$

Задача 1 5 баллов	Код:		Задание	1	2	3	4	5	Всего
	Проверяющий		Максимум	3	7	6	4	7	27
			Очки						

Задача 1. Частица в ящике – приложение к полиенам

В квантовой механике движение π -электронов по цепочке сопряженных связей между атомами углерода описывают в рамках модели «частица в ящике». Энергия π -электрона может быть рассчитана по уравнению:

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

где n – квантовое число ($n = 1, 2, 3, \dots$), h – постоянная Планка, m – масса электрона, L – длина ящика. В данной задаче для оценки длины ящика используется приближение о том, что $L = (k + 2) \times 1.40 \text{ \AA}$ (где k – число двойных связей в сопряженной системе молекулы). При поглощении фотона соответствующей длины волны λ происходит переход π -электрона с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую свободную (НСМО). Применение описанной выше модели дает следующую формулу для расчета длины волны λ поглощаемого света в зависимости от числа k двойных связей в сопряжении (B – числовой коэффициент):

$$\lambda \text{ (нм)} = B \times \frac{(k + 2)^2}{(2k + 1)} \quad \text{уравнение 1}$$

1. Используя уравнение 1 и эмпирическое значение $B = 65.01 \text{ нм}$, **рассчитайте** длину волны поглощаемого света λ (в нм) для октатетраена ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$).

2. **Выведите** уравнение 1 (получите выражение для длины волны света λ (нм), соответствующей электронному переходу с ВЗМО на НСМО, в зависимости от числа двойных связей (k) и фундаментальных констант). **Рассчитайте** теоретическое значение числового коэффициента B_{calc} .

3. Необходимо синтезировать линейный сопряженный полиен, у которого длина волны света, соответствующего переходу π -электрона с ВЗМО на НСМО, ближе всего к 600 нм. Используя Ваше выражение из пункта 2, **найдите число сопряженных двойных связей** в такой молекуле (k) и **изобразите** ее структуру. [Если Вы не смогли решить пункт 2, используйте уравнение 1 со значением $B = 65.01$ нм для расчета.]

4. Для найденного в пункте 3 полиена **рассчитайте** разность энергий НСМО – ВЗМО ΔE (в кДж·моль⁻¹).

Если Вы не решили пункт 3, можете принять $k = 5$ для данного расчета.

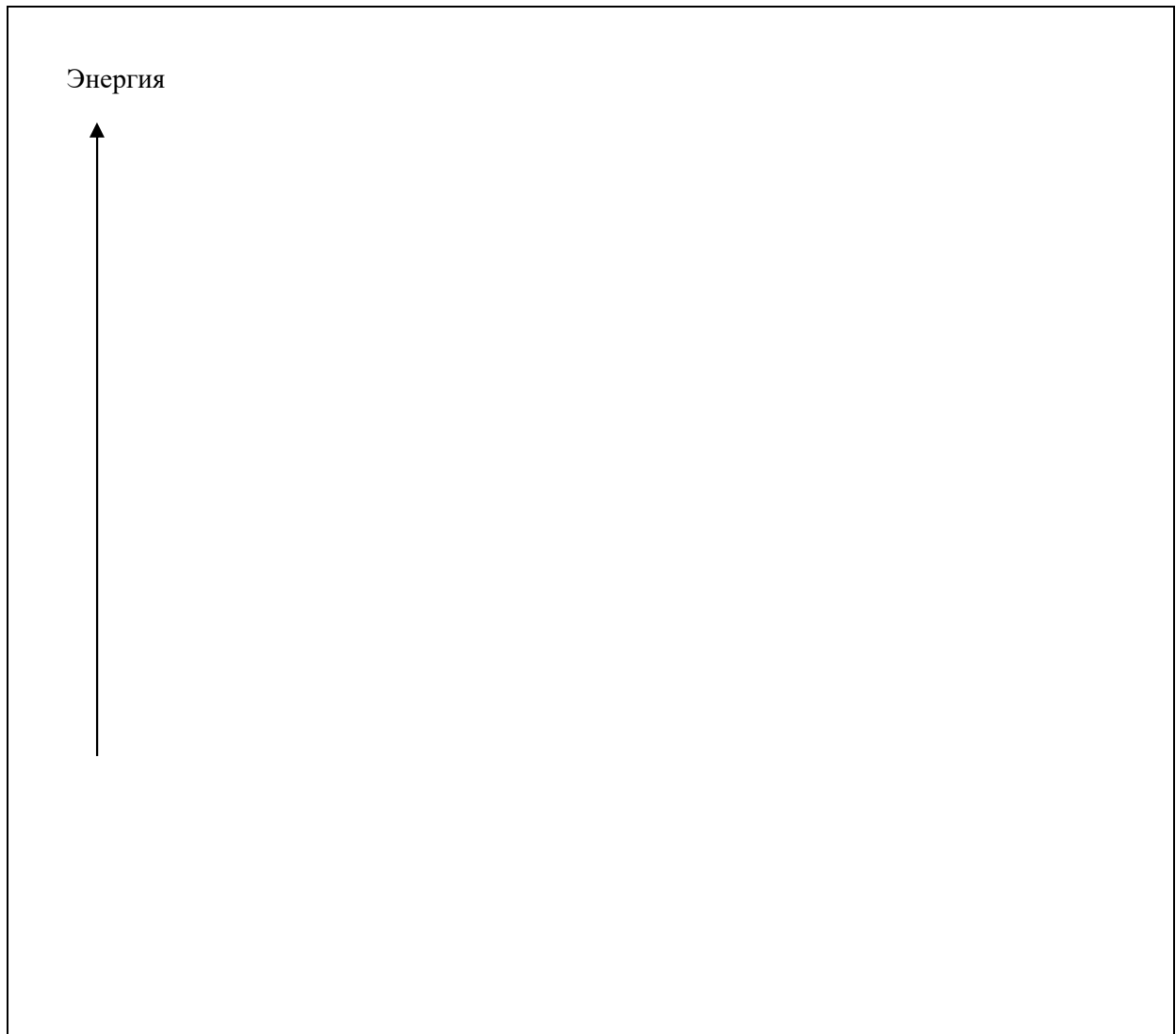
5. При решении задачи о частице в трехмерном прямоугольном ящике (его линейные размеры L_x , L_y и L_z) получается следующее уравнение для энергии уровней:

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

где квантовые числа n_x , n_y , и n_z принимают только натуральные значения независимо друг от друга.

5.1. Примем, что трехмерный ящик представляет собой куб с длиной ребра L . **Приведите выражения** для расчета энергии трех, **различающихся** по энергии, низших уровней такой системы.

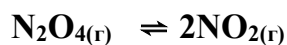
5.2 Уровни с одинаковым значением энергии называют вырожденными. Схематически изобразите диаграмму всех тех уровней энергии частицы в кубическом ящике, квантовые числа которых независимо принимают значения 1 или 2. Обращайте внимание на возможное вырождение.



Задача 2 5 баллов	Код:		Задание	1a	1b	2	3	Всего
	Проверяющий		Максимум	12	8	3	10	33
			Очки					

Задача 2. Цикл с диссоциирующим газом

Тetraоксид азота образует равновесную смесь с диоксидом азота:



1.00 моль N_2O_4 поместили в пустой сосуд, имеющий постоянный объем 24.44 дм³. Равновесное давление газа при 298 К равно 1.190 бар. При нагреве до 348 К равновесное давление газа увеличивается до 1.886 бар.

1a. Рассчитайте ΔG° реакции при 298 К, приняв, что все газы идеальны.

1b. Рассчитайте ΔH° и ΔS° реакции, приняв, что они не зависят от температуры.

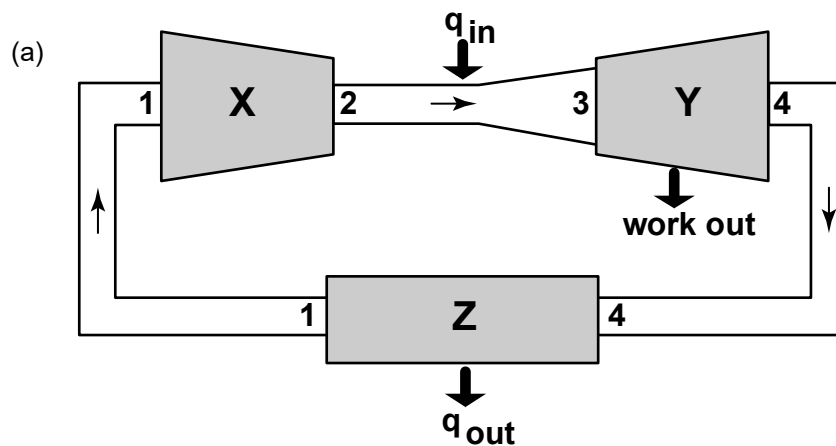
$$\Delta G^\circ(298 \text{ K}) = \underline{\hspace{15em}}$$

$$\Delta H^\circ = \underline{\hspace{15em}}$$

$$\Delta S^\circ = \underline{\hspace{15em}}$$

Если Вы не можете рассчитать ΔH° , используйте значение $\Delta H^\circ = 30.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для дальнейших расчетов.

Способность N_2O_4 обратимо диссоциировать с образованием NO_2 позволяет использовать это вещество в производящих энергию установках. Упрощенная схема такой установки приведена на рисунке (а). В начале холодный N_2O_4 сжимают ($1 \rightarrow 2$) в компрессоре (X) и нагревают ($2 \rightarrow 3$). Часть N_2O_4 при этом диссоциирует до NO_2 . Горячая смесь расширяется ($3 \rightarrow 4$) через турбину, что приводит к падению давления и температуры. Затем смесь дополнительно охлаждают ($4 \rightarrow 1$) в теплообменнике (Z), что приводит к образованию N_2O_4 . Образование этого вещества снижает давление, что облегчает сжатие N_2O_4 в начале следующего цикла. Мы принимаем, что все упомянутые процессы происходят обратимо.

