



Общие указания



- Записывайте ответы только ручкой. Вы можете использовать только непрограммируемый калькулятор.
- Данный комплект включает **66 страниц**, не считая Общих указаний.
- Вам предложено **9 задач**.
- Продолжительность тура составляет **5 часов**.
- **Начинайте** работу только после того, как прозвучит команда **СТАРТ**.
- Все ответы должны быть записаны ручкой только в предназначенные для этого места **ЛИСТОВ ОТВЕТОВ**. Помните, что ответы, записанные в любом другом месте, оцениваться не будут. Используйте обратную сторону листов заданий в качестве черновика.
- Приводите соответствующие расчеты везде, где это требуется. Только ответы, подкрепленные расчетами, будут оценены полным баллом.
- Наблюдатель сделает объявление **за 30 минут** до окончания тура.
- Вы должны **прекратить работу**, как только прозвучит команда **СТОП**. Если Вы этого не сделаете, Ваш результат за весь тур будет аннулирован.
- Вы можете попросить официальную английскую версию только для уточнения текста.
- Вы не должны покидать рабочее место без разрешения. Если Вам требуется помощь (сломался калькулятор, надо посетить туалет и т.д.), поднимите руку и подождите, пока к Вам подойдет наблюдатель.

УДАЧИ!

Theory IChO 2020



GO-2

Russian (Russian Federation)

Задачи и разбалловка

Задача №	Название	Очки	Баллы
1	Турецкие красавицы: ванская и ангорская кошки	24	8
2	История реакционноспособного интермедиата	77	10
3	(±)-Коерулесцин	51	8
4	Симметрия имеет значение!	66	10
5	Конья, морковь, бета-каротин, витамин А, иммунная система, зрение	100	14
6	Термодинамика для межзвездного путешествия	80	12
7	Фталоцианины	85	12
8	Соединения бора и хранение водорода	58	14
9	Количественное определение ионов тяжелых металлов	100	12
	ВСЕГО	641	100

Theory IChO 2020



GO-3

Russian (Russian Federation)

Авторы

ALANYALIOĞLU, Murat, Atatürk University

AYDOĞAN, Abdullah, İstanbul Technical University

BURAT, Ayfer Kalkan, İstanbul Technical University

DAĞ, Ömer, Bilkent University

DAŞTAN, Arif, Atatürk University

KILIÇ, Hamdullah, Atatürk University

METİN, Önder, Koç University

SARAÇOĞLU, Nurullah, Atatürk University

TÜRKMEN, Yunus Emre, Bilkent University

ÜNLÜ, Caner, İstanbul Technical University

YILMAZ, İsmail, İstanbul Technical University

YURTSEVER, Mine, İstanbul Technical University

Редактор

SARAÇOĞLU, Nurullah, Atatürk University



Физические постоянные и уравнения

Постоянная Авогадро	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Постоянная Больцмана	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ Дж К}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8.3145 \text{ ДжК}^{-1} \text{ моль}^{-1} = 0.08205 \text{ атм л К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$
Скорость света	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ м с}^{-1}$
Постоянная Планка	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ Дж с}$
Постоянная Фарадея	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ Кл моль}^{-1}$
Масса электрона	$m_e = 9.1093 \times 10^{-31} \text{ кг}$
Стандартное давление	$P = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$
Атмосферное давление	$P = 1.01325 \times 10^5 \text{ Па} = 760 \text{ ммHg} = 760 \text{ торр}$
Ноль по Цельсию	273.15 K
1 пикометр (пм)	$10^{-12} \text{ м}; 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$
1 нанометр (нм)	10^{-9} м
	$1 \text{ эВ} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ Дж}$
	$1 \text{ кал} = 4.184 \text{ Дж}$
	$1 \text{ а.е.м.} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ кг}$
Заряд электрона	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ Кл}$
Уравнение идеального газа	$PV = nRT$



Физические постоянные и уравнения

Энтальпия	$H = U + PV$
Энергия Гиббса	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE^0$
Изменение энтропии	$\Delta S = \frac{q}{T}$, где q - теплота обратимого процесса
Изменение энтропии	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (для изотермического расширения идеального газа)
Уравнение Нернста	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C}{C}$
Энергия фотона	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Интегральное кинетическое уравнение реакции	
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	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Уравнение калибровочной прямой	$y = mx + n$
Закон Бугера-Ламберта-Бера	$A = \varepsilon lc$



Периодическая система химических элементов

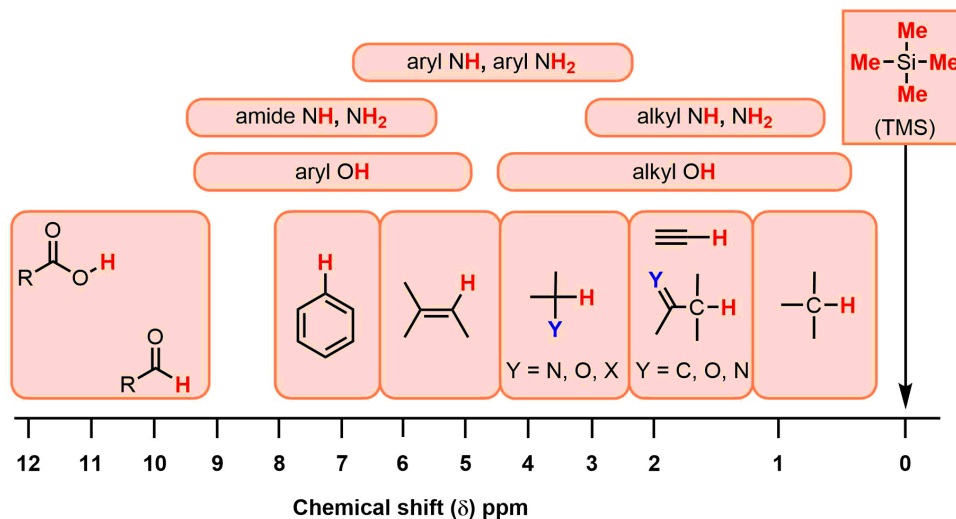
1																		18																							
1 H 1.008	2																	atomic number Symbol atomic weight																		13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01																	5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18																		
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95																								
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80																								
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3																								
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -																								
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -																								

