

ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ



"ОБЪЕДИНИМ МИР С ПОМОЩЬЮ ХИМИИ"

49^я МЕЖДУНАРОДНАЯ ХИМИЧЕСКАЯ ОЛИМПИАДА

Перевод на русский язык:

Головко Ю.С.

Фомич М.А.

Хвалюк В.Н.

Минск 2017 г.

Содержание

Предисловие	3
Авторы задач	4
Константы и формулы	5
Периодическая таблица	6
Характерные химические сдвиги для ^1H и ^{13}C ЯМР спектров	7
Частоты ИК-полос поглощения	8
Задания повышенной трудности	10
Список задач	11
Теоретические задания	13
Экспериментальные задания	39
Приложения	49

Предисловие

От имени научного комитета я рад представить Подготовительные задания к 49-й Международной химической олимпиаде. Цель этих заданий – облегчить подготовку участников. Мы старались подготовить задания по широкому кругу проблемных тем современной химии, которые можно было бы решить, применяя фундаментальные химические принципы, изучаемые в средней школе, а также шесть тем повышенной сложности. Вопросы повышенной сложности перечислены в соответствующем разделе «Вопросы повышенной сложности», и их приложения демонстрируются в задачах. Мы ожидаем, что участники смогут изучить эти темы.

Задания, приведенные в этой книге, включают 33 теоретических и 5 практических задач. Надеемся, что эти задачи помогут вам подготовиться к олимпиаде. Официальные решения будут доступны только для наставников каждой страны в мае 2017 года. Подготовительные задания с решениями будут опубликованы позже на нашем веб-сайте ИСНО 2017. Мы будем рады получить любые замечания, исправления или вопросы по приведенным заданиям на адрес icho2017@mahidol.ac.th.

Мы также хотели бы воспользоваться этой возможностью, чтобы поприветствовать всех вас в Таиланде. Международная химическая олимпиада – место для научного сбора и, несомненно, будет держать участников в интеллектуальном заинтригованном и вдохновленном виде. Мы надеемся, что вам понравится не только сложная конкуренция на олимпиаде по химии, но и великолепная и незабываемая тайская культура. Мы будем очень рады видеть вас в Таиланде

Признательности

Я хотел бы выразить свою глубокую благодарность всем авторам за их самоотверженность и усилия при составлении Подготовительных заданий, а также членам Международного комитета олимпиады за ценные замечания и предложения. Я также высоко оцениваю вклад Института по содействию преподаванию науки и техники (ИПСТ) в сотрудничестве с факультетом естественных наук Университета Махидола в целях содействия проведению совещаний членов Научного комитета олимпиады.

Piniti Ratananukul
Председатель научного комитета
Бангкок, 31 января 2017 г.

Авторы заданий

Председатель научного комитета

Piniti Ratananukul POSN

Консультанты

Orn-anong Arqueropanyo Chiang Mai University
Laddawan Pdungsap Mahidol University
Yenchai Somvichian POSN
Sunanta Vibuljan Mahidol University
Prapin Wilairat Mahidol University

Авторы заданий

Pongsaton Amornpitoksuk Prince of Songkla University
Radchada Buntem Silpakorn University
Chutima Jiarpinitnun Mahidol University
Kritsana Jitmanee Chiang Mai University
Tinakorn Kanyanee Chiang Mai University
Duangjai Nacapricha Mahidol University
Suwat Nanan Khon Kaen University
Paiboon Ngermmeesri Kasetsart University
Pasit Pakawatpanurut Mahidol University
Shuleewan Rajviroongit Mahidol University
Nuanlaor Ratanawimarnwong Srinakharinwirot University
Yupaporn Sameenoi Burapha University
Anchalee Samphao Ubon Ratchathani University
Preeyanuch Sangtrirutnugul Mahidol University
Atitaya Siripinyanond Mahidol University
Ekasith Somsook Mahidol University
Panida Surawatanawong Mahidol University
Akapong Suwattanamala Burapha University
Jonggol Tantirungrotechai Mahidol University
Yuthana Tantirungrotechai Thammasat University
Saowapak Teerasong King Mongkut's Institute of Technology,
Ladkrabang
Tienthong Thongpanchang Mahidol University
Charnsak Thongsornkleeb Chulabhorn Graduate Institute

Константы и формулы

Постоянная Авогадро, $N_A = 6.0221 \times 10^{23}$ моль⁻¹

Константа Больцмана, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23}$ Дж К⁻¹

Универсальная газовая постоянная, $R = 8.3145$ Дж К⁻¹ моль⁻¹ = 0.08205 атм л К⁻¹ моль⁻¹

Скорость света в вакууме, $c = 2.9979 \times 10^8$ м с⁻¹

Постоянная Планка, $h = 6.6261 \times 10^{-34}$ Дж с

Постоянная Фарадея, $F = 9.64853399 \times 10^4$ Кл

Масса электрона, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31}$ кг

Стандартное давление, $P = 1$ бар = 10⁵ Па

Атмосферное давление, $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5$ Па = 760 мм.рт.ст. = 760 торр

Ноль по шкале Цельсия, 273.15 К

1 пикометр (пм) = 10⁻¹² м;

1 Å = 10⁻¹⁰ м;

1 нанометр (нм) = 10⁻⁹ м

1 эВ = 1.6 × 10⁻¹⁹ Дж

1 а.е.м. = 1.66053904 × 10⁻²⁷ кг

Уравнение идеального газа: $PV = nRT$

Энтальпия: $H = U - PV$

Свободная энергия Гиббса:

$$G = H - TS \quad \Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q \quad \Delta G^\circ = -RT \ln K = -nFE_{\text{cell}}^\circ$$

Изменение энтропии: $\Delta S = \frac{q_{\text{rev}}}{T}$, где q_{rev} – теплота обратимого процесса

$$\Delta S = nR \ln \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{для изотермического расширения идеального газа})$$

Уравнение Нерста: $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$

Энергия фотона: $E = \frac{hc}{\lambda}$ Закон Ламберта-Бера: $A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon b C$

Интегральное кинетическое уравнение:

нулевого порядка $[A] = [A]_0 - kt$ первого порядка $\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$

второго порядка $\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$

Уравнение Аррениуса $k = Ae^{-E_a/RT}$

Периодическая таблица элементов

18																	
8A																	
2																	
He 4.003																	
10																	
Ne 20.18																	
18																	
Ar 39.95																	
18																	
17																	
F 19.00																	
7A																	
8																	
O 16.00																	
6A																	
16																	
S 32.07																	
5A																	
7																	
N 14.01																	
15																	
P 30.97																	
4A																	
14																	
C 12.01																	
3A																	
13																	
B 10.81																	
5																	
6																	
C 12.01																	
4A																	
14																	
Si 28.09																	
13																	
Al 26.98																	
12																	
Mg 24.31																	
2B																	
11																	
Na 22.99																	
1B																	
10																	
K 39.10																	
8B																	
9																	
Ca 40.08																	
8B																	
8																	
Sc 44.96																	
7B																	
9																	
Ti 47.88																	
8B																	
8																	
V 50.94																	
8B																	
7																	
Cr 52.00																	
6B																	
6																	
Mn 54.94																	
5B																	
5																	
Fe 55.85																	
4B																	
4																	
Co 58.93																	
3B																	
3																	
Ni 58.69																	
8B																	
9																	
Cu 63.55																	
1B																	
10																	
Zn 65.39																	
8B																	
8																	
Ga 69.72																	
7B																	
7																	
Ge 72.61																	
6B																	
6																	
As 74.92																	
5B																	
5																	
Se 78.97																	
4B																	
4																	
Br 79.90																	
3B																	
3																	
Kr 83.80																	
2B																	
2																	
Rb 85.47																	
1B																	
1																	
Sr 87.62																	
2A																	
2																	
Ba 137.3																	
1A																	
1																	
Li 6.941																	
2A																	
4																	
Be 9.012																	
3A																	
13																	
B 10.81																	
5																	
C 12.01																	
4A																	
14																	
Si 28.09																	
13																	
Al 26.98																	
12																	
Mg 24.31																	
2B																	
11																	
Na 22.99																	
1B																	
10																	
K 39.10																	
8B																	
9																	
Ca 40.08																	
8B																	
8																	
Sc 44.96																	
7B																	
7																	
Ti 47.88																	
6B																	
6																	
V 50.94																	
5B																	
5																	
Cr 52.00																	
4B																	
4																	
Mn 54.94																	
3B																	
3																	
Fe 55.85																	
2B																	
2																	
Co 58.93																	
1B																	
10																	
Ni 58.69																	
8B																	
9																	
Cu 63.55																	
7B																	
7																	
Zn 65.39																	
6B																	
6																	
Ga 69.72																	
5B																	
5																	
Ge 72.61																	
4B																	
4																	
As 74.92																	
3B																	
3																	
Se 78.97																	
2B																	
2																	
Br 79.90																	
1B																	
1																	
Kr 83.80																	
0																	
Xe 131.3																	
18																	
86																	
Rn (222)																	
118																	
Og (294)																	
117																	
Ts (294)																	
116																	
Lv (293)																	
85																	
At (210)																	
84																	
Po (209)																	
83																	
Bi 209.0																	
82																	
Pb 207.2																	
81																	
Tl 204.4																	
80																	
Hg 200.6																	
79																	
Au 197.0																	
78																	
Pt 195.1																	
77																	
Ir 192.2																	
76																	
Os 190.2																	
75																	
Re 186.2																	
74																	
W 183.8																	
73																	
Ta 180.9																	
72																	
Hf 178.5																	
71																	
Rf (261)																	
70																	
Db (262)																	
69																	
Bh (262)																	
68																	
Hs (265)																	
67																	
Cn (285)																	
66																	
Rg (272)																	
65																	
Ds (281)																	
64																	
Mt (266)																	
63																	
Hs (265)																	
62																	
Bh (262)																	
61																	
Sg (263)																	
60																	
Nd 144.2																	
59																	
Pr 140.9																	
58																	
Ce 140.1																	
99																	
Es (252)																	
98																	
Cf (251)																	
97																	
Bk (247)																	
96																	
Cm (247)																	
95																	
Am (243)																	
94																	
Pu (244)																	
93																	
Np (237)																	
92																	
U 238.0																	
91																	
Pa 231.0																	
90																	
Th 232.0																	
103																	
Lr (262)																	
102																	
No (259)																	
101																	
Md (258)																	
100																	
Fm (257)																	
99																	
Es (252)																	
98																	
Cf (251)																	
97																	
Bk (247)																	
96																	
Cm (247)																	
95																	
Am (243)																	
94																	
Pu (244)																	
93																	
Np (237)																	
92																	
U 238.0																	
91																	
Pa 231.0																	
90																	
Th 232.0																	
103																	
Lr (262)																	
102																	
No (259)																	
101																	
Md (258)																	
100																	
Fm (257)																	
99																	
Es (252)																	
98																	
Cf (251)																	
97																	
Bk (247)																	
96																	
Cm (247)																	
95																	
Am (243)																	
94																	
Pu (244)																	
93																	
Np (237)																	
92																	
U 238.0																	
91																	
Pa 231.0																	
90																	
Th 232.0																	
103																	
Lr (262)																	
102																	
No (259)																	
101																	
Md (258)																	
100																	
Fm (257)																	
99																	
Es (252)																	
98																	
Cf (251)																	
97																	
Bk (247)																	
96																	
Cm (247)																	
95																	
Am (243)																	
94																	
Pu (244)																	
93																	
Np (237)																	
92																	
U 238.0																	
91																	
Pa 231.0																	
90																	
Th 232.0																	
103																	
Lr (262)																	
102																	
No (259)																	
101																	
Md (258)																	
100																	
Fm (257)																	
99																	
Es (252)																	
98																	
Cf (251)																	
97																	
Bk (247)																	
96																	
Cm (247)																	
95																	
Am (243)																	
94																	
Pu (244)																	
93																	
Np (237)																	
92																	
U 238.0																	
91																	
Pa 231.0																	

Характеристические химические сдвиги ^1H ЯМР

Тип атома водорода (R=Alkyl, Ar=Aryl)	Химсдвиг (ppm)	Тип атома водорода (R=Alkyl, Ar=Aryl)	Химсдвиг (ppm)
$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$	0 (по определению)		
RCH_3	0.9	$\text{RCH}=\text{O}$	9.5-10.1
RCH_2R	1.2-1.4	RCOOH'	10-13
R_3CH	1.4-1.7	RCOCH_3	2.1-2.3
RCH_2I	3.2-3.3	RCOCH_2R	2.2-2.6
RCH_2Br	3.4-3.5	RCOOCH_3	3.7-3.9
RCH_2Cl	3.6-3.8	RCOOCH_2R	4.1-4.7
RCH_2F	4.4-4.5	$\text{R}_2\text{C}=\text{CRCHR}_2$	1.6-2.6
RCH_2NH_2	2.3-2.9	$\text{R}_2\text{C}=\text{CH}_2$	4.6-5.0
RCH_2OH	3.4-4.0	$\text{R}_2\text{C}=\text{CHR}$	5.0-5.7
RCH_2OR	3.3-4.0	$\text{RC}\equiv\text{CH}$	2.0-3.0
$\text{RCH}_2\text{CH}_2\text{OR}$	1.5-1.6	ArCH_3	2.2-2.5
R_2NH	0.5-5.0	ArCH_2R	2.3-2.8
ROH	0.5-6.0	ArH	6.5-8.5

Характеристические химические сдвиги ^{13}C ЯМР

Тип атома углерода (R=Alkyl, Ar=Aryl)	Химсдвиг (ppm)	Тип атома углерода (R=Alkyl, Ar=Aryl)	Химсдвиг (ppm)
RCH_3	10-25	RC (тройная связь) CR	65-85
RCH_2R	20-35	$\text{RCH}=\text{CHR}$	120-140
R_3CH	25-35	ArylC	120-140
RCH_2COR	35-50	RCOOR	160-180
RCH_2Br	25-35	RCONR_2 (амид)	165-180
RCH_2Cl	40-45	RCOOH	175-185
RCH_2NH_2	30-65	RCHO	190-205
RCH_2OH	60-70	RCOR	200-215
RCH_2OR	65-70		