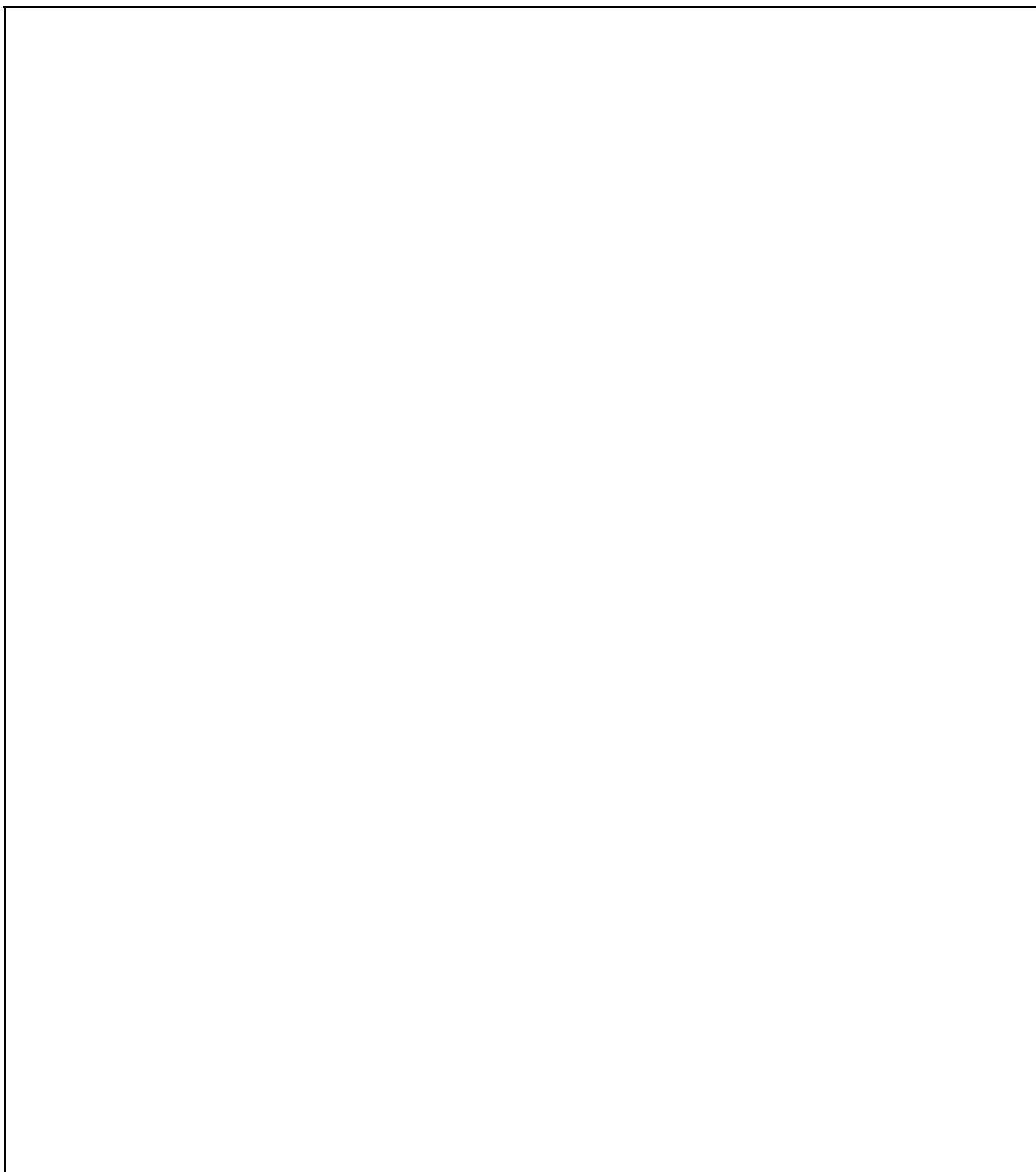


Для того, чтобы понять преимущества использования обратимо диссоциирующих газов, например, N_2O_4 , мы сосредоточимся на этапе $3 \rightarrow 4$ и рассмотрим турбину, использующую в качестве рабочего тела 1 моль воздуха (который мы считаем идеальным газом, инертным и не диссоциирующим). Во время обратимого адиабатического расширения в турбине **теплообмен отсутствует**.

2. **Приведите уравнение** для расчета работы, совершаемой системой $W_{(\text{воздух})}$ в течение обратимого адиабатического расширения 1 моля воздуха в стадии $3 \rightarrow 4$. Примите, что изохорная мольная теплоемкость воздуха $C_{v,m}(\text{воздух})$ постоянна и что температура меняется от T_3 до T_4 .

3. **Рассчитайте** соотношение $W_{(N_2O_4)}/W_{(воздух)}$, где $W_{(N_2O_4)}$ – работа, совершаемая газом в результате обратимого адиабатического расширения $3 \rightarrow 4$ в цикле, работающем с 1 молем N_2O_4 . Считайте, что T_3 и T_4 остаются такими же, как в пункте 2. Примите, что условия в точке 3 таковы: $T_3 = 440$ К, $P_3 = 12.156$ бар, а также:

- (i) в точке 3 газ находится в равновесии;
- (ii) $C_{v,m}$ для этого газа и для воздуха одинаковы;
- (iii) адиабатическое расширение газа в турбине происходит без изменения состава газовой смеси ($N_2O_4 + NO_2$).



Задача 3 9 баллов	Код:		Задание	1	2	3	4	Всего
	Проверяющий		Максимум	8	14	2	12	36
			Очки					

Задача 3. Соединения серебра в высоких степенях окисления

В большинстве своих соединений серебро имеет степень окисления +1. Вещества, содержащие серебро в высоких степенях окисления (от +2 до +5), легко восстанавливаются и поэтому встречаются редко. Однако их можно синтезировать из производных Ag^+ путем электрохимического или химического окисления.

1. В некоторой реакции окисления пероксодисульфат-анионом ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), при участии Ag^+ , был получен черный порошок А состава AgO .

1а. **Выберите** правильную характеристику магнитных свойств А, если он существует в виде $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$.

<input type="checkbox"/> Диамагнитный	<input type="checkbox"/> Парамагнитный
--	---

Экспериментально установлено, что кристаллическая решетка А содержит две неэквивалентных позиции атомов Ag, в каждой из которых находится равное число атомов Ag. Обозначим одну из позиций Ag1, а вторую – Ag2. В позиции Ag1 атом металла является частью линейного фрагмента (O–Ag–O), а в позиции Ag2 атом металла окружен четырьмя атомами O, расположенными в вершинах квадрата (плоскоквадратная координация). Все атомы O находятся в эквивалентных позициях. Таким образом, А следует рассматривать, как $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$, а не как $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$.

1б. **Укажите** степень окисления атомов в позициях Ag1 и Ag2.

Степень окисления в позиции Ag1 : Степень окисления в позиции Ag2 :
--

1с. **Укажите** координационное число атомов О в кристаллической решетке А.

Координационное число атомов О =

1d. **Укажите**, сколько атомов Ag^{I} и Ag^{III} связаны с одним атомом О в кристаллической решетке А

Число атомов Ag^{I} =

Число атомов Ag^{III} =

1е. **Выберите** правильную характеристику магнитных свойств А с учетом экспериментальных данных.



Диамагнитный



Парамагнитный

1f. Вещество А можно получить при нагревании раствора, содержащего Ag^+ , с пероксодисульфатом. **Запишите** уравнение образования А.

2. Из всех оксидов серебра, исследованных кристаллографически, наиболее удивительным оказался факт, что А не является $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$. Для объяснения данного факта можно использовать термохимические циклы.

Изменение энтальпии в некоторых процессах при 298 К представлены в таблицах.

Вещество	Стандартная энтальпия образования (кДж·моль ⁻¹)	1-й потенциал ионизации (кДж·моль ⁻¹)	2-й потенциал ионизации (кДж·моль ⁻¹)	3-й потенциал ионизации (кДж·моль ⁻¹)	Энтальпия присоединения 1-го электрона (кДж·моль ⁻¹)	Энтальпия присоединения 2-го электрона (кДж·моль ⁻¹)
Cu(г)	337.4	751.7	1964.1	3560.2		
Ag(г)	284.9	737.2	2080.2	3367.2		
O(г)	249.0				-141.0	844.0

Вещество	$\Delta_f H^\circ$ (кДж·моль ⁻¹)
Ag ^I Ag ^{III} O ₂ (тв)	-24.3
Cu ^{II} O (тв)	-157.3

Энергия диссоциации решетки ($U_{\text{реш}}$) состоящей из моноатомных ионов связана с энтальпией диссоциации решетки ($\Delta H_{\text{реш}}$) следующим образом:

$$\Delta H_{\text{реш}} = U_{\text{реш}} + nRT, \text{ где } n - \text{число ионов в формульной единице.}$$

2а. **Рассчитайте** $U_{\text{реш}}$ при 298 К для Ag^IAg^{III}O₂ и Cu^{II}O, считая, что они являются ионными соединениями.

Расчеты для Ag^IAg^{III}O₂:

$$U_{\text{реш}} (\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) = \underline{\hspace{10em}}$$

Расчеты для $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$:

$U_{\text{реш}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}) =$

Если Вы не можете рассчитать $U_{\text{реш}}$ для $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ и $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$, используйте в последующих расчетах значения $U_{\text{реш}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) = 8310.0$ кДж·моль⁻¹; $U_{\text{реш}}(\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}) = 3600.0$ кДж·моль⁻¹.

Энергию диссоциации кристаллической решетки можно оценить по следующей формуле:

$$U_{\text{реш}} = C \times \left(\frac{1}{V_{\text{м}}} \right)^{\frac{1}{3}}$$

где $V_{\text{м}}$ – объем формульной единицы в нм³, а C – эмпирическая постоянная, зависящая от типа кристаллической решетки и заряда ионов и измеряемая в кДж·нм·моль⁻¹.

Объемы формульной единицы некоторых оксидов, найденные из экспериментальных данных, представлены в таблице ниже.

Оксид	$V_{\text{м}}$ (нм ³)
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$	0.02030
$\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_3$	0.06182
$\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4$	0.08985

2b. Рассчитайте $U_{\text{реш}}$ для гипотетического вещества $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$. Считайте, что $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ и $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ имеют одинаковый тип кристаллической решетки и что:

$$V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = V_m(\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4) - V_m(\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_3).$$

Расчеты для $U_{\text{реш}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})$:

$$U_{\text{реш}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = \underline{\hspace{10em}}$$

2с. Используя термодинамический цикл или другой доступный Вам способ, **найдите** изменение энтальпии для твердофазного перехода $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ в $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ в расчете на 1 моль $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$.