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -

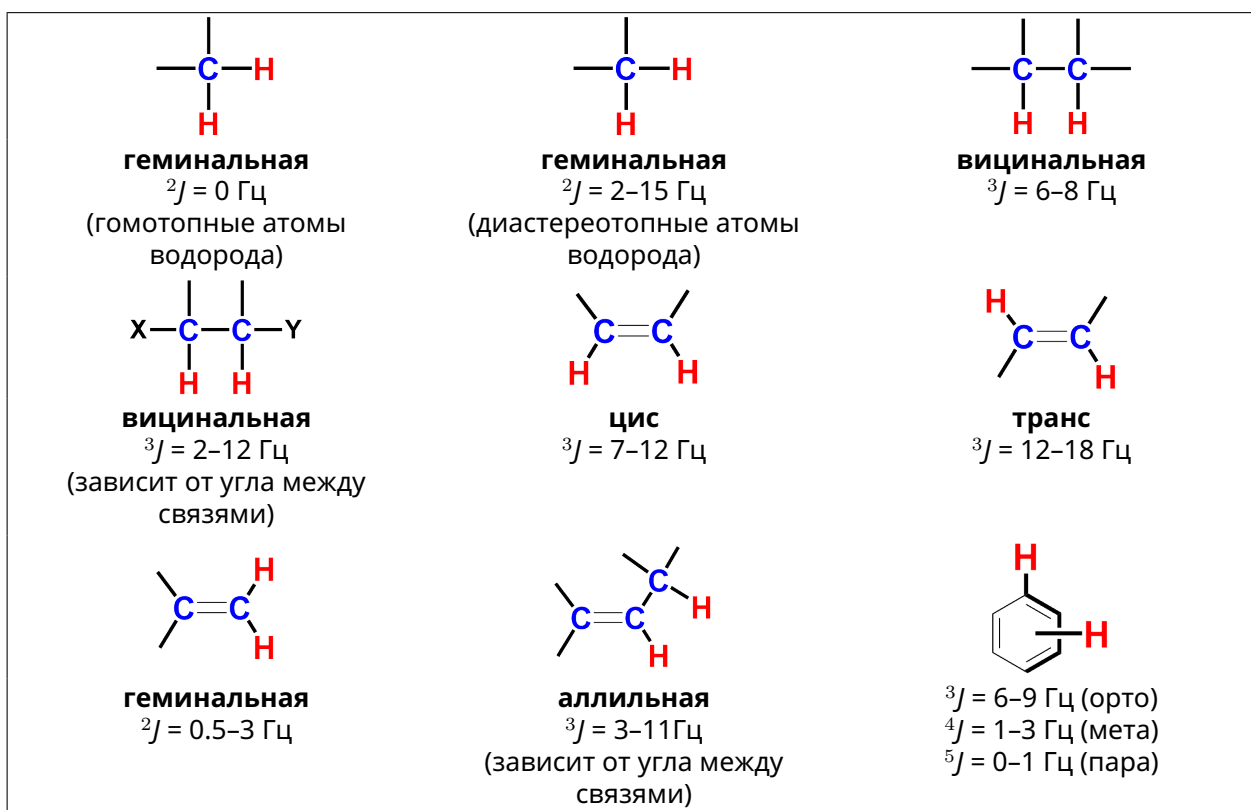




Химические сдвиги



Константы спин-спинового взаимодействия





Химические сдвиги

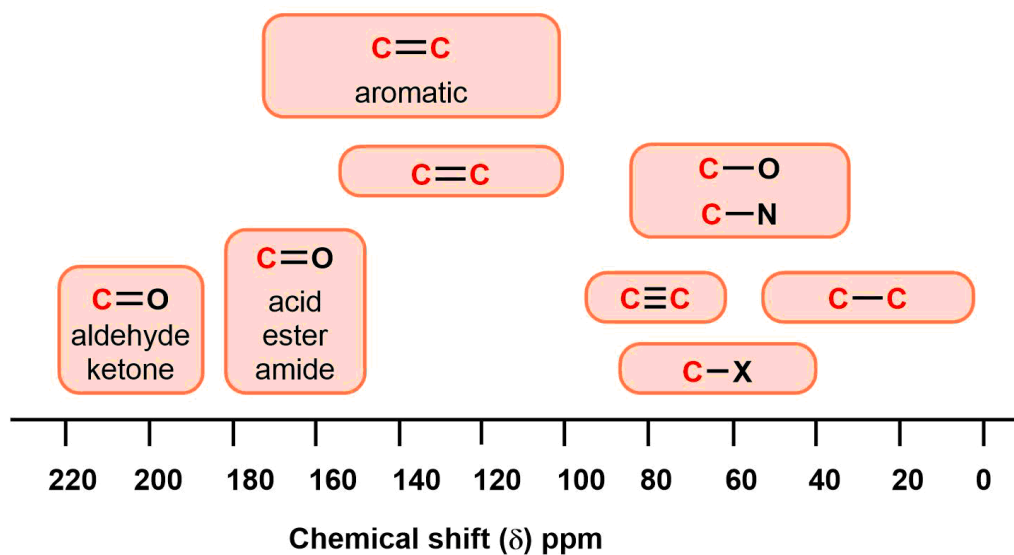




Таблица частот поглощения в ИК

Функциональная группа	Тип колебания	Область частот поглощения (см ⁻¹)	Интенсивность
Спирты			
O-H	валентное (водородная связь)	3600-3200	сильная, широкая
	валентное (свободное)	3700-3500	сильная, острая
C-O	(валентное)	1150-1050	сильная
Алканы			
C-H	валентное	3000-2850	сильная
	деформационное	1480-1350	различная
Алкены			
=C-H	валентное	3100-3010	средняя
	деформационное	1000-675	сильная
C=C	валентное	1680-1620	различная
Алкилгалогениды			
C-F	валентное	1400-1000	сильная
C-Cl	валентное	800-600	сильная
C-Br	валентное	600-500	сильная
C-I	валентное	500	сильная
Алкины			
C-H	валентное	3300	сильная, острая
C≡C	валентное	2260-2100	различная, не проявляется в симметричных алкинах



Таблица частот поглощения в ИК

Амины			
N-H	валентное	3500-3300	средняя (первичные амины имеют две полосы; вторичные амины имеют одну полосу, обычно очень слабую)
C-N	валентное	1360-1080	средне-слабая
N-H	деформационное	1600	средняя
Арены			
C-H	валентное	3100-3000	средняя
C=C	валентное	1600-1400	средне-слабая, несколько полос
Карбонильные соединения			
C=O	валентное	1820-1670	сильная
Карбоновые кислоты			
C=O	валентное	1725-1700	сильная
O-H	валентное	3300-2500	сильная, очень широкая
C-O	валентное	1320-1210	сильная
Альдегиды			
C=O	валентное	1740-1720	сильная
C-H	валентное	2850-2820 и 2750-2720	средняя, две полосы
Амиды			
C=O	валентное	1690-1640	сильная
N-H	валентное	3500-3100	две полосы для незамещенных
	деформационное	1640-1550	