Таблица частот колебаний в ИК-спектрах

Характеристические частоты поглощения органических функциональных групп			
Функц. группа	Тип колебания	Характеристические частоты (см ⁻¹)	Интенсивность
Спирты			
О-Н	(вал., Н-связь)	3200-3600	сильная, широкая
О-Н	(вал., свободная)	3500-3700	сильная, острая
С-О	(вал.)	1050-1150	сильная
Алканы			
С-Н	вал.	2850-3000	сильная
-С-Н	деформ.	1350-1480	различная
Алкены			
=С-Н	вал.	3010-3100	средняя
=С-Н	деформ.	675-1000	сильная
С=C	вал.	1620-1680	различная
Галогениды			
С-F	вал.	1000-1400	сильная
С-Cl	вал.	600-800	сильная
С-Br	вал.	500-600	сильная
С-I	вал.	500	сильная
Алкины			
С-Н	вал.	3300	сильная, острая
-C≡C-	вал.	2100-2260	различная, нет у симметричных алкинов
Амины			
Н-Н	вал.	3300-3500	средняя (две полосы у первичных аминов; одна полоса у вторичных, часто оч. слабая)
С-N	вал.	1080-1360	средняя-слабая
Н-Н	деформ.	1600	средняя
Аромат.			
С-Н	вал.	3000-3100	средняя
С=C	вал.	1400-1600	средняя-слабая, много полос
Анализ внеплоскостных колебаний связей С-Н часто помогает различить характер замещения в ароматических соединениях			
Карбонил.			
С=О	вал.	1670-1820	сильная
(сопряжение смещает полосу в область более низких волновых чисел)			
Эфиры			
С-О	вал.	1000-1300 (1070-1150)	сильная

Нитрилы			
CN	вал.	2210-2260	средняя
Нитросоед.			
N-O	вал.	1515-1560 и 1345-1385	сильная, две полосы

Характеристические частоты поглощения карбонилсодержащих функциональных групп			
Функц. группа	Тип колебания	Характеристические частоты (см⁻¹)	Интенсивность
Карбонил.			
C=O	вал.	1670-1820	сильная
(сопряжение смещает полосу в область более низких волновых чисел)			
Кислоты			
C=O	вал.	1700-1725	сильная
O-H	вал.	2500-3300	сильная, очень широкая
C-O	вал.	1210-1320	сильная
Альдегиды			
C=O	вал.	1740-1720	сильная
=C-H	вал.	2820-2850 и 2720-2750	средняя, две полосы
Амиды			
C=O	вал.	1640-1690	сильная
N-H	вал.	3100-3500	две полосы у незамещённых
N-H	деформ.	1550-1640	
Ангидриды			
C=O	вал.	1800-1830 и 1740-1775	две полосы
Сл. эфиры			
C=O	вал.	1735-1750	сильная
C-O	вал.	1000-1300	две полосы или больше
Кетоны			
ацикл	вал.	1705-1725	сильная
цикл	вал.	3-членные - 1850 4-членные - 1780 5-членные - 1745 6-членные - 1715 7-членные - 1705	сильная
α,β-непред.	вал.	1665-1685	сильная
арилкетоны	вал.	1680-1700	сильная

Данные взяты с сайта <http://www2.ups.edu/faculty/hanson/Spectroscopy/IR/IRfrequencies.html>

Вопросы повышенной трудности

Теоретические вопросы

1. Координационная химия и химия твердого тела (структура кристаллов, теория кристаллического поля, изомерия неорганических комплексов).
2. Термодинамика (газы, смеси жидкостей, температурная зависимость константы равновесия, электродвижущая сила, свободная энергия Гиббса).
3. Электрохимия и электрохимические методы анализа (амперометрия и кондуктометрия).
4. Химическая кинетика (адсорбция на твердых катализаторах, уравнение Аррениуса, интегральное кинетическое уравнение).
5. Органическая химия (стереохимия, простейшие стереоконтролируемые превращения органических веществ, [4+2]-циклоприсоединение, [3,3]-сигматропная перегруппировка).
6. Спектроскопия (предполагается умение интерпретировать $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ или ИК-спектры простейших органических соединений).

Экспериментальные вопросы

1. Работа на спектрофотометре.
2. Базовые методики органического синтеза (перекристаллизация, ТСХ, проявление и идентификации по ТСХ).

Примечание:

1. Не смотря на то, что в подготовительном комплекте присутствуют несколько заданий по биомолекулам, необходимости в дополнительных знаниях по биохимии и химии углеводов нет.

2. Студентам необязательно уметь пользоваться Microsoft Excel или любым другим схожим софтом во время олимпиады.

3. Навыков определения температуры плавления не требуется.

Список задач

Теоретические задания

Задача 1. Димеризация уксусной кислоты	13
Задача 2. Растворимость кальцита	13
Задача 3. Расширение идеального газа и термодинамика смешивания жидкостей	13
Задача 4. Частота колебания двухатомной молекулы	14
Задача 5. Реакция конверсии водяного газа	14
Задача 6. Раствор камфоры в бензоле	15
Задача 7. Газ и жидкость	15
Задача 8. Разложение оксида азота(I)	16
Задача 9. Число Авогадро	16
Задача 10. Буферные растворы с биологической кислотой: лизин	17
Задача 11. Амперометрическое титрование: титрование Pb^{2+} с помощью $Cr_2O_7^{2-}$	18
Задача 12. Кондуктометрическое титрование	19
Задача 13. Титрование меди и цинка, входящих в состав сплавов	19
Задача 14. Спектрофотометрическое определение железа	20
Задача 15. Основы электрохимии	22
Задача 16. Расчет концентрации	22
Задача 17. Активация малых молекул несостоявшимися парами Льюиса (FLP)	22
Задача 18. Иодид серебра	23
Задача 19. Структура перовскита	24
Задача 20. Квантовые числа и атомные орбитали	24

Задача 21. Радиоактивность иода и уравнения ядерных реакций	25
Задача 22. Структура и химия хлорида натрия	25
Задача 23. Природный комплексообразователь из панциря креветки	26
Задача 24. Идентификация соединений и их химия	28
Задача 25. Изомерия октаэдрических комплексов железа	29
Задача 26. Стехиометрия и установление структуры	29
Задача 27. Атропин	30
Задача 28. Синтез «строительных блоков» для флуоресцентных меток	30
Задача 29. Синтез анатоксина-а	32
Задача 30. Полный синтез иллюдина С	33
Задача 31. Полный синтез антагонистов μ -опиоидных рецепторов	34
Задача 32. Перициклическая реакция	35
Задача 33. Стереизомеры без стереоцентра	37

Экспериментальные задания

Задача P1. Количественное определение аскорбиновой и лимонной кислот в напитках	39
Задача P2. Спектрофотометрическое определение хрома и марганца	41
Задача P3. Синтез "ферроценизированных" наночастиц оксида железа и их активность по отношению к обесцвечиванию метиленового голубого	43
Задача P4. Синтез аспирина	45
Задача P5. Синтез бензпинаколина	47

Часть I: Теоретические задания

Задача 1. Димеризация уксусной кислоты

Этановая или уксусная кислота (CH_3COOH) в газовой фазе частично димеризована. При общем давлении 0.200 атм и температуре 298 К степень димеризации составляет 92.0 %. При увеличении температуры до 318 К степень димеризации понижается, а константа соответствующего равновесия при этой температуре равна $K_p = 37.3$.

1.1) Рассчитайте изменение энтальпии и изменение энтропии для процесса димеризации, приняв, что величины ΔH° и ΔS° не зависят от температуры.

1.2) В соответствии с принципом Ле Шателье увеличение давления должно приводить к (укажите один верный ответ):

- увеличению степени димеризации;
- уменьшению степени димеризации.

1.3) Продолжение вопроса 1.2. Увеличение степени димеризации (выберите один верный ответ):

- уменьшается с увеличением температуры;
- увеличивается с увеличением температуры.

Задача 2. Растворимость кальцита

Кальцит представляет собой устойчивую форму карбоната кальция (CaCO_3). Величина его произведения растворимости (K_{sp}) уменьшается с ростом температуры: при температурах 0 °С и 50 °С эта величина соответственно равна 9.50×10^{-9} и 2.30×10^{-9} . Оцените изменение энтальпии для процесса растворения кальцита.

Задача 3. Расширение идеального газа и термодинамика смешивания жидкостей

3.1) При температуре 22,2 °С 0.10 моль идеального газа **A** расширяется от 0.200 дм³ до 2.42 дм³. Для этого процесса рассчитайте величины: работы (w), теплоты (q), изменения внутренней энергии (ΔU), изменение энтропии системы (ΔS_{sys}), изменение энтропии среды (ΔS_{surr}) и изменение энтропии вселенной (ΔS_{univ}), с учетом того, что этот процесс проводится обратимо и изотермически против внешнего давления 1.00 атм.

3.2) Взяли 3.00 моль газа **A** и сконденсировали в жидкость. Эту жидкость смешали с 5.00 моль жидкости **B** при 25.0 °С. Рассчитайте изменение энтропии и свободной энергии Гиббса процесса смешения. Считайте, что смесь является идеальной.

Задача 4. Частота колебания двухатомной молекулы

Модель гармонического осциллятора для колебания в двухатомной молекуле предсказывает, что разрешенные уровни энергии описываются выражением:

$$E_\nu = \left(\nu + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad ; \nu = 0, 1, 2, \dots$$

где ν – колебательное квантовое число, а ν – частота колебания. В свою очередь частота колебания гармонического осциллятора находится как

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \text{ где } k \text{ – силовая постоянная, } \mu \text{ – приведенная масса.}$$

Для молекулы CX, где X – некоторый атом, переход из основного в первое возбужденное колебательное состояние происходит при поглощении излучения с волновым числом $2170,0 \text{ см}^{-1}$ (силовая постоянная равна $1,903 \times 10^3 \text{ кг с}^{-2}$).

4.1) Рассчитайте приведенную массу CX в а.е.м.

4.2) Атомом какого элемента является X?

Задача 5. Реакция конверсии водяного газа

В стремлении к более экологичному производству энергии большие перспективы имеют топливные элементы из-за способности генерировать электричество непосредственно в химических реакциях, производя экологически безопасные побочные продукты. В частности, для водородного топливного элемента единственным "отходом" является вода.

Чтобы использовать топливный элемент в промышленных масштабах, требуется непрерывное производство водорода, подаваемого в блок топливных элементов. Одним из вариантов массового производства водорода для этой цели является конверсия углеводородного топлива водяным паром. Однако такой процесс часто приводит к смеси продуктов из H_2 , CO_2 и CO. При этом CO не только токсичен для человека, но еще и "отравляет" электроды топливного элемента. Обратимая реакция конверсии водяного газа (WGS), $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$, является одним из методов превращения нежелательного CO в CO_2 и полезный H_2 . Эффективность этой реакции сильно зависит от используемого твердого катализатора.

5.1) В одной из схем в реактор WGS с катализатором непрерывно поступает эквимолярная смесь CO и водяного пара при $0 \text{ }^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении. Принимая, что эффективность превращения реагентов в продукты на данном катализаторе равна 95,0% и что в нем практически достигается равновесие, рассчитайте изменение свободной энергии в данной реакции.

5.2) Предположим, что в опыте поверхность катализатора доступна молекулам реагентов и скорость измерялась в начальный момент времени. В таблице приведены

значения начальных скоростей, полученные при различных начальных давлениях CO и H₂O.

Опыт	P_{CO} , атм	P_{H_2O} , атм	dP_{H_2}/dt , атм с ⁻¹
1	0,10	0,90	$4,0 \times 10^{-4}$
2	0,15	0,85	$5,6 \times 10^{-4}$
3	0,25	0,75	$8,2 \times 10^{-4}$
4	0,28	0,72	X

Заполните пропуск X в таблице.

5.3) В других условиях при давлении водорода 0,50 атм, $-dP_{H_2}/dt = 3,0 \times 10^{-7}$ атм с⁻¹. Пользуясь данными, приведенными в 5.1, 5.2 и настоящем вопросе, оцените скорость производства водорода, когда давления CO, H₂O, CO₂ и H₂ в реакторе соответственно равны 0,14, 0,14, 0,36 и 0,36 атм. (Дайте ответ с тремя значащими цифрами.)

5.4) Рассчитайте изменение энергии Гиббса реакции в условиях, описанных в 5.3.

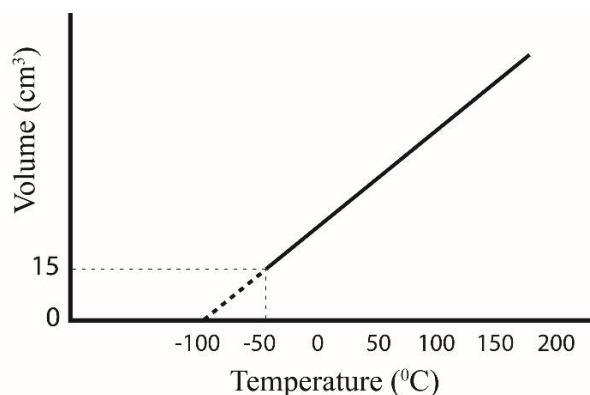
5.5) Для реакций на поверхности степень ее заполнения, θ , является важным кинетическим параметром. Эта величина определяется как отношение числа занятых молекулами центров адсорбции к их общему числу. Для реакции WGS после адсорбции CO и H₂O на поверхности катализатора образуется карбонильный интермедиат, который затем диссоциирует, давая связанный CO₂ и атом H. Если CO₂ образуется со скоростью $1,0 \times 10^{11}$ молекул с⁻¹ см⁻² при величине константы $2,0 \times 10^{12}$ молекул с⁻¹ см⁻², чему равно значение θ для данного интермедиата?

Задача 6. Раствор камфоры в бензоле

Давление паров бензола (C₆H₆) равно 100 торр при 26.1 °C. Рассчитайте давление паров и температуру замерзания раствора, содержащего 24.6 г камфоры (C₁₀H₁₆O) в 100 см³ бензола. Плотность бензола равна 0.877 г см⁻³. Температура замерзания и криоскопическая константа (K_f) чистого бензола соответственно равны 5.50 °C и 5.12 °C кг моль⁻¹.