(Если Вы не можете рассчитать $U_{\text{реш}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})$ в вопросе 2b, используйте значения $U_{\text{реш}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = 3180.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ и $U_{\text{реш}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) = 8310.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$.)

$$\Delta H_{(\text{перехода})} =$$

2d. Отметьте квадратик, соответствующий термодинамически наиболее устойчивому веществу.

$\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ <input type="checkbox"/>	$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ <input type="checkbox"/>
---	--

3. При растворении $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ в водном растворе HClO_4 первоначально образуется парамагнитное вещество **В**. Затем это вещество медленно разлагается с образованием диамагнитного вещества **С**. Из продуктов протекающих реакций только **В** и **С** содержат серебро. Запишите уравнения реакций получения **В** и **С**.

Для **В**:

Для **С**:

4. Окисление Ag^+ сильными окислителями в присутствии лигандов приводит к образованию комплексов серебра в высоких степенях окисления. Ниже описаны процедуры получения и анализа комплекса **Z**.

Водный раствор, содержащий 0.500 г AgNO_3 и 2 мл пиридина ($d = 0.982 \text{ г}\cdot\text{мл}^{-1}$), добавили при перемешивании к охлажденному раствору, содержащему 5.000 г $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Реакционная смесь пожелтела, после чего выпал оранжевый осадок **Z**, масса которого после высушивания составила 1.719 г.

По данным элементного анализа, **Z** содержит 38.96% С, 3.28% Н, 9.09% N по массе.

Навеску **Z** массой 0.6164 г перенесли в водный раствор NH_3 . Полученную суспензию нагрели до кипения, в результате чего образовался прозрачный раствор, а комплекс полностью разложился. Раствор подкислили избытком соляной кислоты, образовавшийся белый осадок отфильтровали, промыли и высушили в темноте. Масса высушенного осадка (вещество **D**) составила 0.1433 г. Фильтрат собрали и обработали избытком раствора BaCl_2 , в результате чего образовалось 0.4668 г (в пересчете на сухое вещество) белого осадка **E**.

4с. Запишите уравнения всех химических реакций, протекающих при получении **Z** и его анализе.

Реакция получения **Z**:

Разложение **Z** с использованием NH_3 :

Реакция получения **D**:

Реакция получения **E**:

Задача 4 4 балла	Код:		Задание	1a	1b	2a	3a	3b	3c	Всего
	Проверяющий		Максимум	4	1	10	2	6	4	27
			Очки							

Задача 4. Соль Цейзе

1. Одним из первых синтезированных металлоорганических соединений была соль Цейзе $K[PtCl_3C_2H_4]$. Профессор Цейзе получил это соединение в 1827 году путем взаимодействия $PtCl_4$ с кипящим этанолом и последующим добавлением хлорида калия (метод 1). Соль Цейзе можно также получить при кипячении смеси $K_2[PtCl_6]$ с этанолом (метод 2). Коммерческий реактив обычно получают из $K_2[PtCl_4]$ и этилена (метод 3).

1а. Для каждого из вышеупомянутых методов запишите уравнения реакций с коэффициентами. Известно, что в методах 1 и 2 для получения 1 моля соли Цейзе необходимо по 2 моля этанола.

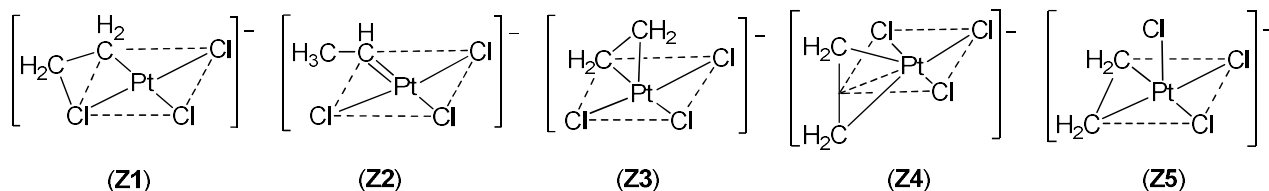
1b. В масс-спектре аниона $[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]^-$ присутствует группа пиков с массовыми числами 325-337 и различными интенсивностями.

Рассчитайте массовое число аниона, состоящего только из наиболее распространенных в природе изотопов, используя следующие данные:

Изотоп	$^{192}_{78}\text{Pt}$	$^{194}_{78}\text{Pt}$	$^{195}_{78}\text{Pt}$	$^{196}_{78}\text{Pt}$	$^{198}_{78}\text{Pt}$	$^{35}_{17}\text{Cl}$	$^{37}_{17}\text{Cl}$	$^{12}_6\text{C}$	$^{13}_6\text{C}$	^1_1H
Содержание изотопа в природе, %	0.8	32.9	33.8	25.3	7.2	75.8	24.2	98.9	1.1	99.99



2. Некоторые из ранее предлагавшихся структур аниона соли Цейзе приведены ниже:

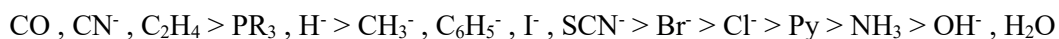


В структурах **Z1**, **Z2** и **Z5** оба атома углерода лежат в плоскости квадрата, обозначенного пунктиром. (Считайте, что все структуры конформационно устойчивы и лиганды в них не могут меняться местами).

2а. Данные ЯМР-спектроскопии позволяют прийти к выводу, что соль Цейзе имеет геометрию **Z4**. В таблице ниже для каждой из структур **Z1-Z5** укажите, сколько структурно неэквивалентных атомов водорода и углерода они содержат.

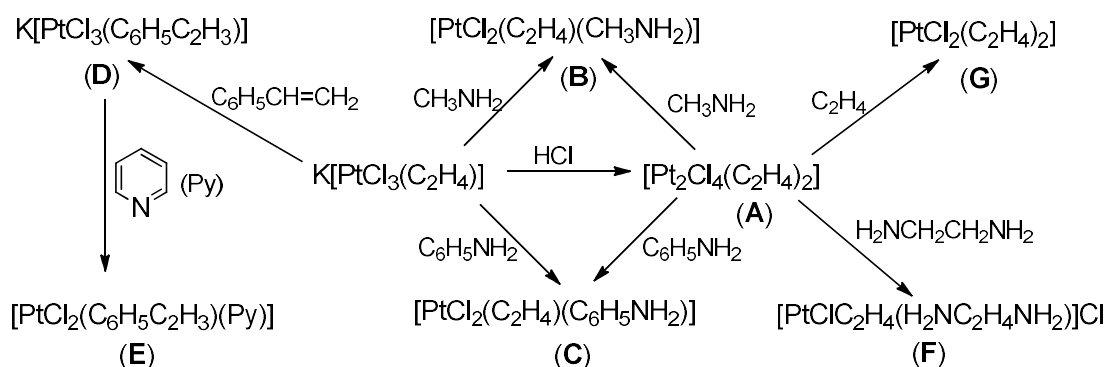
Структура	Число структурно неэквивалентных атомов водорода	Число структурно неэквивалентных атомов углерода
Z1		
Z2		
Z3		
Z4		
Z5		

3. Для реакций замещения в плоскоквадратных комплексах платины(II) можно составить ряд лигандов в соответствии с тем, насколько они способствуют реакциям замещения лигандов, расположенных в *транс*-положении к ним (так называемый *транс*-эффект). Этот ряд выглядит так:



Чем левее в данном ряду расположен лиганд, тем более сильным *транс*-эффектом он обладает.

Некоторые реакции с участием соли Цейзе и комплекса $[\text{Pt}_2\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_4)_2]$ приведены ниже:



3а. Нарисуйте структуру **A**, если известно, что молекула этого комплекса имеет центр симметрии и не содержит связей Pt-Pt и мостиковых алкенов.



3б. Нарисуйте структуры **B**, **C**, **D**, **E**, **F** и **G**.

B	C	D
E	F	G

3с. Укажите, какие факторы способствуют образованию **D** и **F**. Выберите один (например, i) или несколько вариантов (например, i и ii).

- i) выделение газа
- ii) образование жидкости
- iii) *транс*-эффект
- iv) хелатный эффект

Молекула	D	F
Фактор(ы)		

Задача 5 6,5 балла	Код:		Задание	1	2	3	4	Всего
	Проверяющий		Максимум	6	4	4	6	20
			Очки					

Задача 5. Кислотно-основное равновесие в воде

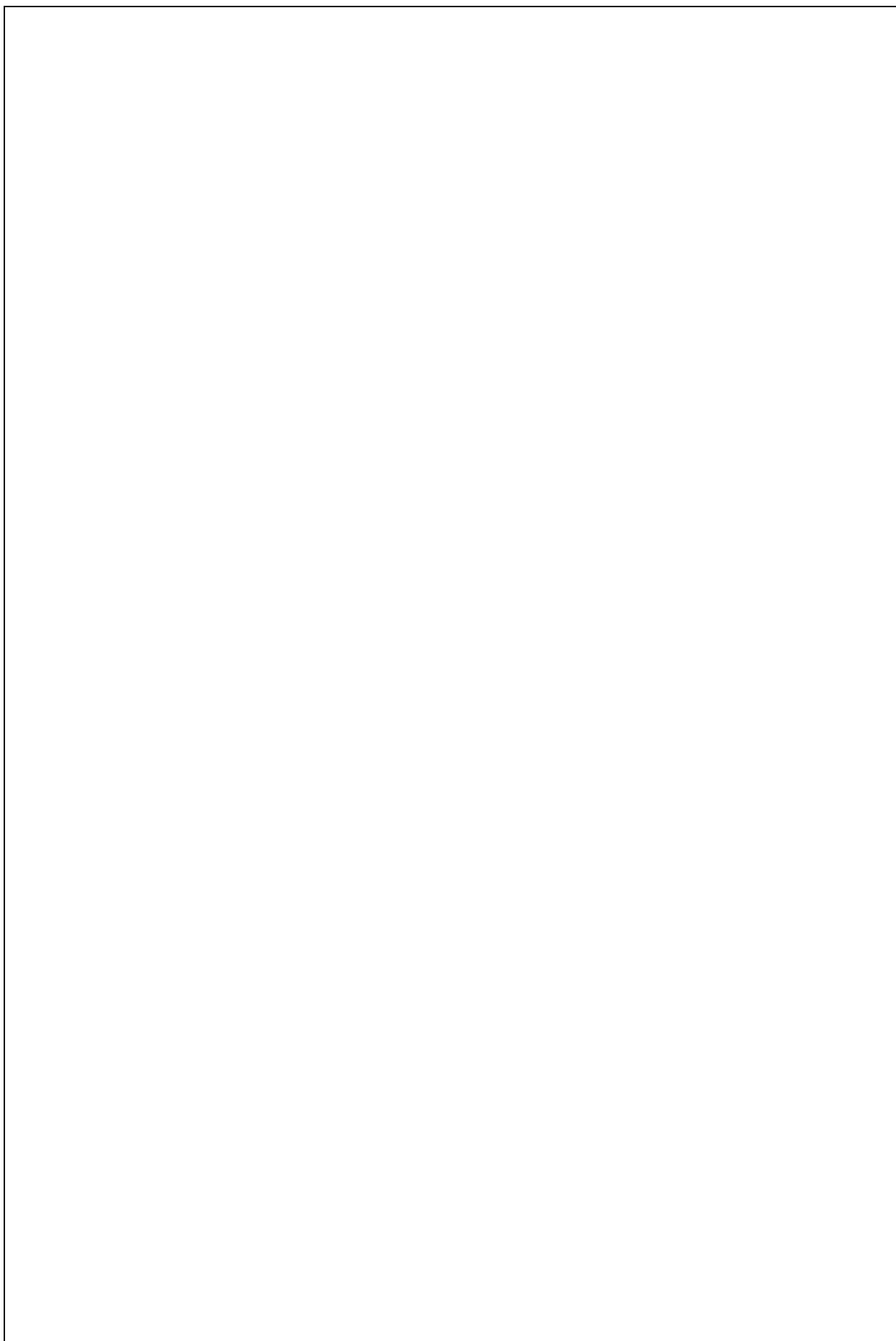
В растворе **X** содержатся две слабые одноосновные кислоты: HA (константа диссоциации $K_{HA} = 1.74 \times 10^{-7}$) и HB (константа диссоциации $K_{HB} = 1.34 \times 10^{-7}$). Величина pH в растворе **X** равна 3.75.