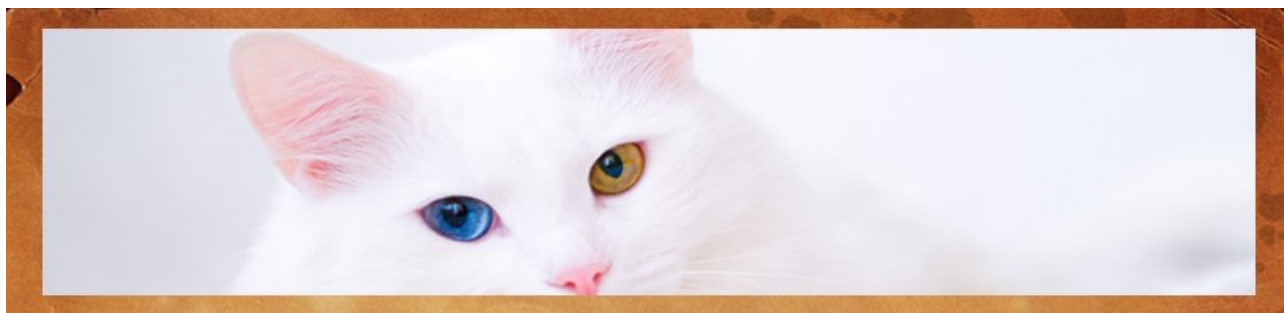


Таблица частот поглощения в ИК

Ангидриды			
C=O	валентное	1830-1800 и 1775-1740	две полосы
Сложные эфиры			
C=O	валентное	1750-1735	сильная
C-O	валентное	1300-1000	две и более полосы
Кетоны			
ациклические	валентное	1725-1705	сильная
циклические	валентное	3-членные - 1850	сильная
	валентное	4-членные - 1780	сильная
	валентное	5-членные - 1745	сильная
	валентное	6-членные - 1715	сильная
	валентное	7-членные - 1705	сильная
α, β -ненасыщенные	валентное	1685-1665	сильная
сопряжение уменьшает частоту поглощения			
арилкетоны	валентное	1700-1680	сильная
Простые эфиры			
C-O	валентное	1300-1000 (1150-1070)	сильная
Нитрилы			
C \equiv N	валентное	2260-2210	средняя
Нитросоединения			
N-O	валентное	1560-1515 и 1385-1345	сильная, две полосы



Турецкие красавицы: ванская и ангорская кошки



Самые красивые чистопородные ванские кошки обитают только в бассейне озера Ван. Другая эндемическая порода – ангорские кошки. Их отличительной чертой являются разноцветные глаза.

Van cat



Ankara cat

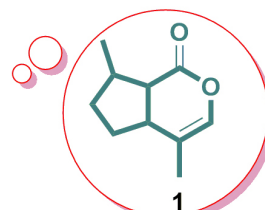
*Nepeta cataria* (catnip)

Как и люди, кошки иногда испытывают стресс и приливы ярости. Настроение людей может быть улучшено при помощи мелатонина. Аналогично, кошачий стресс может быть подавлен благодаря природному органическому соединению непеталактону, выделяемому из кошачьего аттрактанта – растения котовника кошачьего. Непеталактон — десятиуглеродное бициклическое монотерпеноидное производное изопрена, содержащее два сочлененных кольца: циклопентановое и лактонное.

Cat eating catnip in the garden



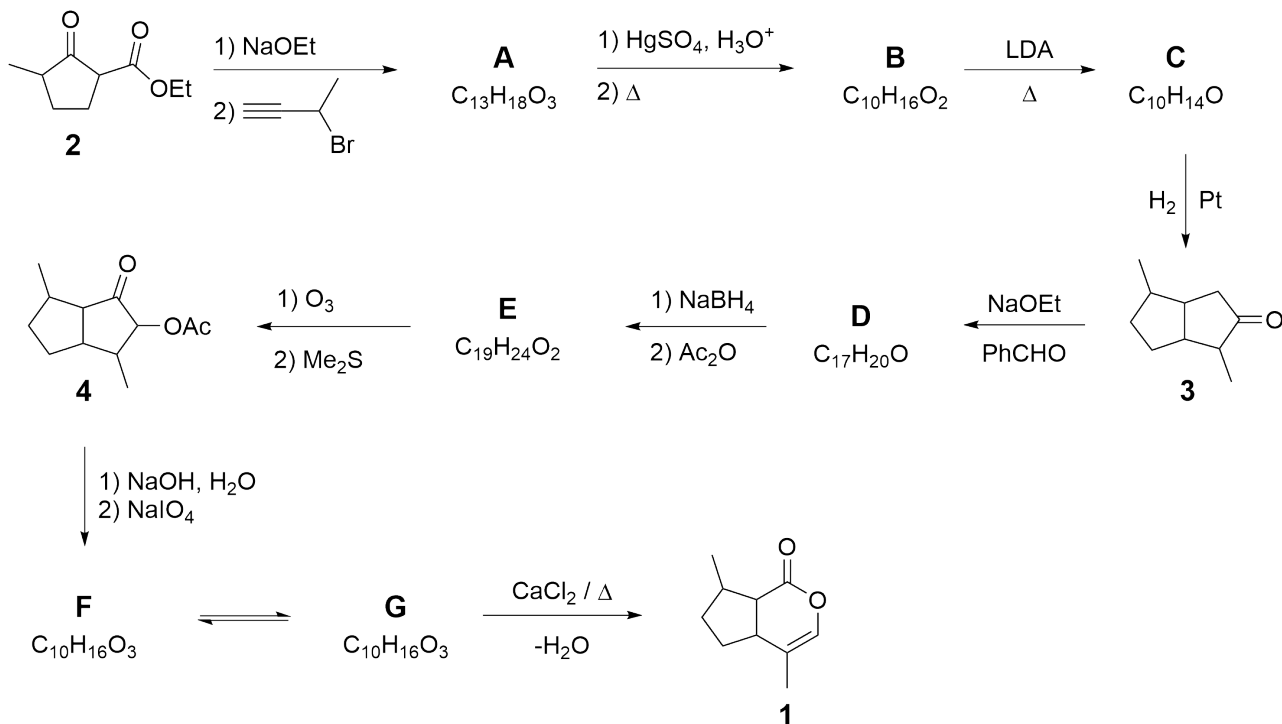
Cat's dream



Nepetalactone



Полный синтез непеталактона:



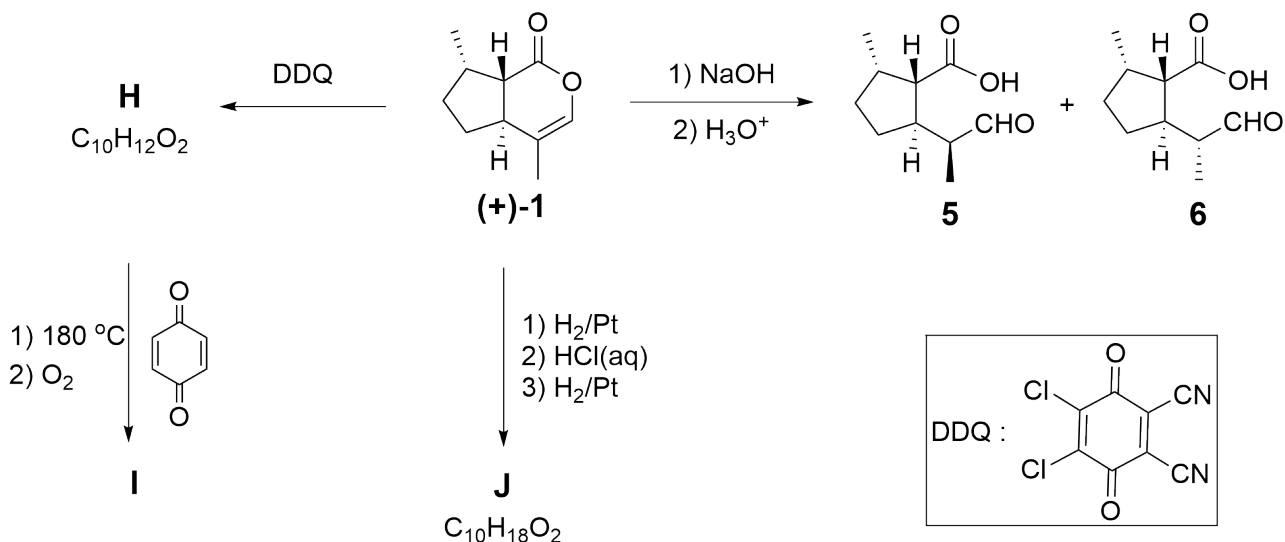
1.1 На схеме выше представлен полный синтез непеталактона. **Изобразите** 14.0pt структуры **A-G** без указания стереохимии.

Подсказки:

- В ИК-спектре соединения **A** присутствует сильная острая полоса при 3300 см^{-1} .
- **A**, **B** и **F** – моноциклические, а **C**, **D**, **E** и **G** – бициклические соединения.
- В спектре 1H -ЯМР соединения **F** присутствует один дублет около 9.8 м.д.



Реакции непеталактона:



На схеме выше приведены некоторые реакции энантимерно чистого изомера непеталактона **1**. Три продукта (**5**, **6** и **J**) используются в промышленности в качестве репеллентов.

1.2 Как соотносятся между собой **5** и **6**? Отметьте правильный(ые) ответ(ы) в листе ответов. 4.0pt

Реакция **1** с DDQ приводит к образованию высокосопряженного соединения **H**, которое дает в результате взаимодействия с 1,4-бензохиноном при повышенной температуре соединение **I** с молярной массой 226.28 г/моль.

1.3 Изобразите структуры **H**, **I** и **J** с указанием стереохимии. 6.0pt

Подсказки:

- В процессе образования **I** протекают последовательные перициклические реакции, а также реакция окисления (из-за присутствия O_2). Процесс образования **I** сопровождается выделением широко известного газа.
- В ИК-спектре **J** присутствует сильная и очень широкая полоса между 3300 и 2500 cm^{-1} .



Турецкие красавицы: ванская и ангорская кошки

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



1.2 (4.0 pt)

- Энантимеры
- Диастереомеры
- Идентичные соединения
- Stereoизомеры

1.3 (6.0 pt)

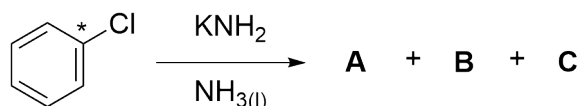
H	I
J	



История реакционноспособного интермедиата

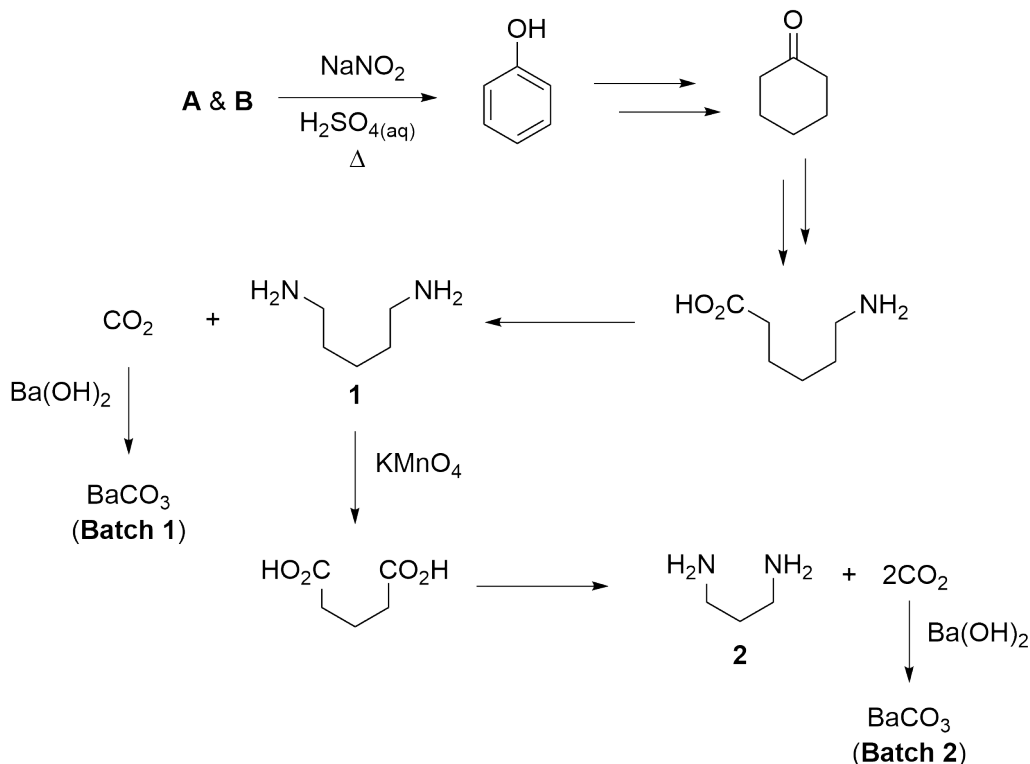
Арины представляют собой особый класс реакционноспособных интермедиатов. Первое экспериментальное подтверждение структуры арина (дегидробензола) было продемонстрировано в 1953 году в серии элегантных экспериментов с мечеными соединениями, проведенных Джоном Д. Робертсом и сотрудниками.