Задача 7. Газ и жидкость

7.1) При температуре выше точки кипения A ведет себя как идеальный газ. В некоторой гипотетической ситуации Жак Шарль провел эксперимент по изучению зависимости объема от температуры и получил следующий результат (масштаб может быть не соблюден):



Чему равен объем **A** при 100 °С?

7.2) В состоянии равновесия давление паров над чистыми жидкостями **B** и **C** равно 100.1 кПа и 60.4 кПа соответственно. Жидкости **B** и **C** были тщательно смешаны при 298 К. Чему равно давление паров над смесью, содержащей 3 моль **B** и 4 моль **C**?

7.3) Чему равна мольная доля **B** и **C** над смесью из пункта 7.2?

Задача 8. Разложение оксида азота(I)

Оксид азота(I) разлагается экзотермически на азот и кислород при температуре примерно 565 °С.



Эта реакция имеет кинетику второго порядка, если протекает полностью в газовой фазе.

8.1) Если начальная концентрация $[\text{N}_2\text{O}]$ равна $0.108 \text{ моль дм}^{-3}$, то какой она будет при 565 °С через 1250 с? Константа скорости для процесса второго порядка разложения N_2O равна $1.10 \times 10^{-3} \text{ дм}^3 \text{ моль}^{-1} \text{ с}^{-1}$ при этой температуре.

8.2) Энергия активации для реакции разложения второго порядка при 565 °С равна 234 кДж моль⁻¹. Чему равна константа скорости этой реакции при 600 °С?

Задача 9. Число Авогадро

Общепринятая процедура определения числа Авогадро сводится к следующему.

Исходим из того, что у нас имеется "идеальная" сфера, состоящая из чистого изотопа ²⁸Si. Масса этой сферы равна *W* г. Объем сферы *V* рассчитывается из величины точно измеренного диаметра сферы. Кристаллический кремний имеет алмазоподобную структуру. Его элементарная ячейка представляет собой гранецентрированную структуру, включающую дополнительно четыре атома кремния внутри куба. Длина ребра ячейки может быть очень точно определена из рентгенографических данных для монокристалла, состоящего из изотопа ²⁸Si.

Имеются следующие экспериментальные данные:

Масса сферы, *W*, 1000.064543(15) г;

Объем сферы: *V*, 431.049110(10) см³;

Длина ребра элементарной ячейки, a , 543.099619(20) пм;

Молярная масса ^{28}Si , A , 27.976970029(23) г моль $^{-1}$;

Число атомов Si на 1 элементарную ячейку, n .

9.1) Запишите выражение для расчета числа Авогадро N_A с помощью перечисленных выше величин.

9.2) Какое число атомов кремния приходится на одну элементарную ячейку?

9.3) Рассчитайте число Авогадро, используя приведенные выше данные. Ответ дайте с 7 значащими цифрами.

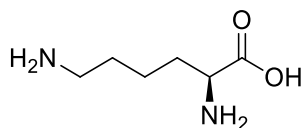
Задача 10. Буферные растворы с биологической кислотой: лизин

В таблице приведены константы кислотной диссоциации.

10.1)

Название	Карбоксильная группа pK_a	Аминогруппа pK_a	Заместитель pK_a
Лизин	2.16	9.06	10.54

Одна из незаменимых аминокислот, лизин, обычно изображается с помощью молекулярной структурной формулы, приведенной ниже. Отметим, что аминогруппа слева, является частью группы-заместителя. Насколько вероятно, что лизин существует в такой форме в нейтральном водном растворе? Если нет, то приведите его корректную форму.



10.2) Изобразите молекулярные структурные формулы для доминантных форм лизина, которые присутствуют в водном растворе и расположите их в порядке от наиболее кислотной формы к наиболее основной. Используйте Na^+ или Cl^- для уравнивания заряда. Приведите название каждой структуры.

10.3) Для приготовления буферного раствора у вас имеется 100 см 3 раствора наиболее кислотной формы лизина с концентрацией 0.100 моль дм $^{-3}$. Какой объем (в см 3) 0.500 М раствора КОН следует добавить, для получения раствора с $pH = 9.5$?

10.4) Растворили 5.00 г нейтральной цвиттерионной формы лизина в 100.0 см 3 чистой воды. Рассчитайте pH раствора после достижения состояния равновесия.

10.5) Рассчитайте равновесную концентрацию всех форм лизина, присутствующих в растворе из вопроса 10.4.

Задача 11. Амперометрическое титрование: титрование Pb^{2+} с помощью $Cr_2O_7^{2-}$

Амперометрия представляет собой один из чувствительных электрохимических методов анализа, используемый для количественного определения электрохимически активных частиц. Рабочий электрод поддерживается при некотором постоянном потенциале (по отношению к электроду сравнения), который необходим для окисления или восстановления анализируемого вещества (аналита). На поверхности рабочего электрода происходит окисление или восстановление аналита и при этом измеряется ток, протекающий через этот электрод. Величина этого тока прямо пропорциональна концентрации аналита, позволяет проводить количественное определение и может быть использована для определения конечной точки титрования. В данной задаче амперометрия использована для наблюдения за ходом титрования образца раствора объемом 20 см^3 , содержащего ионы свинца(II), раствором дихромата калия с концентрацией $0.0020 \text{ моль дм}^{-3}$. Ртутный капающий электрод (DME) был использован в качестве рабочего электрода и его потенциал поддерживался на уровне -0.8 В (по отношению к насыщенному каломельному электроду, SCE) для обеспечения восстановления ионов свинца(II), а в качестве фонового электролита использовался нитрат калия. Зависимость тока от величины добавленного объема титранта представлена в таблице 1.

Литература:

Vogel's Textbook of Quantitative Chemical Analysis, 5th edition, John Wiley & Sons, New York, pp630.

Таблица 1. Результаты титрования

Объем добавленного 0.0020 М раствора дихромата (см^3)	Ток (микроампер)
0.00	9.8
2.00	8.0
4.00	6.0
6.00	4.0
8.00	2.2
10.00	3.5
12.00	5.5
14.00	7.6
16.00	9.5

11.1) Постройте кривую титрования и определите конечную точку титрования (это точка, в которой происходит изменение наклона кривой титрования).

11.2) Запишите уравнение реакции, протекающей при титровании.

11.3) Рассчитайте концентрацию ионов свинца(II).

Задача 12. Кондуктометрическое титрование

Измерение электропроводности является электрохимическим методом, в рамках которого переменный ток подается к двум идентичным электродам. Приложенный переменный ток заставляет ионы двигаться в растворе, а изменение полярности напряжения позволяет избежать электролитических реакций на электродах. В результате подвижность ионов в растворе оказывается связанной с электрической проводимостью. Удельная электропроводность измерялась при кислотно-основном титровании $25,00 \text{ см}^3$ HCl с помощью $0,100 \text{ моль дм}^{-3}$ NaOH по мере добавления титранта. Установка для кондуктометрического титрования показана на рис. 1. Стандартный раствор NaOH подавался в сосуд для титрования со скоростью 3 капли в секунду, а значение электропроводности регистрировалось кондуктометром. Полученные результаты зависимости электропроводности раствора от времени титрования показаны на рис. 2.

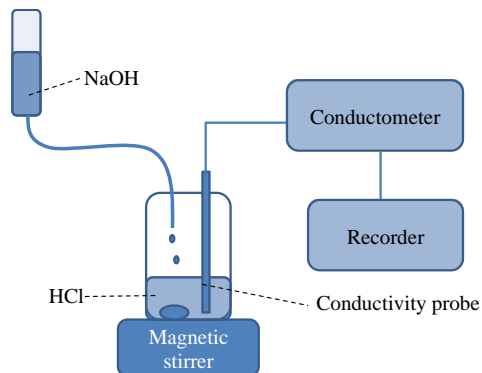


Рис 1. Установка для кондуктометрии.

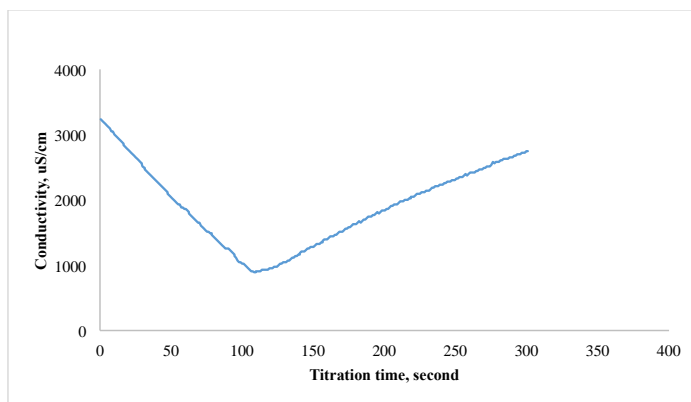


Рис 2. Зависимость удельной электропроводности раствора (изначально $25,00 \text{ см}^3$ HCl) от времени опыта.

12.1) Поясните, почему наклон ветвей кривой титрования до и после излома на графике различен.

12.2) Рассчитайте концентрацию HCl в растворе, если объем капли раствора NaOH равен $0,029 \text{ см}^3$, а точка излома достигнута через 108 с.

Задача 13. Титрование меди и цинка, входящих в состав сплавов

Сплав, в состав которого входят преимущественно Cu и Zn, был проанализирован для количественного определения этих металлов в нем. Навеску сплава массой $2,300 \text{ г}$ поместили в 250 см^3 колбу Эрленмейера. В эту колбу добавили $5,00 \text{ см}^3$ смеси кислот (концентрированных азотной и соляной) для растворения сплава. Полученный раствор был количественно перенесен в мерную колбу на 250 см^3 и разбавлен деионизированной водой до метки.

Аликвота объемом 25.00 cm^3 анализируемого раствора была доведена до pH 5.5 и оттитрована $0.100 \text{ mol dm}^{-3}$ раствором ЭДТА с использованием 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (или PAN) в качестве индикатора. Индикатор изменил окраску после того, как было добавлено 33.40 cm^3 0.100 M раствора ЭДТА к анализируемому раствору.

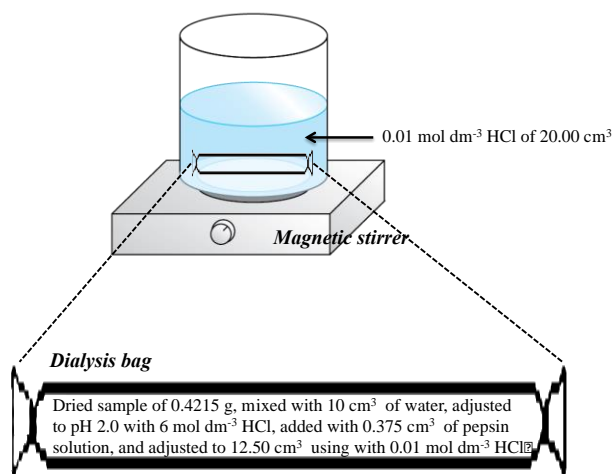
Другая аликвота объемом 25.00 cm^3 анализируемого раствора была доведена до нейтрального pH и к ней добавили избыток KI. Полученная смесь была профильтрована и полученный фильтрат был оттитрован 0.100 M раствором тиосульфата натрия с использованием крахмала в качестве индикатора. Для достижения конечной точки титрования потребовалось 29.35 cm^3 раствора тиосульфата натрия. Величина $\text{PP}_{(\text{CuI})} = 1.1 \times 10^{-12}$

13.1) Запишите уравнение реакции(ий) растворения сплава в смеси азотной и соляной кислот.

13.2) Рассчитайте массовую долю (в %) Cu и Zn в сплаве.

Задача 14. Спектрофотометрическое определение железа

Для изучения *in vitro* процесса растворения железа из препаратов в желудке можно использовать следующую методику. Сухую и гомогенизированную навеску препарата массой 0.4215 g смешивают с 10 cm^3 воды, pH которой доведен до 2.0 с помощью 6 M HCl , 0.375 cm^3 раствора пепсина (массовая доля 16 %) и доводят объем смеси до 12.50 cm^3 с помощью 0.01 M раствора HCl. Эту смесь количественно переносят в диализный мешок фиксированного объема, который на 2 часа погружают в $0,01 \text{ M}$ раствор HCl объемом 20.00 cm^3 . Диализ проводят до тех пор, пока концентрация железа не станет равной внутри и вне диализного мешка.



Для количественного определения высвободившегося из препарата железа проводят его колориметрическое определение после образования комплекса между ионами железа (M) и лигандами (L) в среде с pH 5.0. Образующийся ML_3 комплекс имеет сильное поглощение при 520 нм, тогда как M и L свет с этой длиной волны не поглощают.

Подготовительные задания: 49 МХО, Таиланд, 2017

В видимой области ионы железа (M) свет не поглощают, комплекс состава ML поглощает при X нм (при этом молярный коэффициент экстинкции равен $50 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$), комплекс состава ML₂ поглощает при Y нм (при этом молярный коэффициент экстинкции равен $200 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$).

14.1) Константы образования комплексов на каждой стадии равны соответственно K₁, K₂ и K₃.

(i) Равновесное поглощение раствора (в 1.0 см кювете) при X нм равно 0.400. Этот раствор также содержит 1×10^{-5} моль дм⁻³ M и 2×10^{-6} моль дм⁻³ L. Рассчитайте первую константу образования комплекса ML (K₁).

(ii) Затем к раствору добавили дополнительное количество L. Равновесное поглощение полученного раствора (в 1.0 см кювете) при Y нм составило 0.400. Этот раствор также содержит 2×10^{-6} моль дм⁻³ ML и 2×10^{-4} моль дм⁻³ L. Рассчитайте вторую константу образования комплекса ML₂ (K₂).

(iii) При избытке L все железо присутствует в виде ML₃.

Рассмотрим следующую таблицу:

[M], моль дм ⁻³	[L], моль дм ⁻³	Поглощение при 520 нм оптический путь (b) = 1 см
6.25×10^{-5}	2.20×10^{-2}	0.750
3.25×10^{-5}	9.25×10^{-5}	0.360

a) Рассчитайте молярный коэффициент экстинкции (ε) для комплекса ML₃.

b) Рассчитайте общую константу образования (K_f) комплекса ML₃.

c) Рассчитайте третью константу образования (K₃) комплекса.