1. На титрование 100 мл раствора **X** необходимо затратить 100 мл 0.220 М раствора NaOH.

Рассчитайте начальную (общую) концентрацию (в моль·л⁻¹) каждой из кислот в растворе **X**.

При решении, если необходимо, используйте обоснованные приближения.

[$K_w = 1.00 \times 10^{-14}$ при 298 К.]

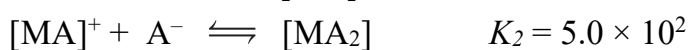


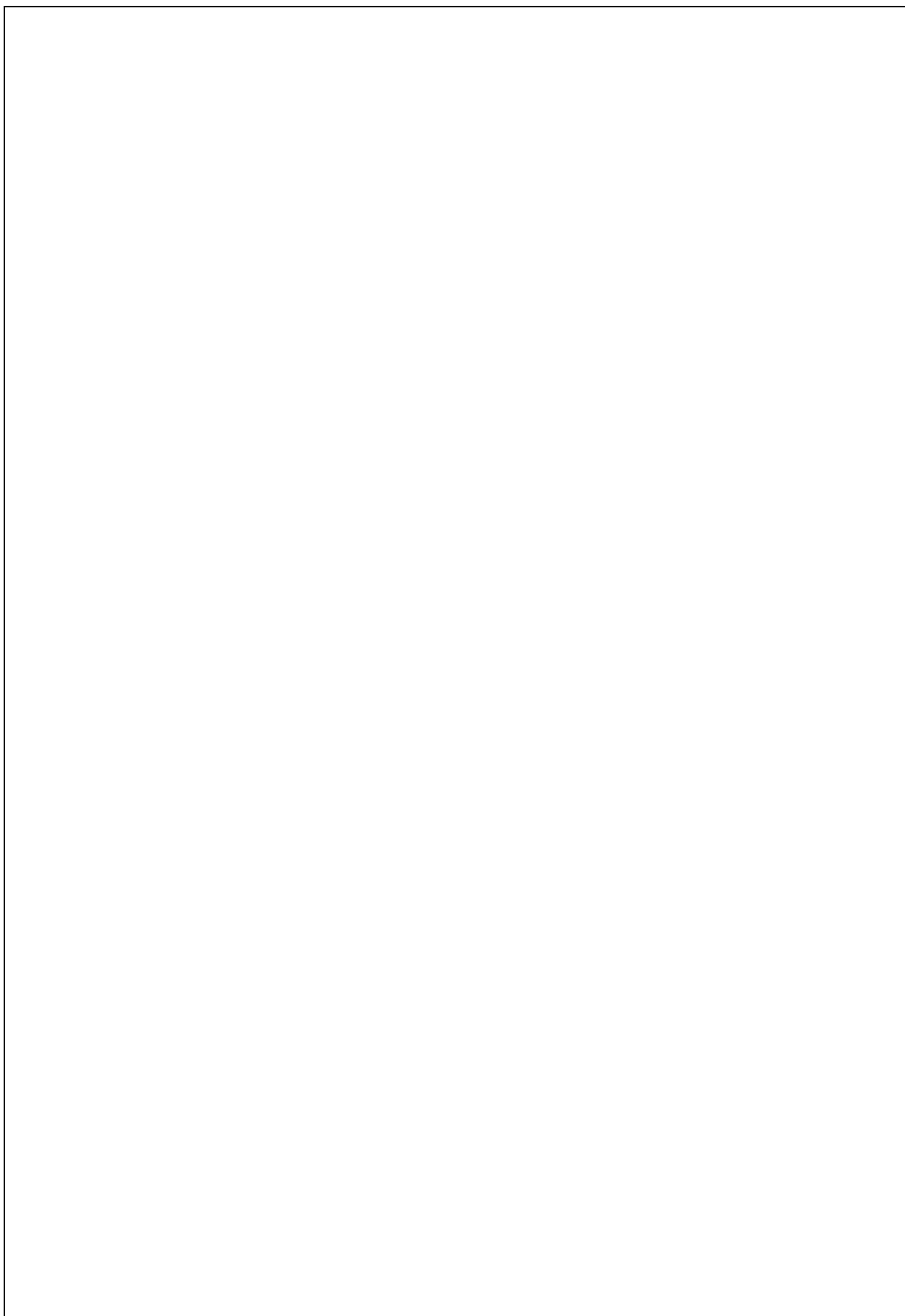
2. **Рассчитайте** величину рН раствора Y, содержащего 6.00×10^{-2} М NaA и 4.00×10^{-2} М NaB.

3. При добавлении большого количества воды к раствору **X** образуется очень разбавленный раствор, в котором начальная концентрация кислот близка к нулю. **Рассчитайте** степень диссоциации (в %) каждой из кислот в бесконечно разбавленном растворе **X**.

4. К большому объему раствора **Y** добавили некоторый раствор, в результате чего образовался буферный раствор **Z** с рН равным 10.0. При расчетах считайте, что объем раствора **Z** равен объему исходного раствора **Y**.

Рассчитайте растворимость (в моль·л⁻¹) гидроксида $M(OH)_2$ в растворе **Z**, с учетом того, что анионы A^- и B^- образуют комплексы с катионом M^{2+} :

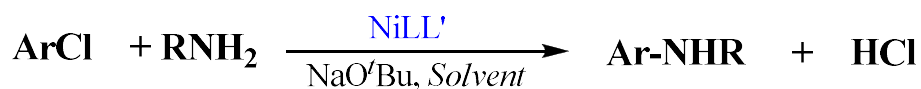




Задача 6 7 баллов	Код:		Задание	6a	6b	6c	6d	6e	Всего
	Проверяющий		Максимум	6	8	4	12	2	32
			Очки						

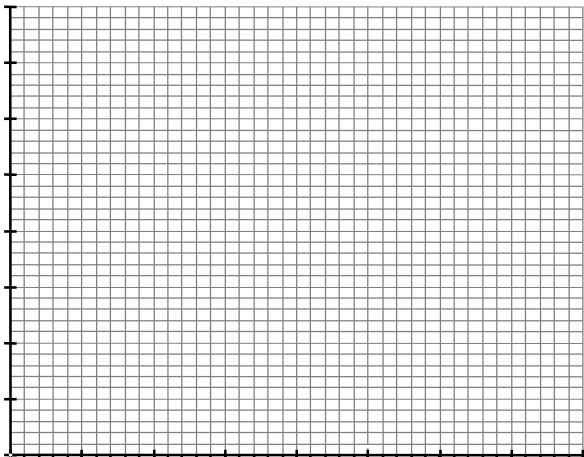
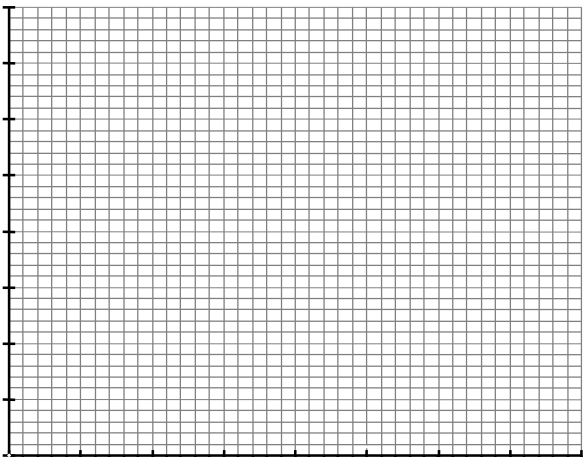
Задача 6. Химическая кинетика

Аминирование арилгалогенидов, катализируемое соединениями переходных металлов, – это один из самых эффективных методов синтеза ариламинов. Суммарное уравнение реакции аминирования, катализируемого комплексом никеля в основных условиях, выглядит следующим образом:

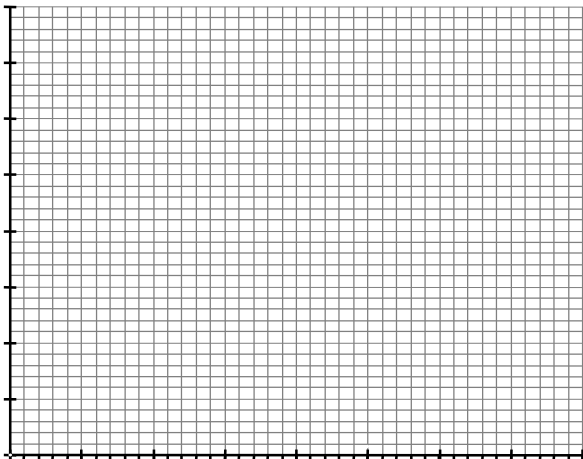


где NiLL' – катализатор, Solvent - растворитель. Реакция идет в несколько элементарных стадий, в которые могут быть вовлечены реагенты, катализатор и растворитель.