В одном из таких экспериментов хлорбензол, атом углерода которого в положении 1 был помечен радиоактивным ^{14}C , прореагировал с KNH_2 в жидком NH_3 с образованием примерно равных количеств изотопомеров **A** и **B**, а также неорганической соли **C**. Эта реакция протекает через образование аринового интермедиата **D**.



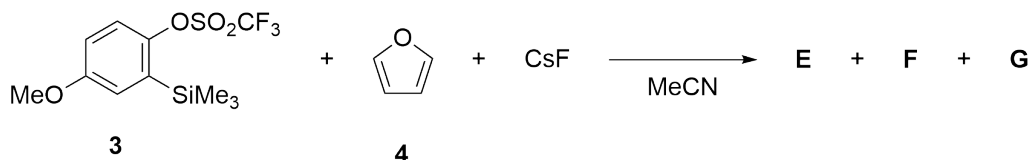
2.1 **Изобразите** структурные формулы **A**, **B** и **D**, и **приведите** формулу **C**. 7.0pt
Укажите позиции ^{14}C -меченых атомов углерода с помощью звездочки (*) везде, где это нужно.

Анализ ^{14}C -меченых продуктов был проведен с помощью экспериментов по деградации (^{14}C -меченые атомы не указаны на структурах). Была измерена радиоактивность промежуточных соединений и конечных продуктов (Batch – порция).



2.2 **Поставьте галочки** в вашем листе ответов в квадратики, соответствующие интермедиатам и продуктам, которые, по вашему мнению, проявят радиоактивность. 9.0pt

Кобаяши с сотрудниками разработали фторид-индуцированный метод для упрощения генерации аринов. С использованием этого метода производное бензола **3** было введено в реакцию с фураном **4** под действием CsF с образованием веществ **E**, **F** и **G**.



- Элементный анализ вещества **E** показал следующий состав: 75.8% углерода, 5.8% водорода и 18.4% кислорода.
- **E** не содержит протонов, которые обменивались бы с D₂O по данным ¹H-ЯМР спектроскопии.
- **F** – ионное соединение.

2.3 **Определите** структуры **E**, **F** и **G** (без указания стереохимии). 8.0pt



В отсутствие нуклеофила или другого перехватывающего агента, арины вступают в определенных условиях в реакции [2+2]-циклодимеризации или [2+2+2]-циклотримеризации. Ариновое производное, которое образуется при взаимодействии **3** с одним эквивалентом CsF в MeCN, может дать, теоретически, четыре разных продукта димеризации и тримеризации (**H-K**).

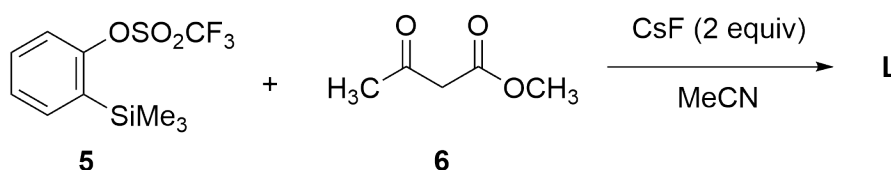
- **H** имеет две плоскости симметрии.
- В ^{13}C -ЯМР спектре **I** наблюдается 21 сигнал.
- В масс-спектрах **I** и **J** наблюдается сигнал с m/z 318.1.

2.4 Определите структуры соединений **H-K**.

16pt

Когда **5** реагирует с β -кетоефиром **6** в присутствии двух эквивалентов CsF при 80 °C, в качестве основного продукта образуется вещество **L**. Для вещества **L** получены следующие данные ^1H -ЯМР и ^{13}C -ЯМР (в CDCl_3):

- ^1H -ЯМР: δ 7.79 (дд, $J = 7.6, 1.5$ Гц, 1H), 7.47–7.33 (м, 2H), 7.25–7.20 (м, 1H), 3.91 (с, 2H), 3.66 (с, 3H), 2.56 (с, 3H) м.д.
- ^{13}C -ЯМР: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 м.д.



2.5 Определите структуру **L**.

5.0pt

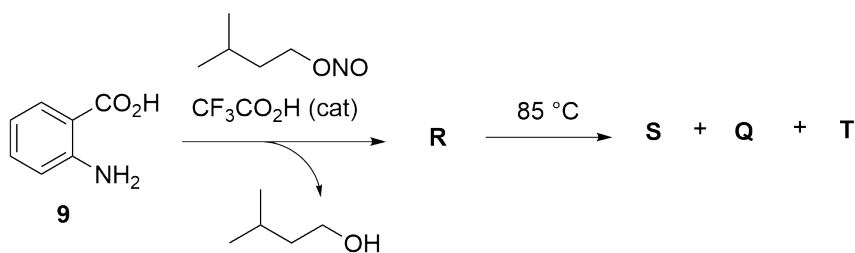
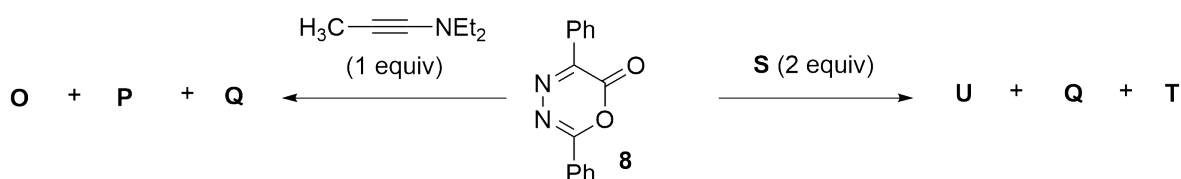
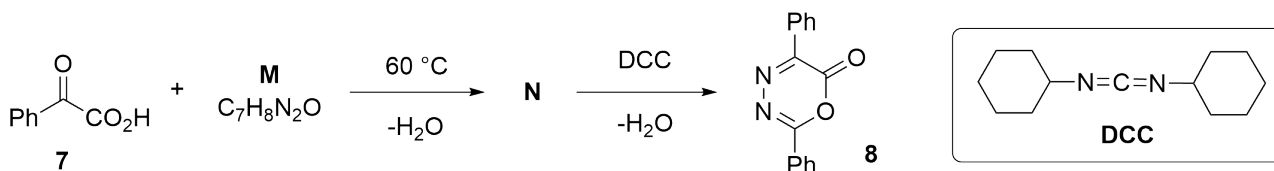
2.6 Какое(ие) утверждение(я) в листе ответов описывают роль CsF в реакции, приведенной в задании **2.5**?