14.2) Элементарный анализ показал, что комплексообразующий агент (L) содержит 80 % C, 4.44 % H и 15.56 % N. Молярная масса этого соединения равна 180 г/моль. Определите молярную формулу L.

14.3) Комплексы Fe²⁺ состава ML, ML₂ и ML₃ имеют октаэдрическую структуру (будем предполагать идеальный октаэдр для каждого изомера этих трех комплексов). Изобразите диаграмму расщепления d-орбиталей для комплекса ML₃. Изобразите все возможные изомеры комплексов Fe²⁺. Оцените порядок величины Δ_o (параметра расщепления) этих трех комплексов и поясните свой ответ.

(Спектрохимический ряд лигандов: I⁻ < Br⁻ < Cl⁻ ≈ SCN⁻ < F⁻ ≈ мочевина < ONO⁻ ≈ OH⁻ < H₂O < NCS⁻ < пиридин ≈ NH₃ < этилендиамин < бипиридин < o-phen < NO₂⁻ < CN⁻ ≈ CO)

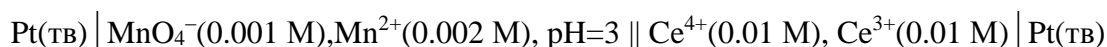
14.4) Для определения концентрации высвободившегося железа (железо вне диализного мешка), аликвоту 5.00 см³ раствора вне диализного мешка смешали с

восстановителем для полного восстановления всего железа в растворе до ионов железа(II). Затем раствор довели до требуемого pH, добавили избыток комплексообразователя (L) и довели объем деионизированной водой до 50.00 см³ в мерной колбе. Поглощение при 520 нм составило 0.550. Рассчитайте концентрацию высвободившегося железа (в мг дм⁻³).

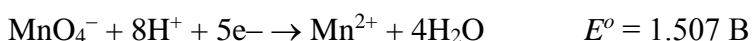
14.5) Предположив, что полученное количество соответствует всему железу, извлекаемому из препарата, рассчитайте массу железа (в мг) в препарате массой 1.0000 г.

Задача 15. Основы электрохимии

Рассмотрим следующую электрохимическую ячейку:



Полуреакции восстановления:



15.1) Запишите суммарное уравнение реакции, протекающей в ячейке и рассчитайте величины E°_{cell} и K для суммарной реакции.

15.2) Сколько Кулонов отрицательного заряда переносится в цепи, если в реакции из пункта 15.1 расходуется 5.0 мг Ce^{4+} ?

15.3) Рассчитайте разность потенциалов для электрохимической ячейки, схема которой приведена выше.

Задача 16. Расчет концентрации

16.1) Чему равна концентрация Cu (в моль дм⁻³) в растворе, полученном смешением 1,345 г CuCl_2 с 50,00 см³ раствора CuSO_4 (31,9 г дм⁻³) и последующим доведением объема до 500 см³ с помощью 0,01 моль дм⁻³ HCl ?

16.2) Установите расчетом, образуется ли осадок, если к 25,00 см³ раствора из пункта 16.1 добавить NaOH так, чтобы pH составил 8,0, а конечный объем стал равным 100,0 см³. $\text{PP}_{(\text{Cu}(\text{OH})_2)} = 4,8 \times 10^{-20}$

Задача 17. Активация малых молекул с помощью структур, состоящих из кислоты Льюиса и основания Льюиса (Frustrated Lewis Pairs)

Акцепторы и доноры электронных пар в химии принято называть кислотами и основаниями Льюиса, соответственно.

17.1) Трипентафторфенилборан – известная кислота Льюиса и катализатор полимеризации алкенов. Предложите способ получения трипентафторфенилборана из трихлорида бора и бромпентафторбензола.

17.2) Стерические препятствия могут блокировать образование классической связи между кислотой и основанием Льюиса, приводя к FLP. Предложите структуру несостоявшейся пары Льюиса для реакции между $B(C_6F_5)_3$ и $PH(t-Bu)_2$, если продукт является цвиттер-ионом. (Литература: Welch, G. C.; Juan, R. R. S.; Masuda, J. D.; Stephan, D. W. *Science* 2006, 314, 1124-1126.)

17.3) Запишите реакцию между цвиттер-ионом из 17.2 и Me_2SiHCl .

17.4) Приведите структуру продукта, получаемого из $B(C_6F_5)_3$ и $P(t-Bu)_3$ в присутствии газообразного водорода.

17.5) Запишите формулы всех возможных продуктов, если использовать водород в виде изотопомера HD.

17.6) В реакции $B(C_6F_5)_3$ и $P(t-Bu)_3$ в атмосфере этилена образуется единственный продукт. Изобразите его структуру.

17.7) Приведите структуру вещества получаемого при обработке продукта 17.6 монооксидом азота.

17.8) В реакции $B(C_6F_5)_3$ и $P(t-Bu)_3$ в атмосфере углекислого газа образуется единственный продукт. Изобразите его структуру.

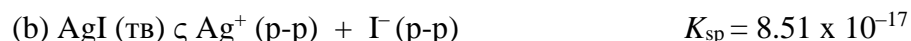
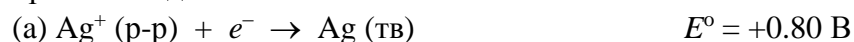
Задача 18. Иодид серебра

Кристаллический β -AgI имеет такую же структуру, как лед, что позволяет ему инициировать процесс образования льда, известный под названием гетерогенная нуклеация. (осаждение льда из облаков). β -AgI представляет собой слегка желтые кристаллы, имеющие структуру вюрцита.

18.1) На солнечном свете твердый иодид серебра быстро темнеет. В каком состоянии (степень окисления) находится серебро в потемневшем твердом веществе?

18.2) Как изменяется растворимость в ряду AgF, AgCl, AgBr, AgI?

18.3) Справочные данные:



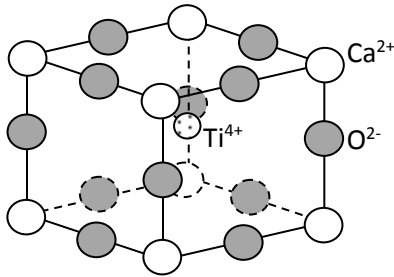
Рассчитайте стандартный электродный потенциал процесса восстановления $[AgI_3]^{2-}$ до металла.

18.4) Соль $[PPh_3Me]_2[AgI_3]$ содержит трииодоаргентат(I) ион $[AgI_3]^{2-}$, имеющий примерно тригональную плоскую структуру. (См: Bowmaker, G. A.; Camus, A.; Skelton, B. W.; White, A. H. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1990, 727-731.) Структура $[AgI_3]^{2-}$ приведена ниже. Изобразите диаграмму расщепления d орбиталей серебра в этом комплексе и заполните ее электронами.



Задача 19. Структура перовскита

Минерал перовскит имеет кубическую элементарную ячейку, в которой ионы Ca^{2+} и O^{2-} совместно образуют плотнейшую кубическую упаковку, а ион Ti^{4+} занимает одну из пустот.



19.1) На основании вышеприведенной структуры установите эмпирическую формулу перовскита.

19.2) Назовите типы пустот, которые имеются в кубической плотнейшей упаковке. Какое число пустот каждого типа имеется в элементарной ячейке?

19.3) В пустоте какого типа располагаются ионы Ti^{4+} ?

Задача 20. Квантовые числа и атомные орбитали

20.1) Каждый из приведенных в таблице наборов квантовых чисел запрещен для орбитали. Поясните, почему

	n	l	m_l	m_s
(i)	1	1	0	+1/2
(ii)	3	1	-2	-1/2
(iii)	2	-1	0	+1/2

20.2) Приведите обозначение подуровней для следующих наборов квантовых чисел.

(i) $n = 6, l = 2$

(ii) $n = 4, l = 3$

(iii) $n = 6, l = 1$

20.3) Чему равно число различных орбиталей для каждого из следующих подуровней:

(i) $3d$;

(ii) $n = 5, l = 3$;

(iii) $n = 3, l = 0$?

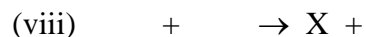
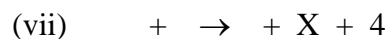
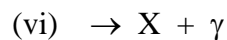
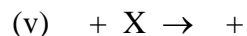
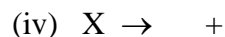
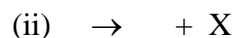
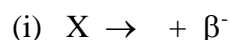
Задача 21. Радиоактивность иода и уравнения ядерных реакций

21.1) Период полураспада изотопа I-131 равен 8 дням. Для свежеприготовленного раствора I-131 с концентрацией 0.1 моль дм^{-3} ,

(i) рассчитайте концентрацию I-131 после истечения двух периодов полураспада.

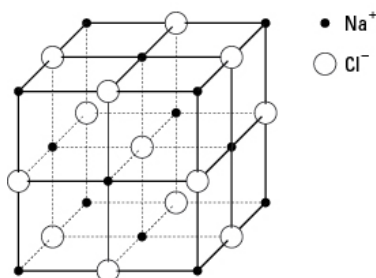
(ii) рассчитайте концентрацию I-131 через 40 дней.

21.2) Установите X в каждой из следующих ядерных реакций:



Задача 22. Структура и химия хлорида натрия

22.1) Ниже изображена элементарная ячейка NaCl:



(i) Чему равно координационное число Na⁺ и Cl⁻?

(ii) Какое число формульных единиц приходится на элементарную ячейку?

(iii) Рассчитайте плотность NaCl, если длина грани равна 560 пм, а молярная масса NaCl равна 58.5 г моль⁻¹.

22.2) NaCl может быть получен при взаимодействии Na(*тв*) и Cl₂(*г*):



- (i) Чему равны квантовые числа n и l для валентных электронов атома Na?
- (ii) Качественно сравните размер атомов Na и Cl, ионов Na⁺ и Cl⁻.
- (iii) Изобразите Льюисовскую формулу молекулы Cl₂.
- (iv) Рассчитайте энергию кристаллической решетки NaCl.

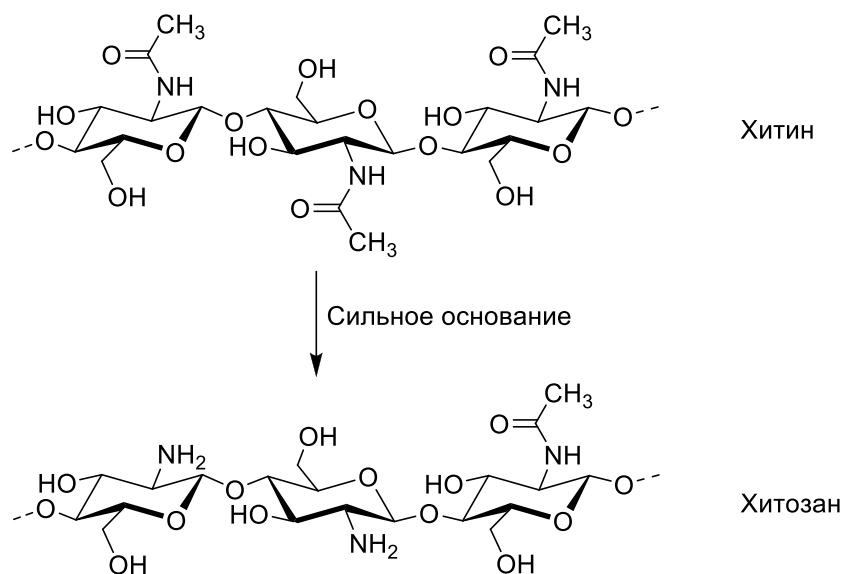
если $\Delta C_{\text{ублимации}}$ для Na равна 107 кДж моль⁻¹, первая энергия ионизации атома Na равна 496 кДж моль⁻¹, энергия диссоциации связи Cl–Cl равна 244 кДж моль⁻¹, сродство к электрону атома Cl равно –349 кДж моль⁻¹

22.3) Химия NaCl:

- (i) Запишите реакцию между NaCl(*раствор*) и Br₂(*ж*).
- (ii) Запишите ионно-молекулярное уравнение между NaCl(*раствор*) и AgNO₃(*раствор*).
- (iii) В какой цвет окрасится пламя, если в него внести NaCl?

Задача 23. Природный комплексообразователь из панциря креветки

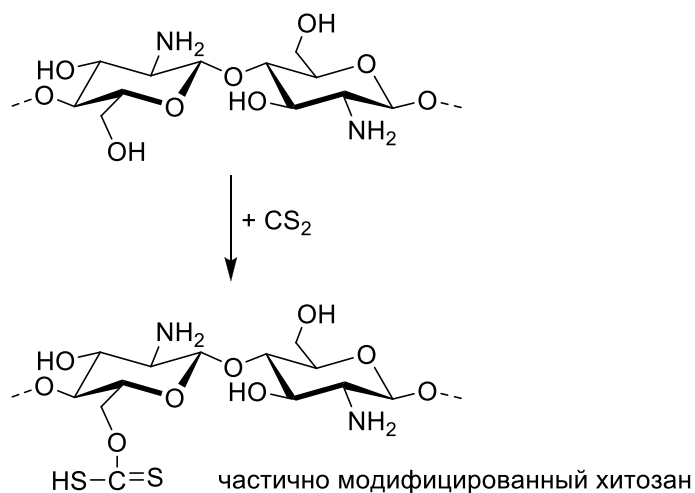
Хитозан представляет собой линейный полисахарид, состоящий из связанных по в положении β-(1-4) остатков D-глюкозамина (деацелированный фрагмент) и N-ацетил-D-глюкозамина (ацелированный фрагмент). Он образуется при обработке щелочью (например, гидроксидом натрия) хитинового панциря креветок или других ракообразных. Деацелирование хитина щелочью приводит к частично ацелированному хитозану, как показано ниже:



Хитозан можно использовать для самых разных целей, например, для помощи растениям в борьбе с грибковой инфекцией, для предотвращения порчи вина, для доставки лекарств через кожу, для уменьшения кровотечения, а также в качестве антибактериального средства. В экологическом плане хитозан может быть использован как эффективный адсорбент ионов тяжелых металлов. Адсорбционная емкость хитозана по отношению к ионам Cu(II), Hg(II), Pb(II) и Zn(II) соответственно равна 79.94, 109.55, 37.2, 47.15 мг (г хитозана)⁻¹.