6a. Для определения порядков реакции по каждому веществу была исследована зависимость начальной скорости реакции от его концентрации в условиях, когда остальные вещества взяты в большом избытке. В таблицах ниже приведены результаты измерения скорости при разных концентрациях при 298 К. (Постройте график, если хотите)

[ArCl] (M)	Начальная скорость (M c ⁻¹)	
0.1	1.88×10^{-5}	
0.2	4.13×10^{-5}	
0.4	9.42×10^{-5}	
0.6	1.50×10^{-4}	
[NiLL'] (M)	Начальная скорость (M c ⁻¹)	
6×10^{-3}	4.12×10^{-5}	
9×10^{-3}	6.01×10^{-5}	
1.2×10^{-2}	7.80×10^{-5}	
1.5×10^{-2}	1.10×10^{-4}	

[L'] (M)	Начальная скорость (M c ⁻¹)
0.06	5.8×10^{-5}
0.09	4.3×10^{-5}
0.12	3.4×10^{-5}
0.15	2.8×10^{-5}



Определите порядок реакции по каждому из компонентов, считая их целочисленными.

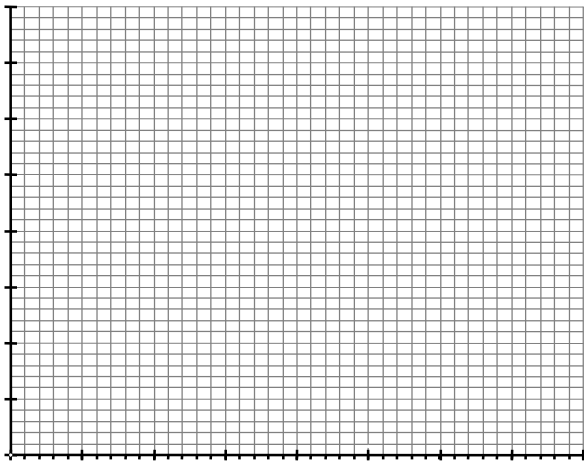
- Порядок по ArCl =
- Порядок по NiLL' =
- Порядок по L' =

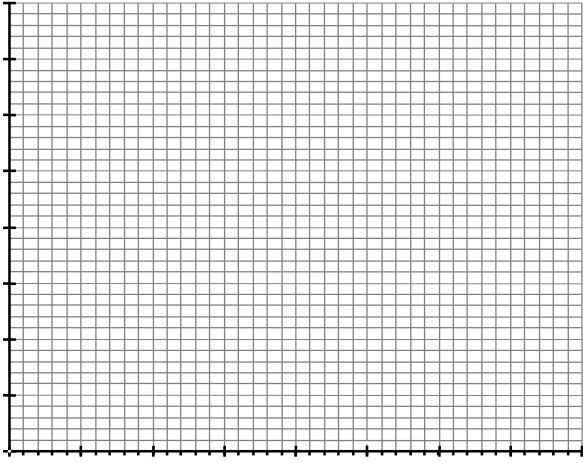
6b. Для изучения механизма реакции были проведены исследования методами ¹H, ³¹P, ¹⁹F и ¹³C ЯМР для определения преобладающей формы комплекса никеля, а также методом калориметрии для измерения начальной скорости реакции. Выяснилось, что NiL(Ar)Cl, может быть выделен при комнатной температуре. Две первые стадии общего механизма – отщепление лиганда от NiLL' (1) и окислительное присоединение (2) арилхлорида к NiL:



Используя квазистационарное приближение, **выведите** выражение для скорости образования $\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}$.

Последующие стадии реакции протекают с участием амина (RNH_2) и $t\text{BuONa}$. Чтобы определить порядок по ним, была исследована зависимость начальной скорости реакции от концентраций этих веществ при большом избытке остальных веществ. Результаты приведены в таблицах.

[NaO ^t Bu], (M)	Начальная скорость (M c ⁻¹)	
0.2	4.16×10^{-5}	
0.6	4.12×10^{-5}	
0.9	4.24×10^{-5}	
1.2	4.20×10^{-5}	

[RNH ₂] (M)	Начальная скорость (M c ⁻¹)	
0.3	4.12×10^{-5}	
0.6	4.26×10^{-5}	
0.9	4.21×10^{-5}	
1.2	4.23×10^{-5}	

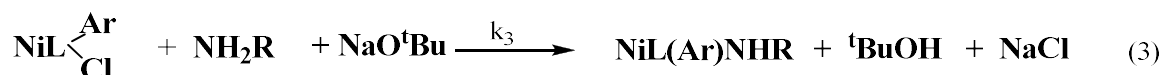
6с. Определите порядки реакции по этим веществам, считая их целыми. (Используйте график, если хотите)