- Значения pK_a для HF и β -кетоефира **6** в диметилсульфоксиде (DMSO) составляют примерно 15 и 14, соответственно.



Диазапириновое производное **8** является полезным реагентом для построения различных циклических систем. Его получение из бензилглиоксиловой кислоты **7** и использование в двух различных реакциях описано ниже.

- **Q** и **T** – газы при комнатной температуре.
- **O** и **P** – структурные изомеры.
- **Q** не имеет сигналов в ИК-спектре.
- Нагревание 1 моль **R** при 85 °C приводит к образованию 1 моль реакционноспособного интермедиата **S**.
- Реакция **8** с двумя эквивалентами **S** дает **U**, **Q** и **T**.



Примечание:

equiv = эквивалент

cat = катализатор

2.7 Определите структуры соединений **M-U**.

28.0pt

**История реакционноспособного интермедиата****2.1** (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)

Рассматривая только A :	Рассматривая только B :
<input type="checkbox"/> Соединение 1	<input type="checkbox"/> Соединение 1
<input type="checkbox"/> BaCO ₃ (Batch 1)	<input type="checkbox"/> BaCO ₃ (Batch 1)
<input type="checkbox"/> Соединение 2	<input type="checkbox"/> Соединение 2
<input type="checkbox"/> BaCO ₃ (Batch 2)	<input type="checkbox"/> BaCO ₃ (Batch 2)



2.3 (8.0 pt)

E	F
G	

2.4 (16.0 pt)

H	I
J	K



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- F⁻ гидролизует трифторметансульфонатную группу (O₃SCF₃) в **5**.
- F⁻ атакует -SiMe₃ группу в **5**.
- F⁻ выступает в качестве основания для депротонирования **6**.
- F⁻ выступает как нуклеофил и атакует сложноэфирную группу в **6**.



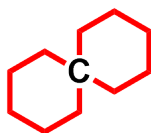
2.7 (28.0 pt)

M	N
O и P	Q
R	S
T	U



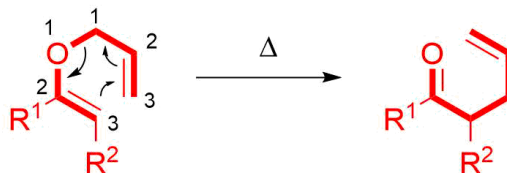
(±)-Коерулесцин

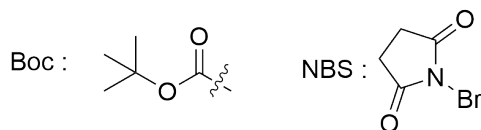
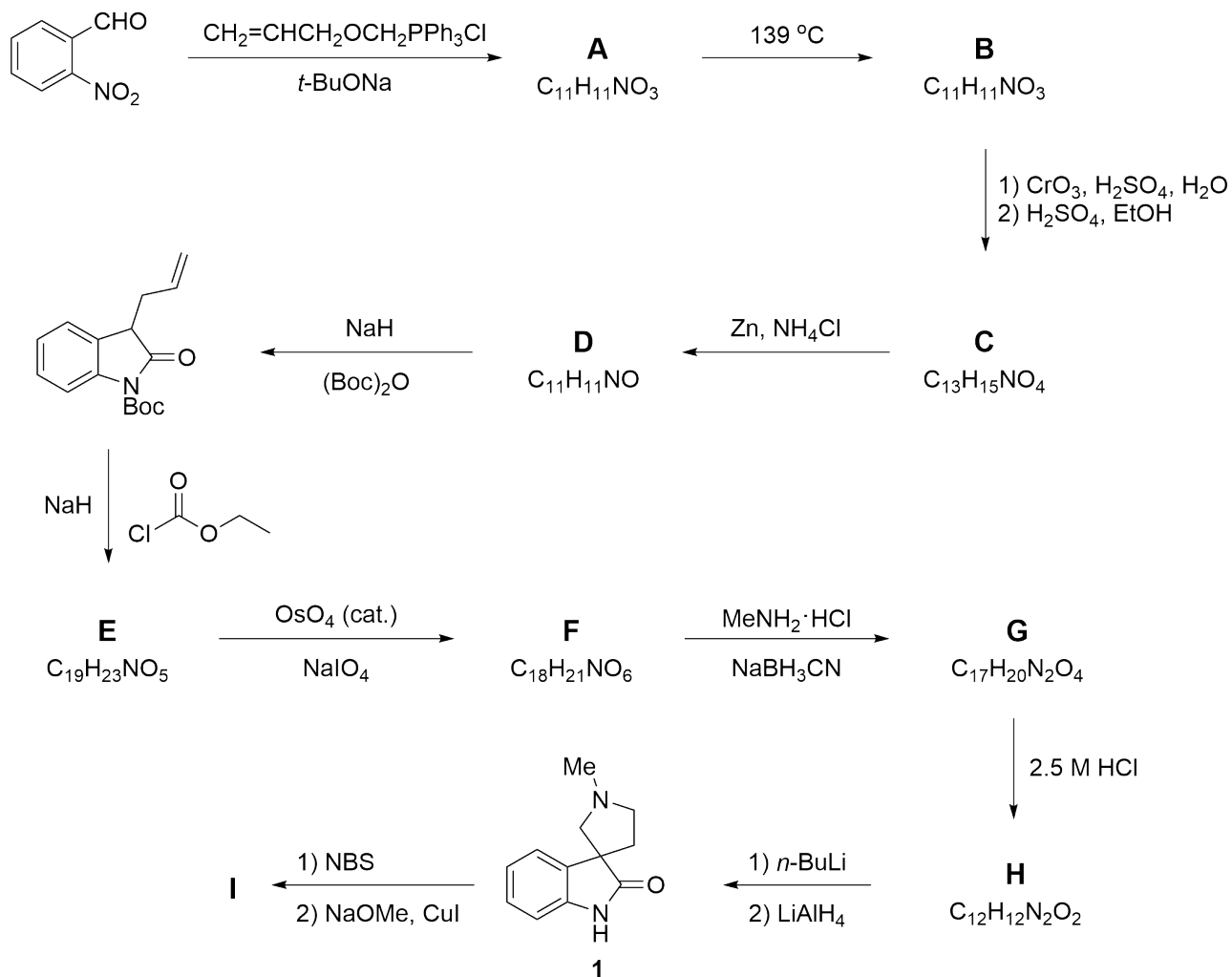
Спиросоединения - органические соединения, содержащие циклы, соединенные друг с другом через один общий атом (спироатом), например, атом углерода, изображенный на рисунке ниже. Система колец спиро[пирролидин-3,3'-оксиндола] - структурный каркас ряда цитостатических алкалоидов и неприродных соединений. Коерулесцин (**1**) и хорсфилин - простейшие представители данного семейства - обладают разнообразной биологической активностью. Они могут быть синтезированы, как показано на схеме ниже.