23.1) Укажите наиболее вероятные места связывания ионов металлов в полностью деацелированном хитозане.

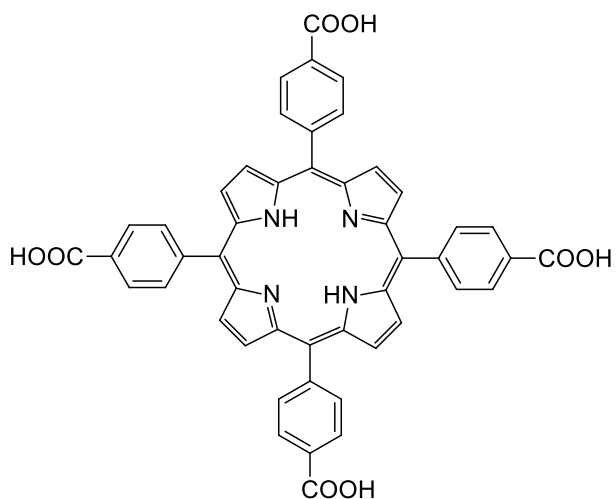
Селективность хитозана по отношению к Pb²⁺ может быть увеличена за счет модификации с помощью CS₂, что приводит к частично модифицированному хитозану (PMCS), имеющему следующую структуру:



Адсорбционная способность по отношению к Pb²⁺ увеличивается с 37.2 до 156.0 мг г⁻¹ хитозана (Wang, N.; Zheng, P.; Ma, X. *Powder Technol.* **2016**, *301*, 1-9.)

23.2) Предложите наиболее вероятное(ные) место(а) связывания ионов Pb^{2+} в молекуле хитозана и изобразите связь(зи) между этим(и) центром(ами) и ионами Pb^{2+} . Объясните увеличение адсорбционной емкости PMCS по отношению к Pb^{2+} .

Для увеличения чувствительности хитозана по отношению к ионам металлов к хитозановой матрице химически привязывают красители, например, мезо-тетра(*p*-карбоксифенил)порфирин. После удаления двух кислых протонов оставшиеся четыре атома азота готовы образовывать связи с ионом металла. Два аксиальных центра связывания ионов металлов обычно связываются с молекулами воды, давая в итоге октаэдрический комплекс. Разные ионы металлов имеют различающиеся характерные максимумы поглощения в видимой области.



23.3) Предложите связи между мезо-тетра(*p*-карбоксифенил)порфирином и хитозаном, если в качестве катализатора используется слабая протонированная кислота.

23.4) Изобразите структуру комплекса и предложите примерное расщепление *d*-орбиталей в нем для случая, когда ионы Fe^{2+} адсорбированы хитозан-порфириновым адсорбентом.

Задача 24. Идентификация соединений и их химия

Реакция между **M** и Cl_2 дает единственный продукт M_xCl_y . Приведенные в таблице результаты получены при различных условиях:

M (моль)	Cl₂ (моль)	Продукт (г)
0.20	0.80	26.7
0.30	0.70	40.0
0.40	0.60	53.3
0.50	0.50	44.4
0.60	0.40	35.6

0.70	0.30	26.7
0.80	0.20	17.8

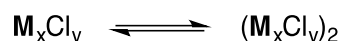
24.1) Установите химическую формулу M_xCl_y и определите M .

24.2) Запишите уравнение:

(i) полного гидролиза M_xCl_y

(ii) $M_xCl_y + H_2SO_4$

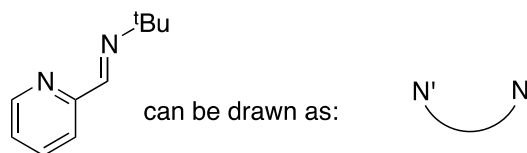
24.3) При некоторой температуре M_xCl_y существует в равновесии со своим димером:



Изобразите структуру димера.

Задача 25. Изомерия октаэдрических комплексов железа

$Fe(N,N')_2Cl_2$ имеет октаэдрическую структуру с двумя бидентатными лигандами (нейтральные молекулы α -иминопиридина, обозначение N,N'), строение которых приведено ниже.



25.1) Изобразите возможные изомеры $Fe(N,N')_2Cl_2$.

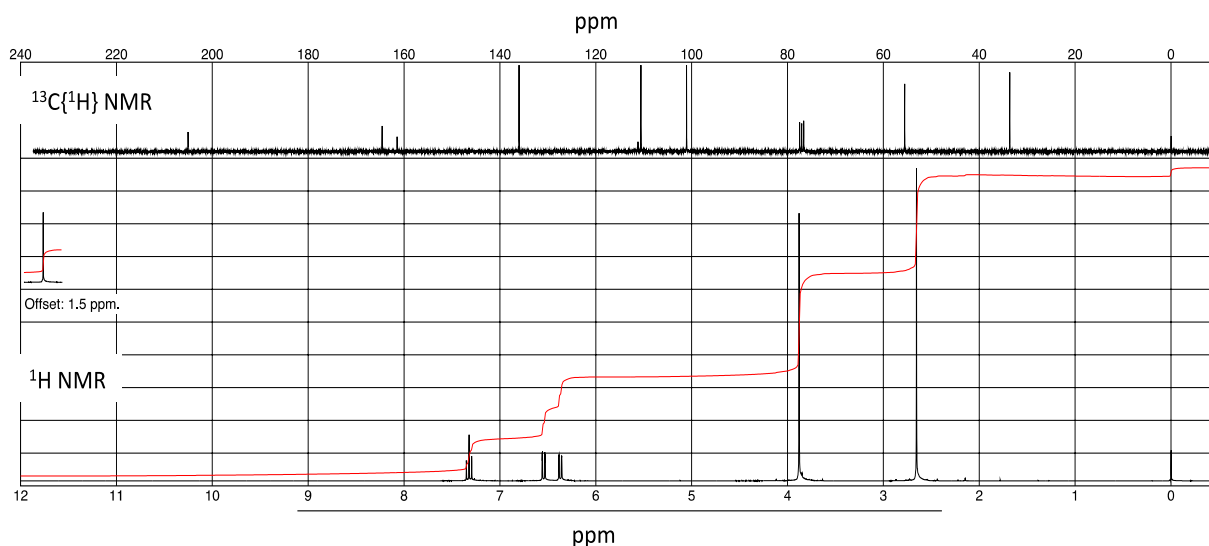
25.2) Какие из изомеров $Fe(N,N')_2Cl_2$ являются оптически активными?

Задача 26. Стехиометрия и установление структуры

Соединение **A** состоит только из трёх элементов: С, Н и О. При стандартных условиях **A** представляет собой твёрдое вещество жёлтого цвета с молярной массой $166,2 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$. Также **A** содержит 28,9 % кислорода и 65,0 % углерода по массе.

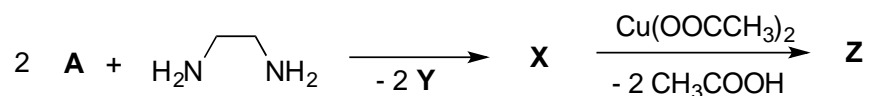
26.1) Установите химическую формулу соединения **A**.

26.2) **A** содержит фенольную группу с внутримолекулярным водородным связыванием. 1H и $^{13}C\{^1H\}$ ЯМР-спектры **A** в $CDCl_3$ представлены ниже. Основываясь на вашем ответе на пункте 26.1, приведите структурную формулу **A** и покажите внутримолекулярную связь (связи).



*Данные ЯМР получены с Sigma-Aldrich.com.

26.3) В приведённой ниже схеме укажите структурные формулы **X**, **Y** и **Z**.

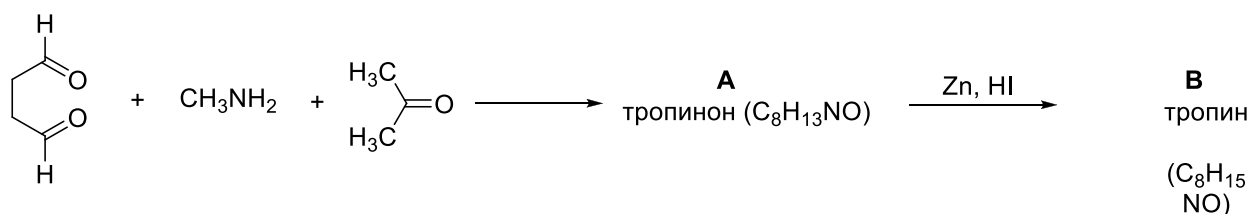


Задача 27. Атропин

Атропин – это органическое соединение, которое используется для терапии отравлений некоторыми нервнопаралитическими ядами и пестицидами. Это соединение можно синтезировать из атропина и троповой кислоты в одну стадию.

27.1) Тропин можно получить по методу, приведённому на схеме ниже. Первая стадия этого синтеза представляет собой «двойную реакцию Манниха» (Робинсон, 1917).

Запишите структурные формулы соединений **A** и **B**.



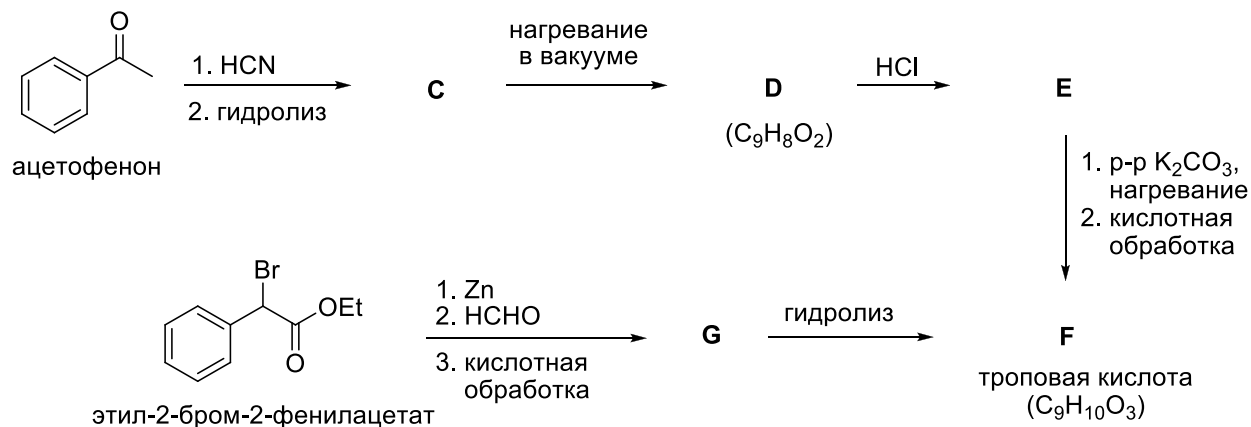
27.2) Троповую кислоту можно получить по реакции ацетофенона с HCN с последующим гидролизом, после которого идут реакции отщепления, присоединения и нуклеофильного замещения (Маккензи и Уорд, 1919). В этом синтезе обратите внимание, что электрофильное присоединение HCl идёт не по правилу Марковникова и образуется анти-марковниковский продукт (**E**).

Троповую кислоту (**F**) также можно синтезировать всего в три стадии из этил-2-бром-2-фенилацетата и параформальдегида (Перно, 1950). Спектры ЯМР для троповой кислоты (**F**) приведены ниже.

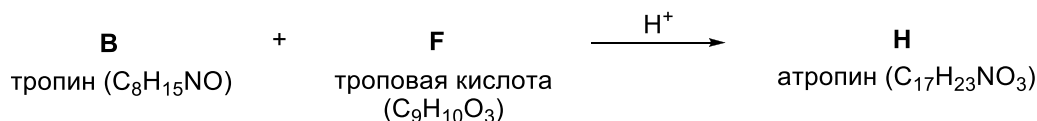
^1H ЯМР (400 МГц, CDCl_3) δ 3,76-3,83 (2H, м), 4,80 (1H, дд, $J = 8,1$ Гц), 7,21-7,30 (5H, м) и 2 широких пика при ~ 5 м. д. и ~ 12 м. д.

^{13}C ЯМР (100 МГц, CD_3OD) δ 55,9, 65,1, 128,5, 129,2, 129,7, 137,9, 176,1.

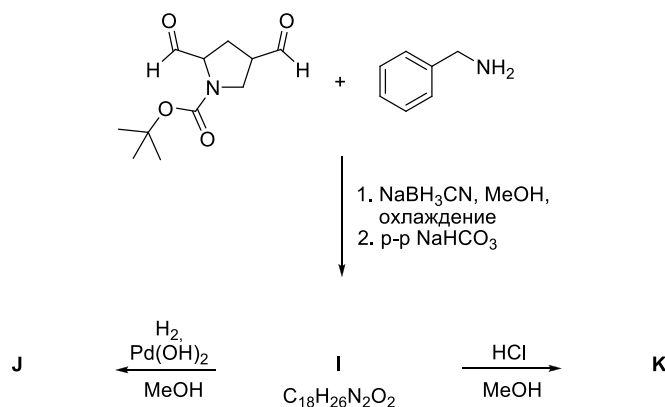
Запишите структурные формулы соединений **C-G** на приведённой ниже схеме.



27.3) При реакции тропина с троповой кислотой в кислой среде, получается атропин. Приведите структурную формулу атропина.