- Порядок по NaO^tBu =

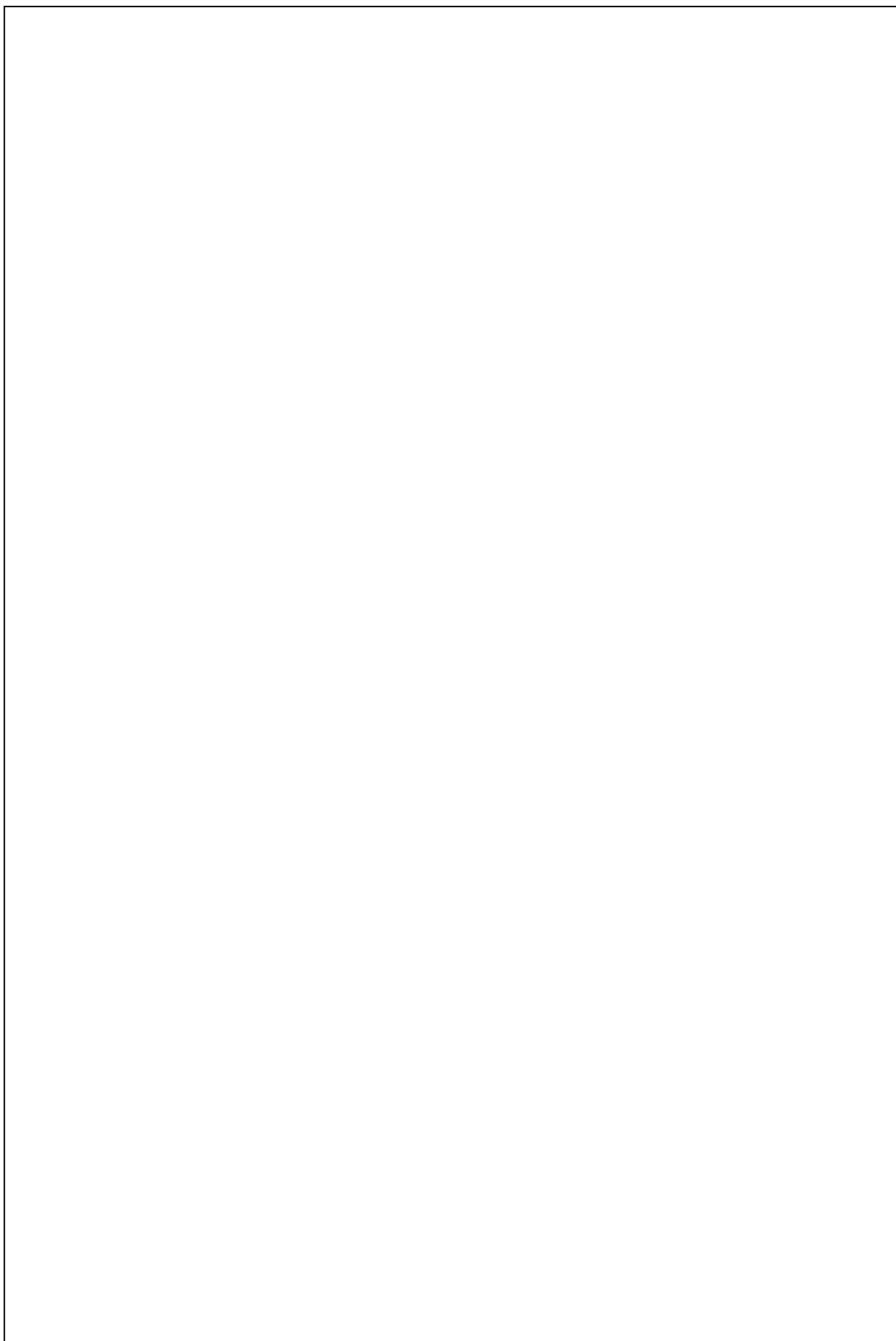
- Порядок по RNH_2 =

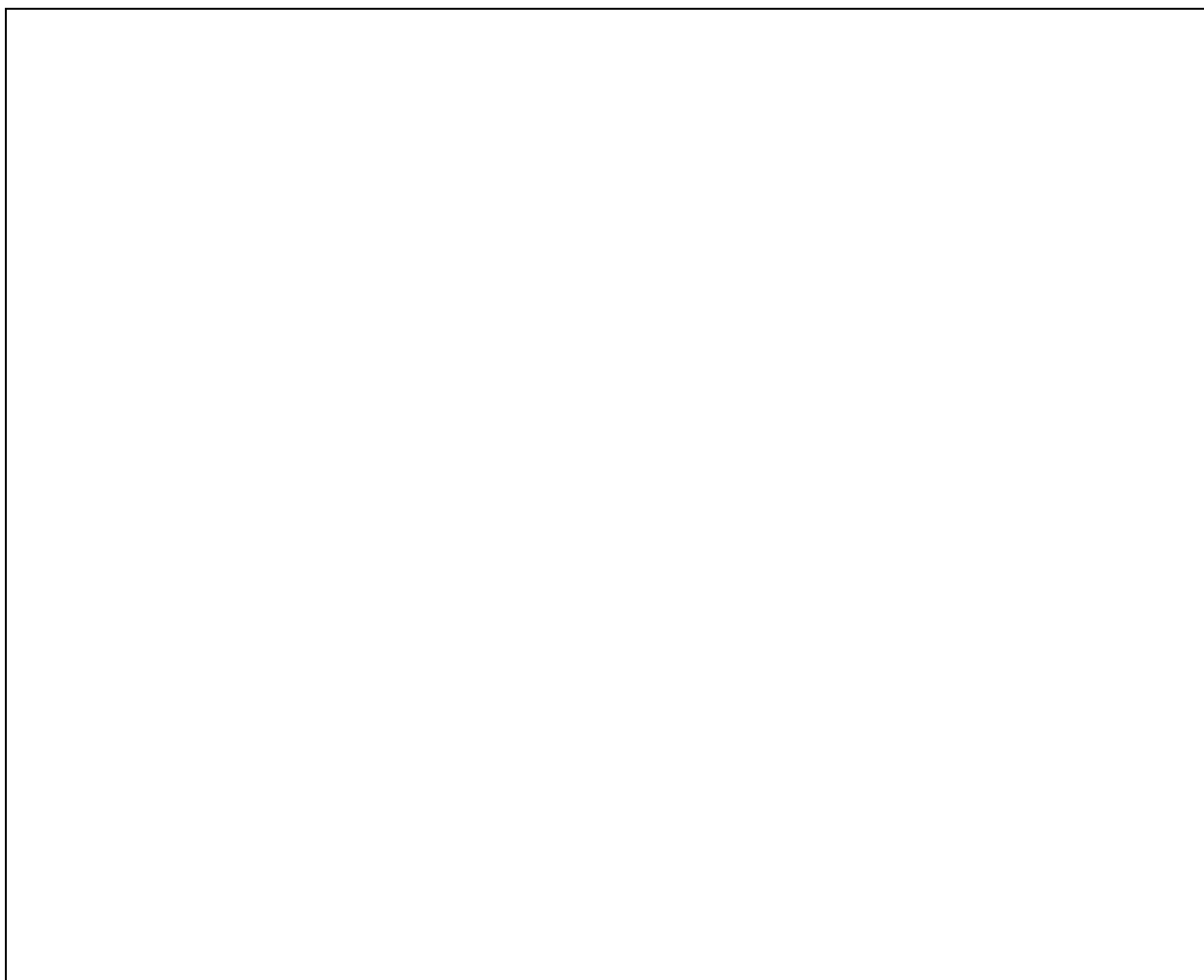
В каталитическом цикле может участвовать различные вещества, в том числе и катализатор и его производные. Одна из стадий цикла будет лимитирующей.

Для рассматриваемой реакции предложен следующий цикл:



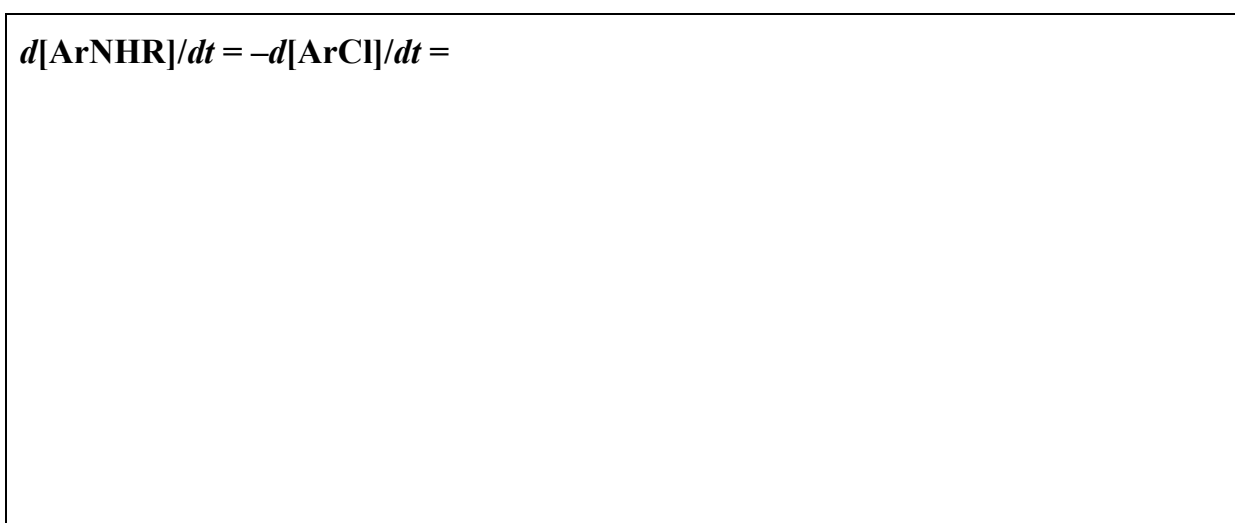
6d. Используя квазистационарное приближение и уравнение материального баланса, выразите $d[\text{ArNHR}]/dt$ для предложенного механизма через начальную концентрацию катализатора $[\text{NiLL}']_0$ и концентрации остальных веществ $[\text{ArCl}]$, $[\text{NH}_2\text{R}]$, $[\text{NaO}^t\text{Bu}]$, и $[\text{L}']$.





6е. Упростите выражение, полученное в пункте **6d**, считая k_1 очень маленькой.

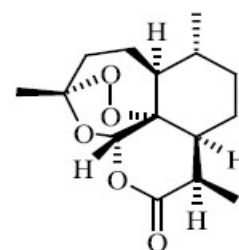
$$d[\text{ArNHR}]/dt = -d[\text{ArCl}]/dt =$$



Задача 7 8 баллов	Код:	Задание	7a	7b	7c	7d	7e	7f	Всего
	Проверяющий	Максимум	12	8	8	12	12	12	64
		Очки							

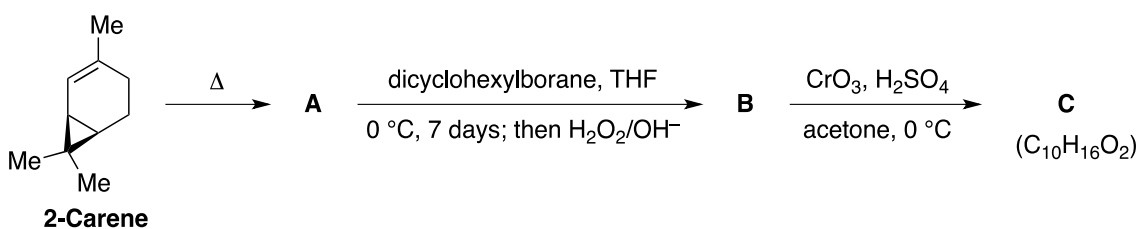
Задача 7. Синтез артемизинина

(+)-Артемизинин, выделенный из *Artemisia annua* L. является потенциальным противомаларийным препаратом, эффективным против резистентных видов *Plasmodium*. Ниже приведен полный синтез этого соединения.



(+)-Artemisinin

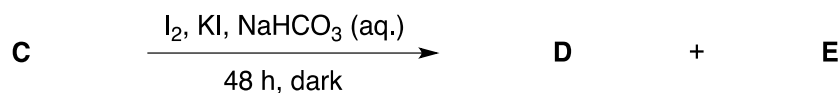
В начале, в результате пиролиза (+)-2-карена (2-carene) разрушается трехчленный цикл, среди прочих продуктов пиролиза, образуется (1*R*)-(+)-транс-изолимонен **A** (C₁₀H₁₆). Его подвергают региоселективному гидроборированию с использованием дициклогексилборана. При этом с выходом 82 % образуется спирт **B** в виде смеси диастереомеров. Окислением по Джонсу **B** превращают в соответствующую γ,δ -ненасыщенную кислоту **C** с выходом 80%.



7а. Приведите структуры соединений А-С (со стереохимией).

А	В	С

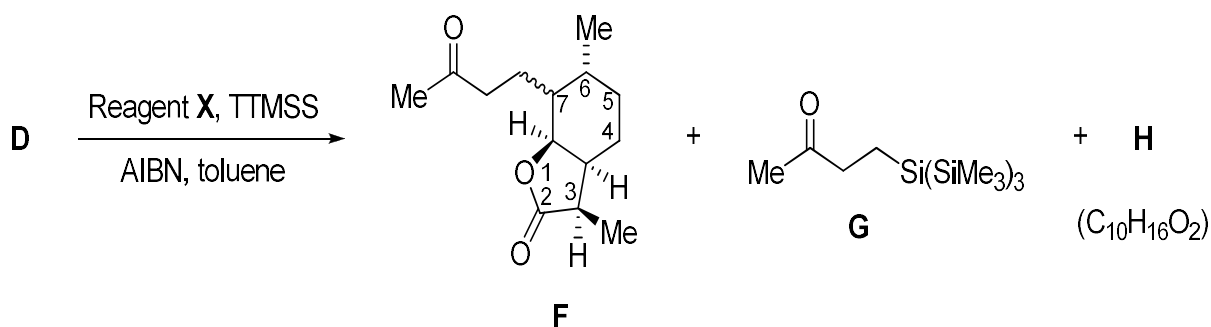
Далее кислоту С подвергли иодлактонизации с использованием KI, I₂ в водном растворе NaHCO₃ с образованием диастереомерных иодолактонов D и E (которые различаются стереохимией только при C₃; нумерацию атомов смотри ниже) с выходом 70%.



7б. Приведите структуры соединений D и E (со стереохимией).

D	E

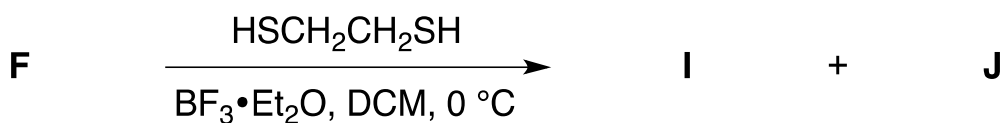
На следующей стадии иодолактон D вступает в межмолекулярную радикальную реакцию с кетоном X, промотируемую трис(триметилсилил)силаном (TTMSS), с использованием азобисизобутиронитрила (AIBN) в качестве инициатора, в кипящем толуоле. Эта реакция с выходом 72% приводит к лактону F в виде смеси диастереомеров при атоме C₇. Наряду с соединением F, в реакции также образуются соединение G (~10%) и восстановленный продукт H состава C₁₀H₁₆O₂ (<5%).



7c. **Приведите** структуры реагента X и соединения H (со стереохимией).

X	H

Кето-группа соединения F реагирует с этандитиолом в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в дихлорметане (DCM) при 0°C с образованием двух диастереомерных веществ I и J, содержащих как тиокетальный, так и лактонный фрагменты, с практически количественным выходом (98%). Введение тиокетального фрагмента облегчает выделение основного изомера J, в котором заместитель, содержащий тиокетальный фрагмент, находится в *транс*-положении по отношению к метильной группе при атоме C₆.