Перегруппировка Кляйзена представляет собой [3,3]-сигматропную перегруппировку. Это распространенная реакция, приводящая к образованию связи углерод-углерод в результате протекающего при нагревании превращения аллил-виниловых эфиров в ненасыщенные карбонильные соединения, как показано ниже. Так, при нагревании соединение **A** претерпевает перегруппировку Кляйзена с образованием карбонильного соединения **B**.

В данной задаче вы можете приводить все ответы без указания стереохимии.







- 3.1 **Изобразите** структуры **A** и **B**. 8.0pt
- **A** - неразделимая смесь *цис/транс* изомеров.
 - **B** поглощает в ИК-области при 1726 см^{-1} .

- 3.2 **Изобразите** структуры **C**, **D**, **E** и **F**. 16.0pt
- **D-F** имеют бициклическую структуру.

- 3.3 **Выберите** верную последовательность стадий при превращении **F** в **G**. 4.0pt

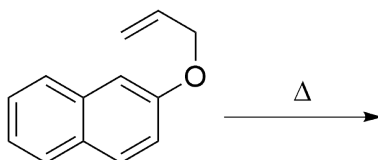
- 3.4 **Изобразите** структуры **G** и **H** (оба – спиросоединения). 8.0pt

- 3.5 **Изобразите** структуру интермедиата, образующегося под действием *n*-BuLi на стадии **H** → **коерулесцин (1)**. 5.0pt

При обработке **коерулесцина (1)** *N*-бромсукцинимидом (NBS) образуется бромпроизводное, которое при нагревании с метилатом натрия в присутствии иодида меди дает **хорсфилин (I)** с выходом 60%.

- 3.6 **Выберите** правильную структуру соединения **I**, соответствующую следующему набору данных ^1H -ЯМР: δ 7.05 (д, $J = 1.4$ Гц, 1H), 6.78 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 6.72 (дд, $J = 8.0, 1.4$ Гц, 1H) м.д. 5.0pt

- 3.7 При нагревании аллилового эфира 2-нафтола происходит сигматропная перегруппировка. **Изобразите** структуру основного продукта, который можно выделить в результате этой реакции. 5.0pt





(±)-Коерулесцин

3.1 (8.0 pt)

A	B
----------	----------

3.2 (16.0 pt)

C	D
E	F



3.3 (4.0 pt)

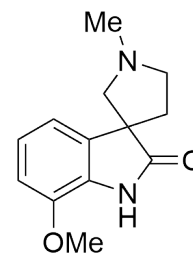
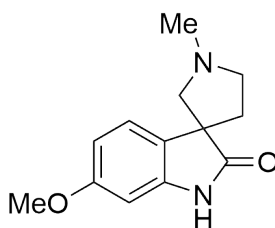
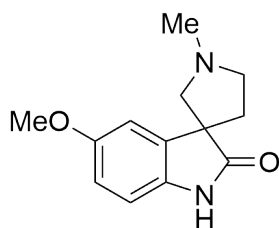
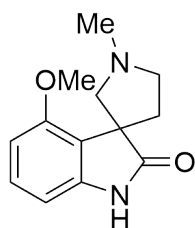
- Образование имида, затем восстановление, затем амидирование
- Амидирование, затем образование имида, затем восстановление
- Восстановление, затем амидирование, затем образование имида

3.4 (8.0 pt)

G

H

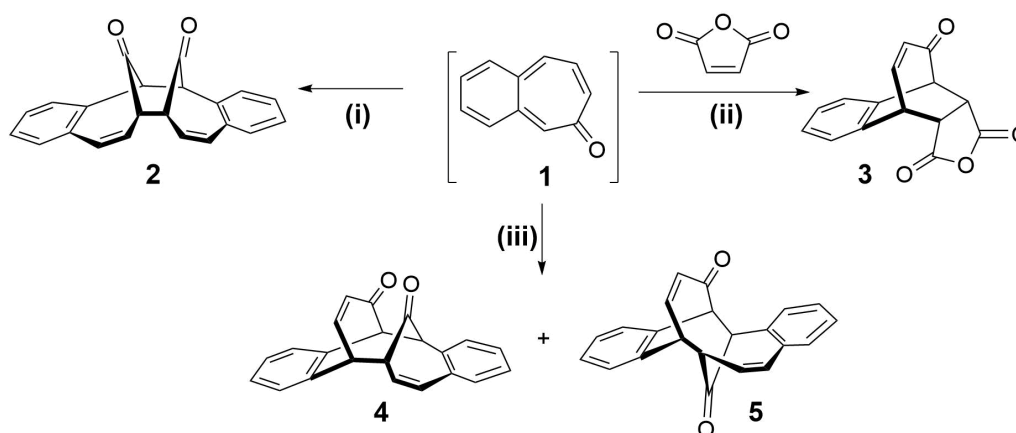
3.5 (5.0 pt)

**3.6** (5.0 pt)**3.7** (5.0 pt)



Симметрия имеет значение!

В органической химии есть множество реакций, протекающих через циклические переходные состояния. Их относят к перициклическим реакциям. Для объяснения стереохимии и энергии активации перициклических реакций используют правила, разработанные Робертом Вудвордом и Роалдом Хоффманом.



Правила Вудворда-Хоффмана				
Количество электронов	Электроциклические реакции		Циклоприсоединение	
	Термически (Δ)	Фотохимически ($h\nu$)	Термически (Δ)	Фотохимически ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Конротаторно (con)	Дисротаторно	Запрещено	Разрешено
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Дисротаторно (dis)	Конротаторно	Разрешено	Запрещено

4.1 Заполните таблицу для реакций (i)–(iii) и продуктов 2–5:

12.0pt

Существует три возможных изомера бензотропона. Если два изомера бензотропона были получены, то 3,4-бензотропон (**1**) выделить не удалось. Его нестабильность связывают с *o*-хиноидной структурой **1**, поскольку в ней отсутствует секстет электронов в бензольном кольце.