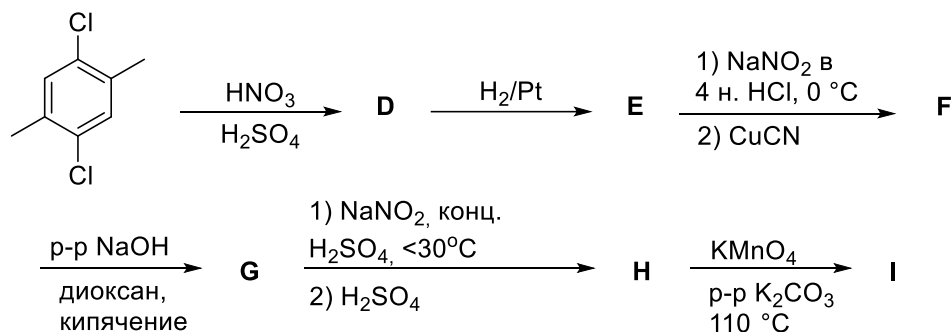
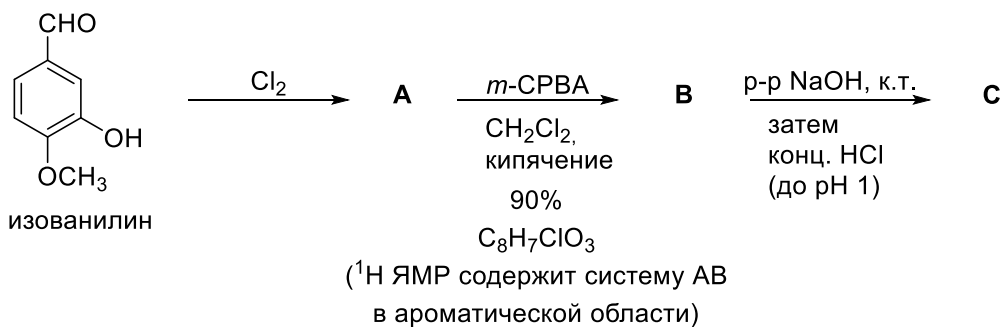


27.4) Предскажите основные продукты приведённых ниже реакций. ^{13}C ЯМР-спектр соединения **I** содержит девять сигналов в области 0-80 м. д., четыре сигнала в области 120-140 м. д. и один сигнал при 155 м. д. ^{13}C ЯМР-спектр соединения **J** содержит восемь сигналов в области 0-80 м. д. и один сигнал при 155 м. д. ^{13}C ЯМР-спектр соединения **K** содержит семь сигналов в области 0-80 м. д. и четыре сигнала в области 120-140 м. д.



Задача 28. Синтез «строительных блоков» для флуоресцентных меток

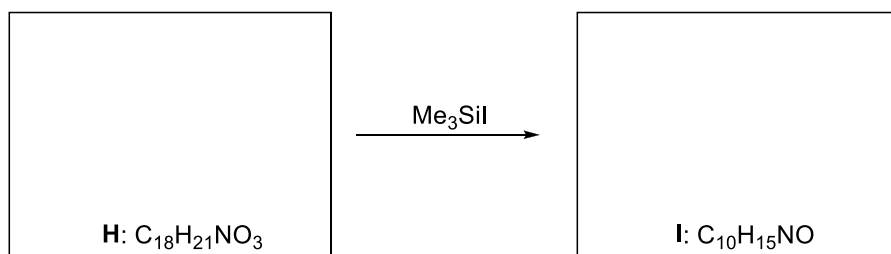
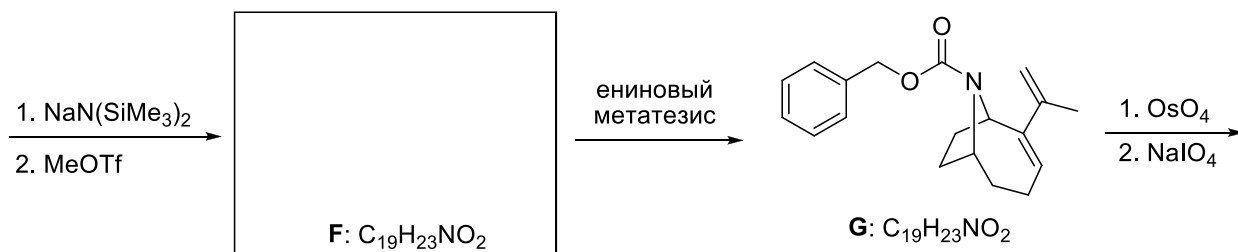
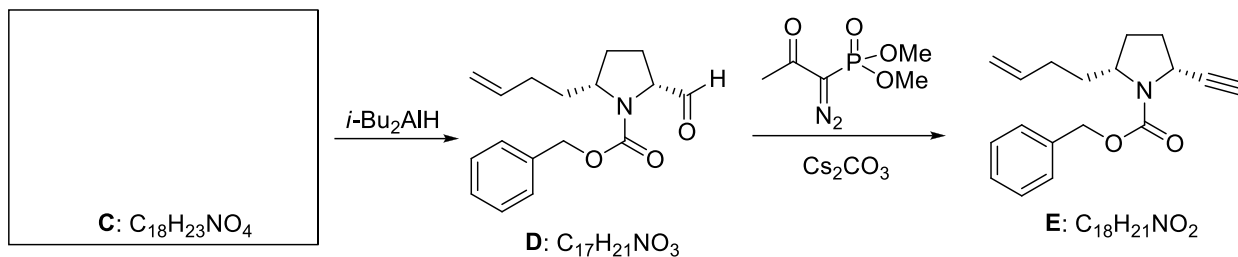
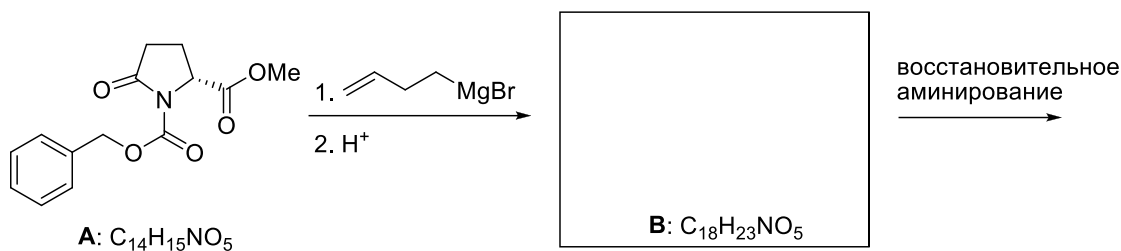
Карбоксильные производные флуоресцентных красителей, которые нашли применение в качестве важных флуоресцентных меток для биологически активных соединений, можно синтезировать при помощи улучшенной синтетической схемы, разработанной Литтлом и коллегами (Lyttle, M. H.; Carter, T. G.; and Cook, R. M. *Org. Proc. Res. Dev.* **2001**, 5, 45–49). Для таких синтетических последовательностей необходимы два различных предшественника (**C** и **I**); получить их можно следующим способом.



Приведите структурные формулы соединений **A-I**.

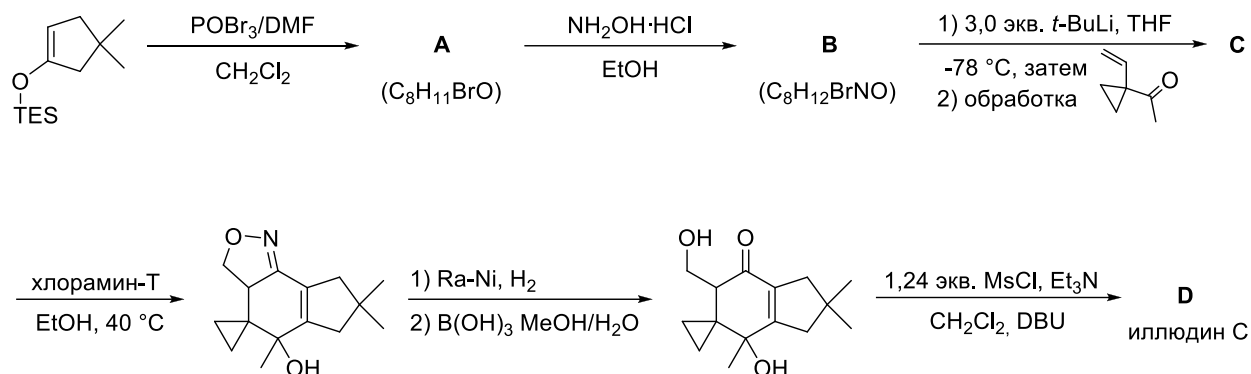
Задача 29. Синтез анатоксина-а

Анатоксин-а (**I**) представляет собой алкалоид, содержащий вторичный амин и обладающий острой нейротоксичностью, которая может вызывать смерть от дыхательного паралича. Это соединение вырабатывают разные роды цианобактерий по всему миру. В 2004 году Бреннеман и Мартин сообщили об кратком синтезе анатоксина-а из коммерчески доступного D-метилпироглутамата, который для данного синтеза предварительно превращали в соединение **A**. Запишите структурные формулы соединений **B**, **C**, **F**, **H** и **I** в полях для ответов.



Задача 30. Полный синтез иллиудина С

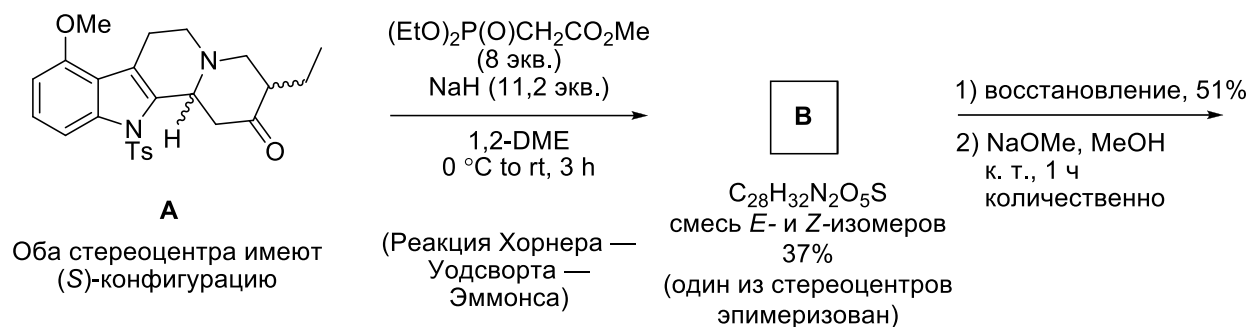
Для синтеза сесквитерпена (\pm)-иллюдина С Фанку понадобилось исходное соединение **C**, которое можно получить по краткой схеме, приведённой ниже (Aungst, Jr., R. A.; Chan, C.; Funk, R. L. *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2611–2613). Соединение **C** затем вводили в синтез, как показано ниже. Приведите структурные формулы **A**, **B**, **C** и **D**.

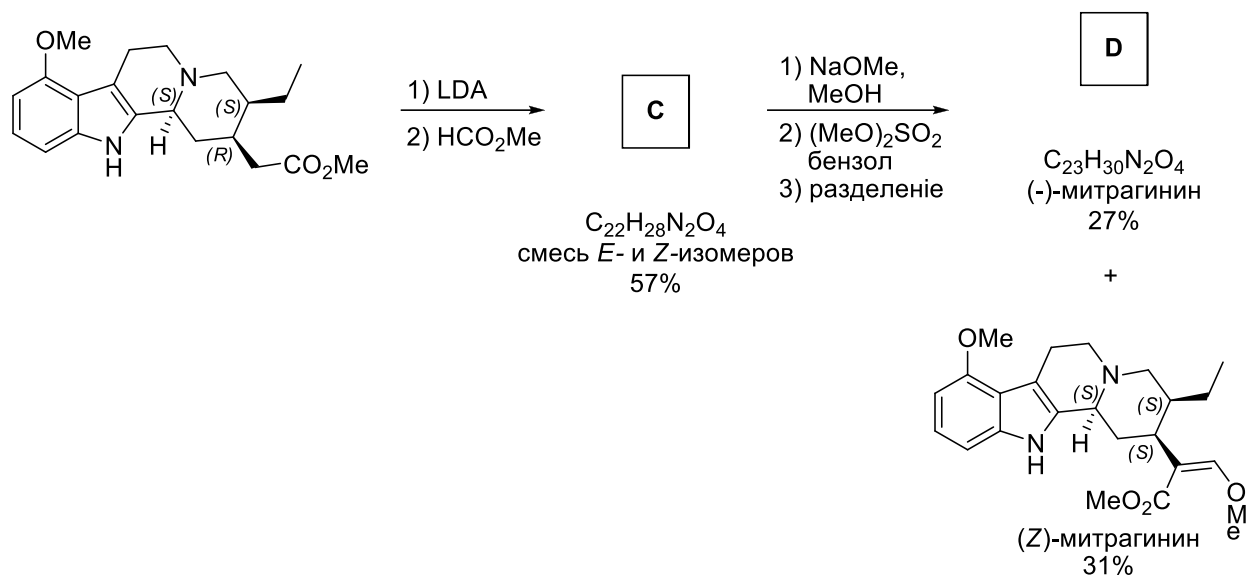


Задача 31. Полный синтез антагонистов μ -опиоидных рецепторов

В исследованиях, посвящённых контролю болевых ощущений, μ -опиоидные рецепторы рассматриваются как важная белковая мишень в центральной нервной системе, которая взаимодействует со специфичным набором небольших молекул и, как следствие, облегчает боль у пациентов. Для изучения этой мишени необходимо иметь доступ к таким соединениям. Основным источником этих веществ является природа, однако, наряду с родоначальными болеутоляющими соединениями, которые находятся в растениях, важную роль в исследовании играют и синтетические производные.

В недавнем фармакологическом исследовании синтетического митрагинина и его производных — основных алкалоидов, обнаруженных в азиатском растении *Mitragyna speciosa* (Kruegel, A. C.; Gassaway, M. M.; Kapoor, A.; Váradí, A.; Majumdar, S. Filizola, M.; Javitch, J. A.; and Sames, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 6754–6764), — соединения для испытаний получали путём полного синтеза. Ниже приведена краткая схема синтеза.