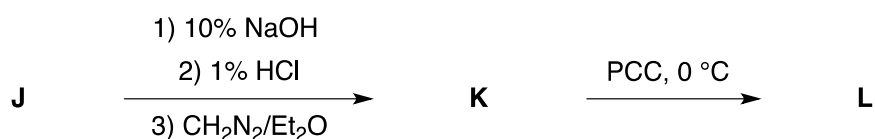


7d. **Приведите** структуры соединений I и J (со стереохимией).

I	J

Изомер **J** подвергли щелочному гидролизу с последующей эстерификацией диазометаном. При этом с выходом 50% образовался метиловый эфир **K**, содержащий гидроксильную группу. Соединение **K** превратили в кетоэфир **L** с использованием хлорхромата пиридиния (PCC) в качестве окислителя.

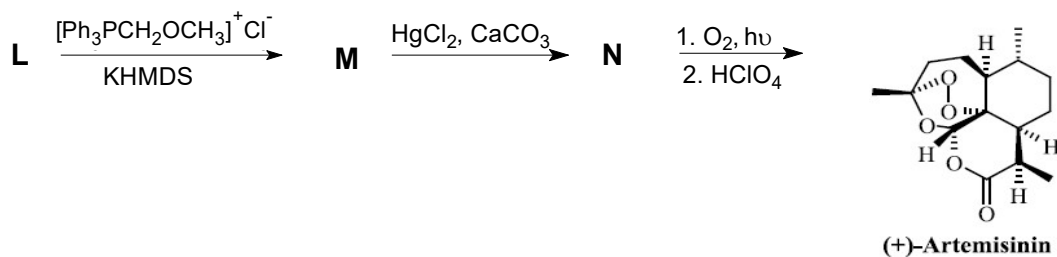
2D ЯМР-исследования соединения **L** показали, что два протона, расположенные по соседству с новообразованной карбонильной группой, находятся в *цис*-конфигурации по отношению друг к другу, что дополнительно подтверждает структуру **L**.



7e. Приведите структуры соединений **K** и **L** (обе со стереохимией).

K	L

Кетон **L** вступает в реакцию Виттига с хлоридом метоксиметилтрифенилфосфония и гексаметилдисилазидом калия (KHMDS) (KHMDS – сильное ненуклеофильное основание). Таким образом в молекулу вводится фрагмент метилвинилового эфира. Выход продукта **M** составляет 45%. Последующее снятие тиокетальной защиты с использованием HgCl_2 и CaCO_3 приводит к ключевому интермедиату **N** (выход 80%). Наконец соединение **N** превращают в артемизинин фотоокислением с последующим кислотным гидролизом в 70%-й HClO_4 .



7f. Приведите структуры соединений **M** и **N** (обе со стереохимией).

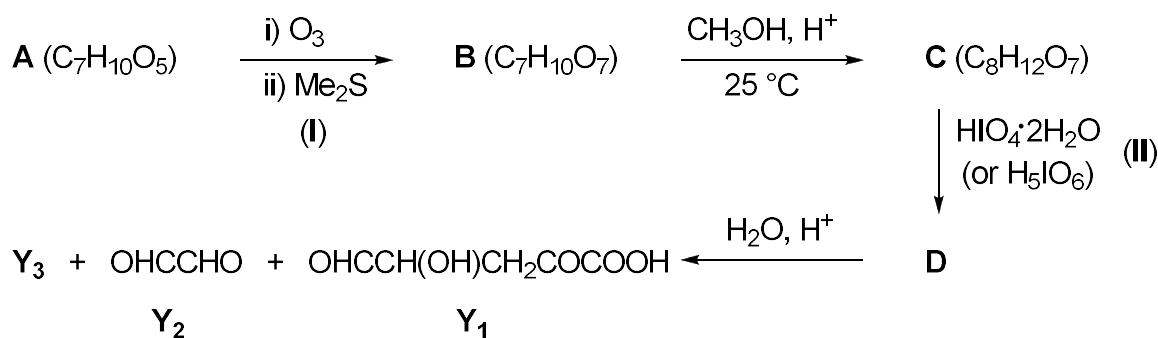
M	N

Задача 8 8 баллов	Код:		Задание	8a	8b	8c	8d	Всего
	Проверяющий		Максимум	15	2	12	10	39
			Очки					

Задача 8. Анис звездчатый

Illicium verum, или *Анис звездчатый*, – небольшое вечнозеленое дерево, произрастающее на северо-востоке Вьетнама. Его плоды используются в традиционной медицине и в качестве пряности во вьетнамской кухне.

Структура кислоты **A**, выделенной из плодов *Аниса звездчатого*, была установлена с использованием следующей последовательности химических превращений:



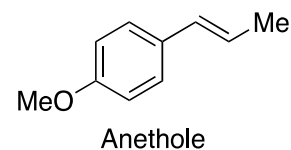
(I): эта последовательность реакций приводит к разрыву связи C=C, при этом к каждому из атомов углерода расщепляемой двойной связи присоединяется атом кислорода.

(II): окислительное расщепление 1,2-диолов, приводящее к разрыву связи C(OH)–C(OH) и образованию соответствующих карбонильных соединений.

8а. **Расшифруйте** последовательность превращений и **нарисуйте** структуры соединений Y_1 , Y_2 , Y_3 и **A**, **B**, **C**, **D**, если **A** содержит только 1 протон у двойной связи.

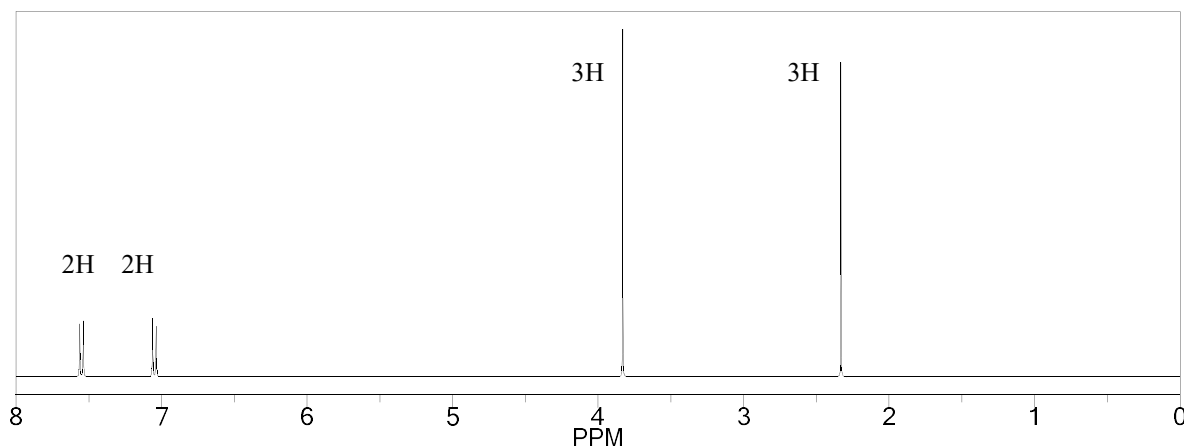
Y_1	Y_2	Y_3
A	B	
C	D	

Анетол (anethole) – основной компонент анисового масла, недорогой прекурсор для получения многих лекарственных препаратов.



Взаимодействие анетола с нитритом натрия в уксусной кислоте приводит к образованию твердого кристаллического продукта **E** ($C_{10}H_{10}N_2O_3$). ИК-спектр

E показал отсутствие неароматических двойных связей C=C. Спектр ^1H -ЯМР соединения **E** приведен ниже:

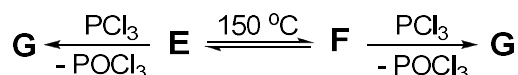


8b. Какие выводы о различии в структуре соединения **E** и анетола можно сделать на основании ^1H -ЯМР спектра?

- i) **E** содержит неароматическую двойную связь C=C в *цис*-конфигурации, а анетол – в *транс*-конфигурации.
- ii) **E** не содержит неароматических двойных связей C=C.
- iii) **E** – это аддукт анетола и N_2O_2 .
- iv) **E** – это аддукт анетола и N_2O_3 .
- v) **E** не содержит двух *транс*-протонов этиленового типа, как в анетоле.

	<u>Запишите один номер</u> , соответствующий правильному утверждению
^1H -ЯМР спектр	

Нагревание **E** при 150 °C в течение нескольких часов приводит к его частичной изомеризации в соединение **F**. Выдерживание **F** в этих же условиях приводит к образованию равновесной смеси такого же состава, что образуется из **E**. Нагревание как **E**, так и **F** с трихлоридом фосфора приводит к удалению из этих соединений одного атома кислорода и образованию вещества **G**. Соединения **E** и **F** имеют одинаковый набор функциональных групп.



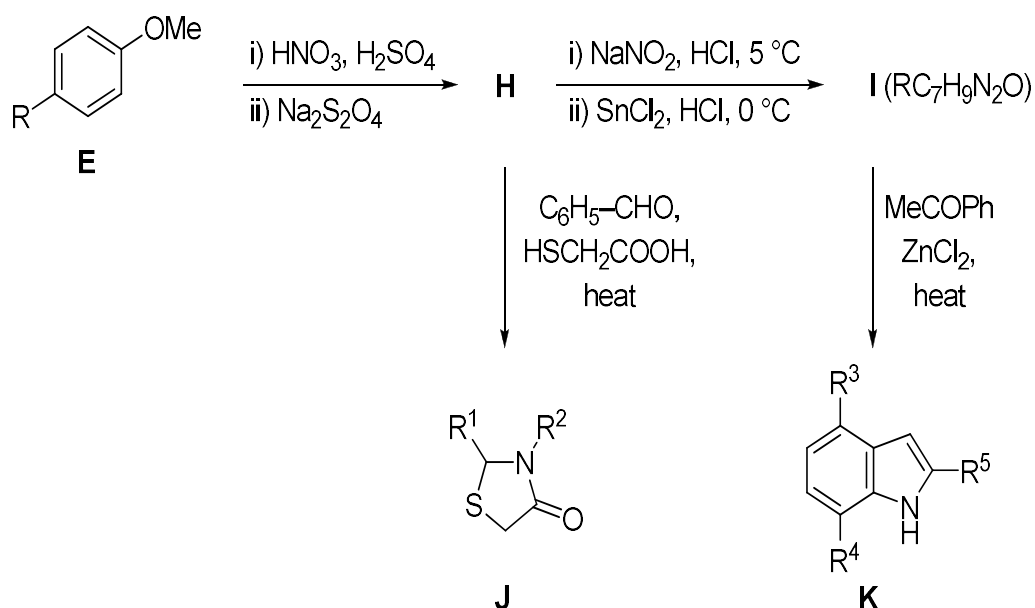
Химические сдвиги метильных протонов **E**, **F** и **G** приведены в таблице:

	E	F	G
CH ₃ -O	3.8 м.д.	3.8 м.д.	3.8 м.д.
CH ₃ -C	2.3 м.д.	2.6 м.д.	2.6 м.д.