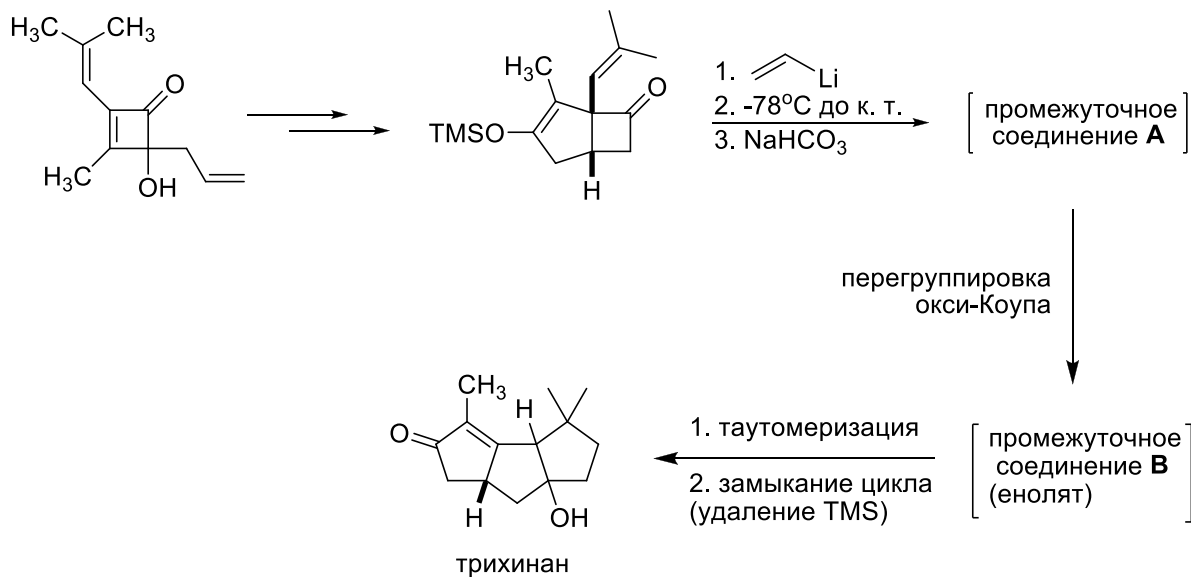


31.1) Приведите структурную формулу соединения **A**.

31.2) Установите структурные формулы соединений **B-D**, указав верную стереохимию.

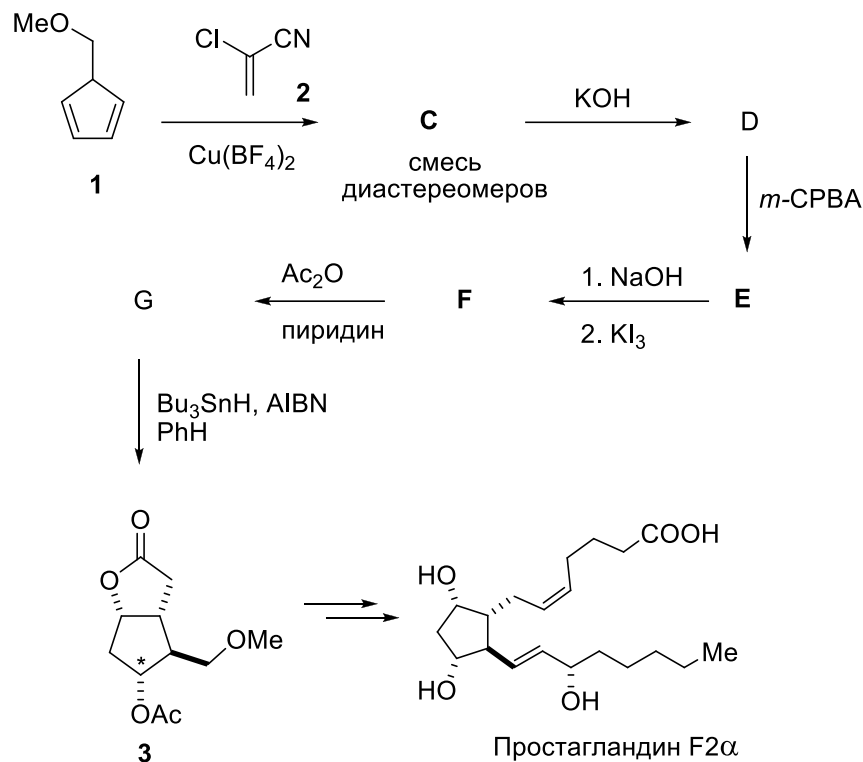
Задача 32. Перициклическая реакция

32.1) Для создания сложных органических структур с одновременным управлением стереоселективностью можно использовать ряд перициклических реакций. Например, Мур и сотрудники (*J. Org. Chem.* **1998**, 63, 6905) описали синтез производных трихинана из соответствующего циклобутенона по приведённой ниже схеме.



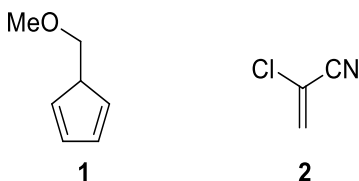
Предложите структуры промежуточных соединений **A** и **B**.

32.2) В синтезе простагландина Кори и сотрудники (*J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 5675) использовали реакции циклоприсоединения, а также ряд простых превращений для создания стереохимии на периферии циклопентановой структуры, как показано ниже.



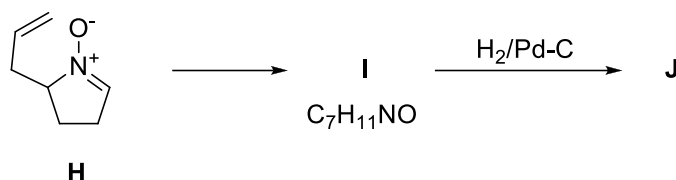
(i) Установите структуры соединений **C-G** и укажите их верную относительную конфигурацию.

(ii) В соединении **3** один из атомов углерода отмечен звездочкой. Укажите положение отмеченного атома углерода в соединении **1** либо **2**, нарисовав звездочку рядом с соответствующим атомом углерода на одной из этих структур.



(iii) Если синтез соединения **3** проводить исходя из соединений **1** и **2** по приведённой выше схеме, сколько стереоизомеров соединения **3** может образоваться?

32.3) 1,3-Диполярное циклоприсоединение является мощным инструментом для создания гетероциклических структур. Например, при нагревании соединение **H** подвергается внутримолекулярному [4+2]-циклоприсоединению с образованием соединения **I**. Восстановление слабой связи N-O в соединении **I** путём каталитического гидрирования даёт продукт **J**.



(i) Приведите структурные формулы соединений **I** и **J**.

(ii) Предположив, что соединение **H** используется в реакции в виде рацемической смеси, приведите все возможные стереоизомеры продукта **J**.

Задача 33. Стереизомеры без стереоцентра

Аксиальная (осевая) хиральность относится к особому типу хиральности, когда молекула не содержит стереоцентров, но имеет ось хиральности. Ось хиральности — это ось, вокруг которой набор заместителей находится в таком пространственном расположении, что они не совмещаются сами с собой при зеркальном отражении.

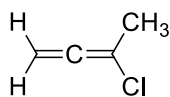
Для аксиальной хиральности существует два необходимых условия:

- i. Невращающаяся ось
- ii. Наличие разных заместителей по обе стороны оси

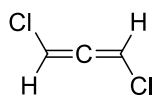
Наиболее часто аксиальная хиральность наблюдается у атропоизомерных биариллов, где вращение вокруг связи арил-арил затруднено, например, у бифенилов и бинафтилов. Некоторые алленовые структуры также обладают аксиальной хиральностью.

33.1) Приведите для данных структур 3-D-изображение и соответствующее зеркальное отражение. При помощи плоскости симметрии определите, являются ли они хиральными или ахиральными.

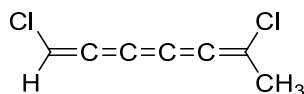
(i)



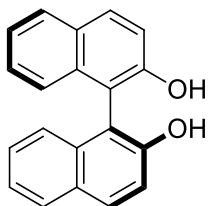
(ii)



(iii)

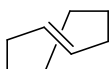


(iv)

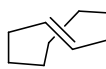


33.2) У *транс*-циклоалкенов со средним размером цикла существуют энантимеры. Например, *транс*-циклооктен можно разделить на энантимеры, причём последние являются устойчивыми при комнатной температуре. С другой стороны, *транс*-циклононен также разделяли на энантимеры, но он рацемизовался при 0 °С со временем полураспада, равным 4 мин.

(i) Изобразите зеркальные отражения для приведённых структур *транс*-циклооктена и *транс*-циклононена.



транс-циклооктен



транс-циклононен

(ii) Почему *транс*-циклононен рацемизуется быстрее, чем *транс*-циклооктен?

Часть 2. Экспериментальные задачи

Задача P1. Количественное определение аскорбиновой и лимонной кислот в напитках.

Погода в Таиланде преимущественно очень жаркая и влажная, что вызывает дискомфорт и усталость. Следовательно, употребление воды или напитков представляет собой дополнительную возможность для освежения и уменьшения аппетита. Имеется много различных брендов напитков на рынке. Основными компонентами напитка являются подсластители, органические кислоты, неорганические соли, красители и ароматизаторы. Эти компоненты улучшают вкус и текстуру напитков.

В этой задаче вам предлагается определить количество аскорбиновой кислоты ($C_6H_8O_6$) и лимонной кислоты ($C_3H_5O(COOH)_3$) присутствующих в напитке с помощью двух титрований.

А) Определение аскорбиновой кислоты окислительно-восстановительным титрованием.

В) Определение общего содержания кислот с помощью кислотно-основного титрования.

Источник: S. B. Sigmann and D. E. Wheeler, *J. Chem. Educ.*, **2004**, *81*, 1479.

Реактивы

0.001 М KIO_3

1 М HCl

0.5 % раствор крахмала

0.1 М $NaOH^*$

0.5% раствор фенолфталеина

KI

Образец (содержащий 1.28×10^{-3} М аскорбиновой кислоты и 6.76×10^{-2} М лимонной кислоты)

Оборудование

2 бюретки

50 cm^3 мерная пипетка

10 cm^3 мерная пипетка

груша для заполнения пипеток

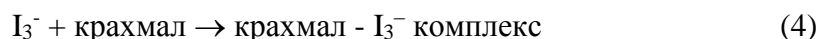
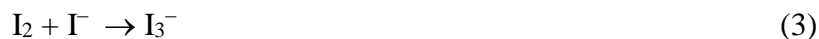
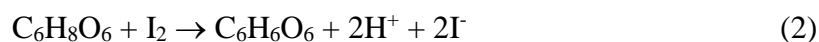
6 колб Эрленмейера

*Этот раствор должен быть стандартизирован. Используйте гидрофталат калия (КНР) для стандартизации.

А) Определение аскорбиновой кислоты с помощью окислительно-восстановительного титрования

1. Заполните бюретку 0.001 М раствором KIO_3
2. Аликвоту 50.00 см^3 анализируемого раствора количественно перенесите в колбу Эрленмейера для титрования. Добавьте в эту колбу 1 г твердого KI , 5 см^3 1 М раствора HCl и 3 см^3 0.5 % раствора крахмала.
3. Немедленно оттитруйте смесь 0.001 М раствором KIO_3 .
4. Конечную точку титрования определите по появлению голубой окраски комплекса I_3^- с крахмалом.
5. Повторите титрование еще два раза.

Количество аскорбиновой кислоты определяется по результатам титрования с KIO_3 . При титровании протекают реакции (1) – (4).



(голубой)

(i) Заполните таблицу полученными результатами.

Номер титрования	1	2	3
Начальное показание бюретки, см^3			
Конечное показание бюретки, см^3			
Израсходованный на титрование объем раствора KIO_3 , см^3			

(ii) Рассчитайте массу аскорбиновой кислоты в мг на 100 см^3 анализируемого образца.

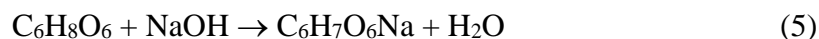
В) Определение общего содержания кислот с помощью кислотно-основного титрования

1. Аликвоту 10.00 см^3 анализируемого раствора количественно перенесите в колбу

Эрленмейера для титрования.

2. Добавьте 2-3 капли раствора фенолфталеина.
3. Медленно добавляйте раствор NaOH из бюретки.
4. В конечной точке титрования окраска индикатора изменится с бесцветной на малиновую.
5. Повторите титрование еще два раза.

Титрование с раствором NaOH позволяет определить *суммарное содержание кислот* в образце. При титровании протекают реакции (5) – (6).



(i) Заполните таблицу полученными результатами

Номер титрования	1	2	3
Начальное показание бюретки, см ³			
Конечное показание бюретки, см ³			
Израсходованный на титрование объем щелочи, см ³			

(ii) Рассчитайте количество моль прореагировавшего основания

Количество лимонной кислоты определяется как разность количества щелочи, израсходованной на титрование двух кислот и количества щелочи, которая требуется на титрование аскорбиновой кислоты.

(iii) Рассчитайте массу лимонной кислоты в 100 см³ анализируемого раствора.

Задача P2. Спектрофотометрическое определение хрома и марганца

Согласно закону Бэра, поглощение раствора невзаимодействующих компонентов складывается аддитивно из поглощений каждого из них.

$$A_{total}^{\lambda 1} = A_X^{\lambda 1} + A_Y^{\lambda 1}$$

$$A_{total}^{\lambda 2} = A_X^{\lambda 2} + A_Y^{\lambda 2}$$

где $A_{total}^{\lambda 1}$ и $A_{total}^{\lambda 2}$ – поглощения раствора при длине волны $\lambda 1$ и $\lambda 2$ соответственно, а A_X и A_Y - поглощения каждого из двух растворенных веществ.

Реактивы

0,5 М H₂SO₄

0,01 М KMnO₄

0,01 М K₂Cr₂O₇

Оборудование

Спектрофотометр

пипетка мерная 2,00 см³ (2)

пипетка мерная 10,00 см³ (2)

колба мерная 50,00 см³ (13)

пипетконабиратель

А) Определение молярных коэффициентов поглощения KMnO₄ и K₂Cr₂O₇

1. Приготовьте растворы KMnO₄ с концентрацией 0,5 × 10⁻⁴, 1,0 × 10⁻⁴, 2,0 × 10⁻⁴, 5,0 × 10⁻⁴ моль дм⁻³ путем разбавления стандартного 0,01 М KMnO₄ с помощью 0,5 М H₂SO₄ до конечного объема 50,00 см³ в мерных колбах.