8с. Установите и нарисуйте структуры соединений **E**, **F** и **G**, учитывая, что они **НЕ СОДЕРЖАТ** трехчленных циклов.

E	F	G

Упрощенная структура соединения **E** показана на схеме ниже. Группа **R** не изменяется при проведении превращений, изображенных на этой схеме. Нитрование соединения **E** с последующим восстановлением дитионитом натрия приводит к образованию вещества **H**. Взаимодействие **H** с нитритом натрия в соляной кислоте при 0–5 °С и последующее восстановление хлоридом олова(II) приводит к образованию вещества **I** (R–C₇H₉N₂O). Трехкомпонентная реакция **H** с бенальдегидом и тиогликолевой кислотой (HSCH₂CO₂H) при нагревании приводит к образованию **J**. Нагревание **I** с метилфенилкетонем в присутствии ZnCl₂ дает **K**.



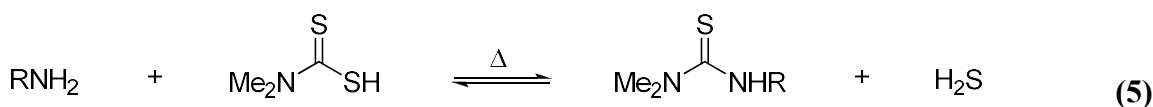
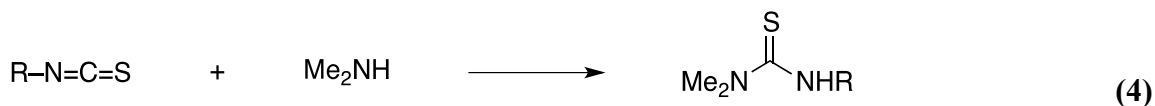
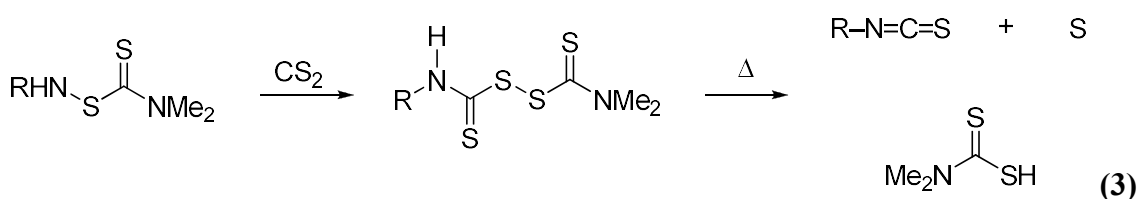
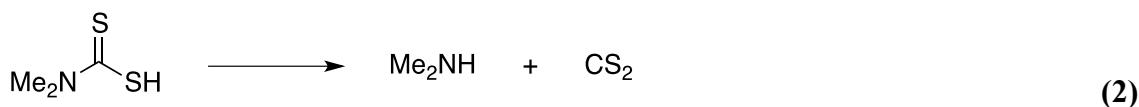
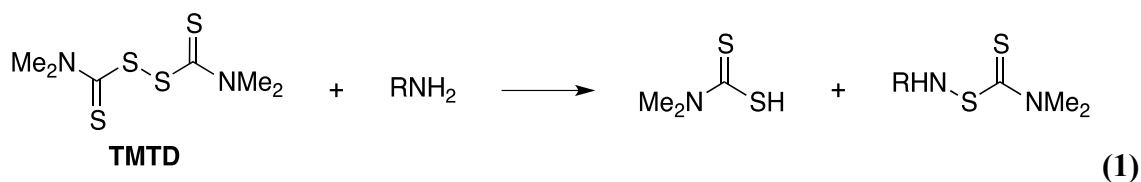
8d. Приведите структуры соединений **H**, **I**, **J** и **K**.

H	I
J	K

Задача 9 7.5 балла	Код:		Задание	9a	9b	9c	9d	9e	9f	Всего
	Проверяющий		Максимум	8	4	6	4	2	9	33
			Очки							

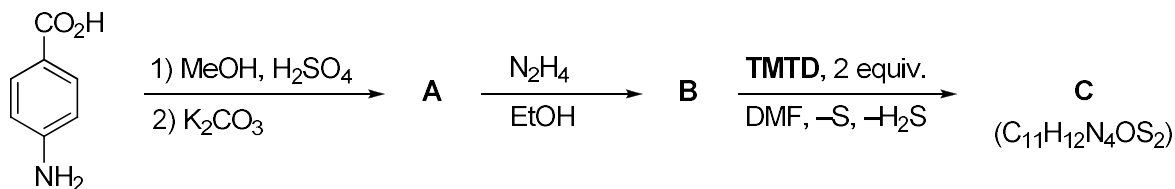
Задача 9. Получение гетероциклов

Тетрамелтилтиурамдисульфид (**TMTD**) находит широкое применение в качестве реагента для получения органических соединений с функциональными группами, содержащими серу и азот, а также гетероциклов. Ниже на схеме представлены реакции **TMTD** с первичными аминами, а также последующие превращения некоторых полученных продуктов:

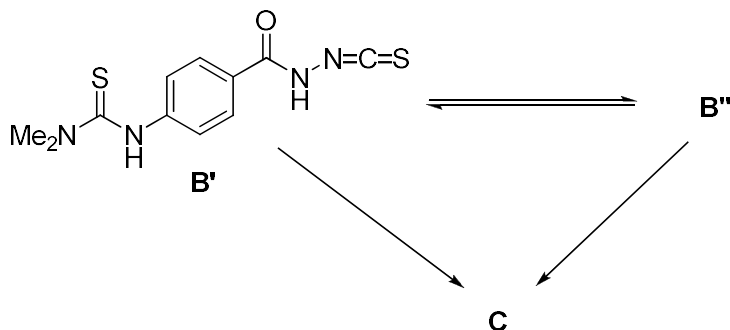


Аналогичные реакции наблюдаются при взаимодействии бензоилгидразидов, содержащих нуклеофильную NH_2 -группу, и **TMTD**.

Ароилгидразин, полученный из *n*-аминобензойной кислоты, вступает в реакцию тиокарбамоилирования при помощи **TMTD** с образованием соединения **C**, содержащего гетероциклический фрагмент (смотри схему ниже).



В качестве промежуточного продукта при образовании **C** из **B** выступает **B'**, таутомеризующийся в **B''**. **C** может образоваться как из **B'**, так и **B''**.

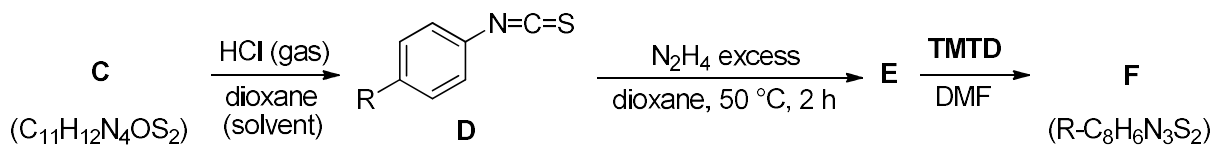


9а. Изобразите структуры **A**, **B** и **C**.

A	B	C

9б. Изобразите структуру **B''** и приведите механизм с электронными парами и кривыми стрелочками для образования **C**.

Соединение **C** далее превращалось в **F** по следующей схеме:



[Заместитель R остается неизменным во всех превращениях до конца задачи]

9с. **Изобразите** структуры **E** и **F**. (Начиная с ответа на данный вопрос, Вам не нужно изображать структуру заместителя R)

E	F

E образуется только при медленном прибавлении **D** к избытку N_2H_4 в диоксане. Если же N_2H_4 прибавляли к раствору **D** в диоксане, наблюдалось образование продукта **D'** ($\text{R}_2\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_4\text{S}_2$).

9d. **Изобразите** структуру **D'**.

Нагревание **D** с этаноламином ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) в диоксане в течение 2 ч приводит к продукту **G** ($\text{R}-\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}_2\text{OS}$).

9e. **Напишите** структурную формулу **G**.

G

9f. Нагревание **G** в присутствии *n*-толуолсульфоновой кислоты в качестве катализатора может приводить к образованию различных пятичленных гетероциклических продуктов.

i) **Изобразите** структуры 2 гетероциклических продуктов, имеющих различные молекулярные формулы.

--	--

ii) **Изобразите** структуры 2 гетероциклических продуктов, являющихся структурными изомерами.

--	--

- iii) **Изобразите** структуры 2 гетероциклических продуктов, являющихся стереоизомерами.

--	--

Таблица периодической системы элементов

	1																18	
1	1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
2	3 Li 6.941	4 Be 9.012	Переходные элементы										5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
3	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 30.98	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
4	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 65.41	31 Ga 69.72	32 Ge 72.61	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
5	37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.94	43 Tc (97.9)	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
6	55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57 La 138.9	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 (209.0)	85 At (210.0)	86 Rn (222.0)
7	87 Fr (223.0)	88 Ra (226.0)	89 Ac (227.0)	104 Rf (261.1)	105 Db (262.1)	106 Sg (263.1)	107 Bh (262.1)	108 Hs (265)	109 Mt (266)	110 Ds (271)	111 Rg (272)	112 Cn (285)	113 Uut (284)	114 Fl (289)	115 Uup (288)	116 Lv (292)	117 Uus (294)	118 Uuo (294)

6	Лантаниды	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm (144.9)	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 174.0
7	Актиниды	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np (237.1)	94 Pu (244.1)	95 Am (243.1)	96 Cm (247.1)	97 Bk (247.1)	98 Cf (251.1)	99 Es (252.1)	100 Fm (257.1)	101 Md (258.1)	102 No (259.1)	103 Lr (260.1)