2. Приготовьте растворы K₂Cr₂O₇ с концентрацией 2,0 × 10⁻⁴, 3,0 × 10⁻⁴, 4,0 × 10⁻⁴, 6,0 × 10⁻⁴ моль дм⁻³ путем разбавления стандартного 0,01 М K₂Cr₂O₇ с помощью 0,5 М H₂SO₄ до конечного объема 50,00 см³ в мерных колбах.

3. Измерьте поглощения всех приготовленных растворов при длинах волн 440 и 545 нм

KMnO ₄ (моль дм ⁻³)	Поглощение (А) (440 нм)	Поглощение (А) (545 нм)	Молярный коэффициент поглощения (440 нм)	Молярный коэффициент поглощения (545 нм)
0,5 × 10 ⁻⁴				
1,0 × 10 ⁻⁴				
2,0 × 10 ⁻⁴				
5,0 × 10 ⁻⁴				
Среднее значение коэффициента				

K ₂ Cr ₂ O ₇ (моль дм ⁻³)	Поглощение (А) (440 нм)	Поглощение (А) (545 нм)	Молярный коэффициент поглощения (440 нм)	Молярный коэффициент поглощения (545 нм)
2,0 × 10 ⁻⁴				
3,0 × 10 ⁻⁴				
4,0 × 10 ⁻⁴				

$6,0 \times 10^{-4}$				
Среднее значение коэффициента				

В) Определение концентраций KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в растворе

1. Приготовьте раствор смешением $5,0 \text{ см}^3$ $0,5 \times 10^{-4} \text{ М}$ KMnO_4 и $5,0 \text{ см}^3$ $6,0 \times 10^{-4} \text{ М}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Раствор А)
2. Приготовьте раствор смешением $5,0 \text{ см}^3$ $2,5 \times 10^{-4} \text{ М}$ KMnO_4 и $5,0 \text{ см}^3$ $4,0 \times 10^{-4} \text{ М}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Раствор В)
3. Приготовьте раствор смешением $5,0 \text{ см}^3$ $5,0 \times 10^{-4} \text{ М}$ KMnO_4 и $5,0 \text{ см}^3$ $2,0 \times 10^{-4} \text{ М}$ $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (Раствор С)
4. Измерьте поглощения всех приготовленных растворов при длинах волн 440 и 545 нм

Раствор	Поглощение (А) (440 нм)	Поглощение (А) (545 нм)
А		
В		
С		

Рассчитайте концентрации KMnO_4 и $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в каждом растворе (исходя из экспериментальных значений поглощения)

Раствор	KMnO_4 (моль дм^{-3})	ошибка, %	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (моль дм^{-3})	ошибка, %
А				
В				
С				

Задача Р3. Синтез "ферроценированных" наночастиц оксида железа и их активность по отношению к обесцвечиванию метиленового голубого

Ферроценированные соединения представляют собой смесь, содержащую ферроцен, оксид железа и циклопентадиенильные радикалы. Приготовление ферроцианизированных соединений может быть проведено путем разложения ферроцена в щелочной среде. Циклопентадиенильный радикал в ферроценированных соединениях является именно той активной частицей, которая генерирует активные частицы на основе кислорода, обесцвечивающие метиленовый голубой.

In this task, you will:

- Получите ферроценированные наночастицы оксида железа методом соосаждения.
- Изучите процесс обесцвечивания метиленового голубого ферроценированными

частицами и проследите за протеканием реакции с помощью фотометрического анализа.

Реактивы

Хлорид железа(III) гексагидрат ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	деионизованная вода
Хлорид железа(II) тетрагидрат ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)	гидроксид натрия
Ферроцен	хлорид бария
Концентрированная серная кислота	метиленовый голубой

Посуда

Круглодонная колба, 250 см ³	стакан, 25 см ³
Стакан, 100 см ³	стакан, 250 см ³
Колба Эрленмейера, 250 см ³	мерная колба, 250 см ³
Мерный цилиндр, 10 см ³	мерный цилиндр, 100 см ³
Пробирки	Пастеровская пипетка с грушей
Магнитная мешалка	палочки для перемешивания
Чашка для выпаривания	пробирки для центрифуги
Алюминиевая фольга	

Оборудование

Мешалка	электронные весы (4 знака)
pH метр	центрифуга
Сушильный шкаф	спектрофотометр (видимая область)

Синтез ферроценированных наночастиц оксида железа

1. Добавьте 0.5 см³ концентрированной серной кислоты к 6.84 г ферроцена (образуется раствор ферроцена). Проводите эту операцию под тягой.
2. Добавьте полученный раствор ферроцена к 5 см³ воды и перемешайте в течение 30 минут.
3. Приготовьте раствор, содержащий 1.55 г тетрагидрата хлорида железа(II), 4.15 г гексагидрата хлорида железа(III) и 80 см³ воды.
4. Добавьте приготовленный раствор в голубой раствор ферроцена и перемешивайте в течение 1 часа.
5. Добавьте к смеси насыщенный раствор NaOH до тех пор, пока pH смеси не станет равной 12.
6. Отделите оранжевый осадок центрифугированием при 4500 об/мин в течение 20 минут.
7. Промойте осадок деионизованной водой. Удостоверьтесь в полном

удалении сульфат ионов с помощью раствора BaCl_2 .

8. Высушите оранжевый твердый остаток при $100\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа. Запишите массу полученного продукта и рассчитайте выход полученного ферроценированного оксида железа.

Обесцвечивание метиленового голубого

1. Приготовьте раствор метиленового голубого ($9.97 \times 10^{-6}\text{ M}$).
2. Перенесите 100 cm^3 приготовленного раствора метиленового голубого в колбу Эрленмейера на 250 cm^3 и накройте ее алюминиевой фольгой. Храните эту колбу в темноте при постоянном перемешивании.
3. Добавьте полученный оранжевый твердый продукт (0.100 г) в раствор метиленового голубого.
4. Отбирайте порции по 3 cm^3 смеси каждые 5 минут.
5. Отцентрифугируйте смесь при 4500 об/мин в течение 3 мин.
6. Используйте прозрачную жидкость над осадком для фотометрического анализа.
7. Постройте график зависимости оптической плотности от времени реакции на определенной длине волны.

Вы можете повторить описанный эксперимент, но без использования ферроцена, и сравнить скорость обесцвечивания метиленового голубого с ферроценированным оксидом.

Задача Р4. Синтез аспирина

Аспирин, или ацетилсалициловая кислота, это широко известное лекарство, используемое при возникновении боли, жара или воспалений. Оно относится к нестероидным противовоспалительным препаратам. Аспирин необратимо ингибирует фермент циклооксигеназу (COX), вследствие чего снижается выработка простагландинов и тромбоксанов — ключевых молекул, которые вызывают различные физиологические отклики, включая передачу болевых ощущений, регулирование воспалений и жара, а также агрегацию тромбоцитов.

В данной задаче вам необходимо:

Провести синтез ацетилсалициловой кислоты методом этерификации салициловой кислоты уксусным ангидридом.

Рассчитать выход очищенного продукта.

Провести анализ методом тонкослойной хроматографии.

Реактивы

Уксусный ангидрид

Этилацетат

Концентрированная H_2SO_4 (18 моль·дм ⁻³)	Гексан
Дистиллированная вода	Лёд (для охлаждающей бани)
Этанол	Салициловая кислота

Посуда

Химический стакан, 100 см³
 Воронка Бюхнера
 Кристаллизатор (для водяной бани и охлаждающей бани)
 Колбы Эрленмейера, 125 см³ и 250 см³
 Фильтровальная бумага
 Мерный цилиндр, 25 см³
 Пипетка Пастера с резиновой грушей
 Стеклянная палочка
 Шпатель
 Колба для фильтрования
 Капилляры для ТСХ
 Пластинки для ТСХ на алюминиевой или стеклянной подложке
 Камера для хроматографии

Оборудование

Аналитические весы ($\pm 0,0001$ г)
 Нагревательная плитка
 Водоструйный или мембранный насос
 Штатив и лапки

Методика:

1. Взвесьте 5,00 г салициловой кислоты. Перенесите её в колбу Эрленмейера на 125 см³. Массу запишите.
2. Под тягой добавьте в колбу с салициловой кислотой 7,0 см³ уксусного ангидрида.
3. Осторожно добавьте к реакционной смеси 8 капель концентрированной серной кислоты (18 моль·дм⁻³).
4. Установите на плитку водяную баню (химический стакан).

5. Поместите колбу на водяную баню и начните нагревание. После того, как вода закипит, продолжайте нагревание ещё 15 минут.

6. Дайте реакционной смеси остыть в течение нескольких минут.

7. Осторожно добавьте в колбу 15,0 см³ воды комнатной температуры. Перемешайте содержимое колбы.

8. Поместите колбу с реакционной смесью на ледяную баню. Охлаждайте её до тех пор, пока продукт не выпадет целиком (около 15 минут). Если кристаллы не появляются, потрите стенки колбы стеклянной колбы, чтобы вызвать кристаллизацию.

9. Отделите твёрдый продукт вакуумным фильтрованием на воронке Бюхнера.

10. Перенесите твёрдый продукт из воронки Бюхнера в колбу Эрленмейера на 250 см³. Перекристаллизуйте сырой продукт из этанола и воды.

Методика перекристаллизации: Добавляйте нагретый этанол, пока продукт не растворится. Нагревая полученный раствор, по каплям добавляйте воду и перемешивайте. Продолжайте добавлять воду до тех пор, пока раствор не станет мутноватым. К мутноватому раствору добавляйте по каплям горячий этанол, пока раствор снова не станет прозрачным. Прекратите нагревание и дайте раствору медленно остыть до комнатной температуры. Должны образоваться кристаллы. Охладите колбу с кристаллами на ледяной бане для завершения кристаллизации.

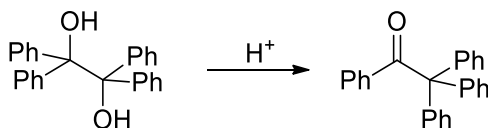
11. Соберите кристаллический продукт путём вакуумного фильтрования на воронке Бюхнера.

12. Высушите продукт. Запишите его массу и рассчитайте выход.

13. Проведите тонкослойную хроматографию (ТСХ) и определите чистоту конечного продукта.

Задача P5. Синтез бензпинаколина

Пинакон-пинаколиновая перегруппировка иногда используется для превращения 1,2-диолов в карбонильные соединения. Эта реакция протекает в кислых условиях. В данной работе вам предстоит превратить бензпинакон в бензпинаколин методом катионной перегруппировки, катализируемой кислотой.



В данной работе вам необходимо:

Провести пинакон-пинаколиновую перегруппировку.

Рассчитать выход очищенного продукта.

Реактивы

Бензпинакон
Этилацетат
Ледяная уксусная кислота
Гексан
Иод
Лёд (для охлаждающей бани)
Силиконовое масло для масляной бани

Посуда

Химический стакан, 600 см ³	Круглодонная колба, 100 см ³
Воронка Бюхнера	Обратный холодильник
Колба Эрленмейера, 125 см ³	Стеклянная палочка
Фильтровальная бумага	Колба для фильтрации
Охлаждающая баня	Масляная баня
Мерный цилиндр, 25 см ³	Шпатель
Магнитный якорь или кипелки	Пипетка Пастера с грушей

Приборы

Аналитические весы ($\pm 0,0001$ г)
Мешалка с нагревом
Водоструйный или мембранный насос
Штатив и лапки

Методика:

1. Помесите 25 см³ ледяной уксусной кислоты и 0,1 г иода в 100 см³ круглодонную колбу, снабжённую обратным холодильником.
2. Добавьте 0,015 моль бензпинакона. (Бензпинакон можно получить фотохимической реакцией, см. **приложение С.**)
3. Кипятите раствор в течение 10 мин на горячей масляной бане.
4. Охладите реакционную смесь до комнатной температуры.
5. Отделите осадок вакуумным фильтрованием на воронке Бюхнера. Запишите массу сырого продукта.
6. Перекристаллизуйте сырой продукт из смеси этилацетата и гексана (см. методику перекристаллизации в **задаче Р4.**)

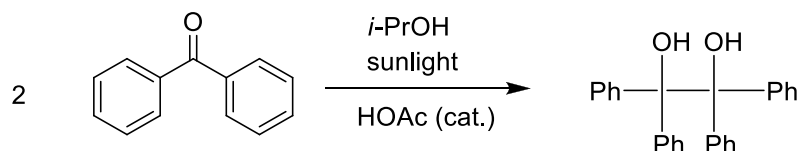
7. Отделите кристаллы вакуумным фильтрованием на воронке Бюхнера. Запишите массу перекристаллизованного продукта.
8. Рассчитайте выход продукта.

Приложение С

Синтез бензпинакона

Org. Synth. **1934**, *14*, 8.

DOI: 10.15227/orgsyn.014.0008



Методика

Смесь 150 г (0,82 моль) бензофенона, 1 капли ледяной уксусной кислоты и 665 г (850 мл, 11 моль) изопропилового спирта в 1 л круглодонной колбе нагревают до 45 °С. Колбу плотно закрывают пробкой, надёжно привязывают, закрепляют в перевёрнутом положении на треноге и выставляют на прямой солнечный свет. Через 3-5 ч должны появиться кристаллы бензпинакона; через 8-10 дней облучения светом (см. примечание) кристаллы бензпинакона должны окончательно сформироваться. Реакционную смесь с кристаллами охлаждают на ледяной бане для более полной кристаллизации. Кристаллический продукт собирают вакуумным фильтрованием на воронке Бюхнера. Кристаллический продукт промывают небольшим количеством изопропилового спирта и сушат на воздухе. Полученный продукт является достаточно чистым для большинства целей. Его можно перекристаллизовать путём растворения в горячем бензоле с последующим фильтрованием и добавлением 400 мл горячего лигроина (т. кип. 90–100 °С) к горячему фильтрату. После охлаждения на льду и фильтрования получается 129-130 г очищенного продукта.

Примечание:

Около 5 дней облучения ярким солнечным светом достаточно для полного восстановления. Реакцию можно прервать в любое время, кристаллы отфильтровать и продолжить облучать фильтрат дальше.