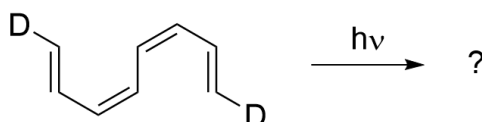
4.2 Изобразите структурные формулы стабильных изомеров бензотропона

6.0pt

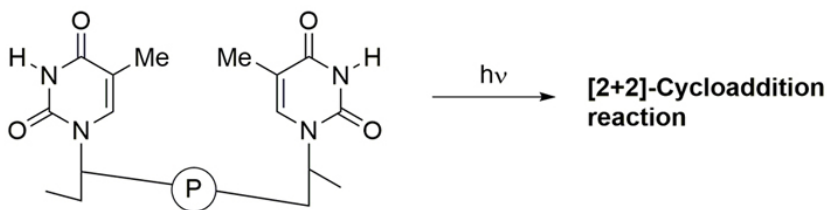
A (6 сигналов в ^{13}C -ЯМР) и **B** (11 сигналов в ^{13}C -ЯМР).



- 4.3 Когда указанный тетраен вступает в реакцию в фотохимических условиях, в соответствии с правилами Вудворда-Хоффмана могут образоваться разрешенные по симметрии продукты с тремя различными размерами цикла. **Отметьте** правильный вариант в каждой строке. 6.0pt

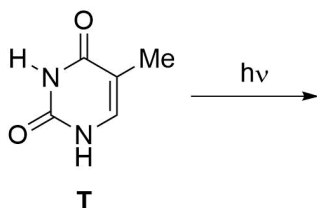


Prof. Dr. Aziz Sancar



Нобелевская премия по химии в 2015 году была присуждена совместно турецкому ученому Азизу Санджару, шведскому ученому Томасу Линдалу и американскому ученому Полу Модричу "за исследование механизмов репарации ДНК". Пиримидиновые основания, содержащиеся в ДНК, могут вступать в реакцию фотохимического **[2+2]-циклоприсоединения** (см. рисунок выше) под действием УФ излучения, которое попадает на кожу человека, вызывая повреждение ДНК, что в итоге может привести к раку кожи. Исследования профессора Азиза Санджара посвящены механизму репарации ДНК при таком типе повреждения.

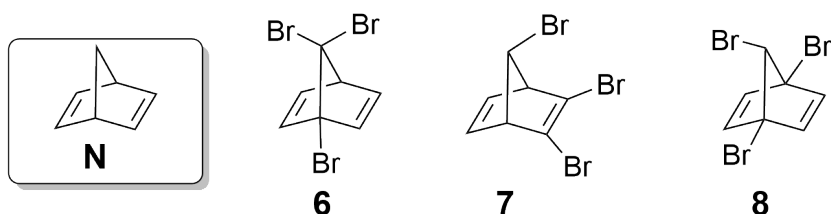
Одним из азотистых оснований, вступающих в фотохимическую реакцию под действием УФ излучения, является тимин (Т). Предположим, у нас есть раствор свободного тимина, который подвергли УФ облучению.





- 4.4 Указывая стереохимию, **изобразите** структурные формулы **всех возможных продуктов** реакции между двумя молекулами тимина. **Обведите** соединение(я), являющее(ие)ся хиральным(и). Для каждой пары энантиомеров достаточно нарисовать один энантиомер. Учтите, что в этой реакции участвуют только C=C связи. 16.0pt

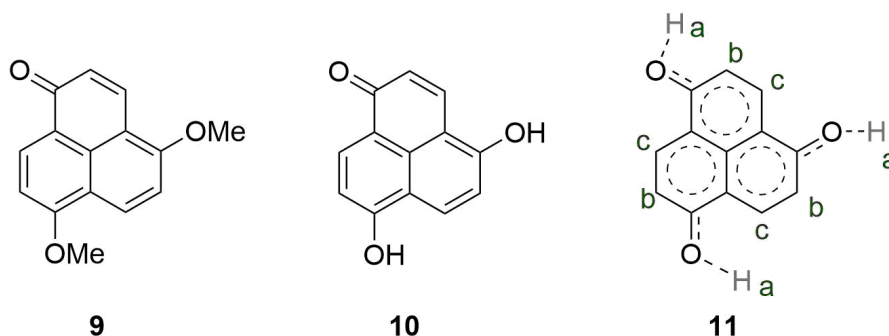
В литературе описано большое количество галогенированных производных норборнадиена (**N**). У трибромнорборнадиена ($C_7H_5Br_3$) есть шесть ахиральных (мезо) изомеров. Три из них (**6**, **7** и **8**) приведены ниже.



- 4.5 Сколько сигналов вы ожидаете увидеть в ^{13}C -ЯМР спектрах изомеров **6**, **7**, и **8**? **Запишите** числа в соответствующих ячейках. 9.0pt

- 4.6 **Изобразите** структурные формулы трех оставшихся ахиральных (мезо) изомеров трибромнорборнадиена ($C_7H_5Br_3$) (**C**, **D** и **E**). Дорисуйте структуры в ячейках. 9.0pt

Спектр ЯМР соединения **9** сложный. Две MeO- группы и все атомы водорода на бензольных кольцах различны. Однако дифенол **10** имеет очень простой спектр ЯМР, в котором присутствуют сигналы только трех типов протонов (обозначены как a, b, и c). Симметричная усредненная структура всех резонансных форм обозначена как **11**.

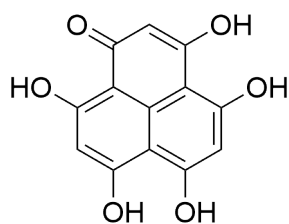
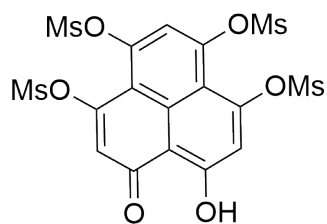
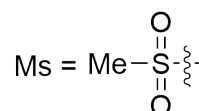




Q4-4

Russian (Russian Federation)

4.7 Сколько сигналов вы ожидаете увидеть в ^{13}C - и ^1H -ЯМР спектрах **12** и **13**? 8.0pt

**12****13**

**Симметрия имеет значение!****4.1** (12.0 pt)

Реакция	Продукт	[? + ?] циклоприсоединение	Δ или $h\nu$
i	2		
ii	3		
iii	4		
	5		

4.2 (6.0 pt)

A	B
----------	----------



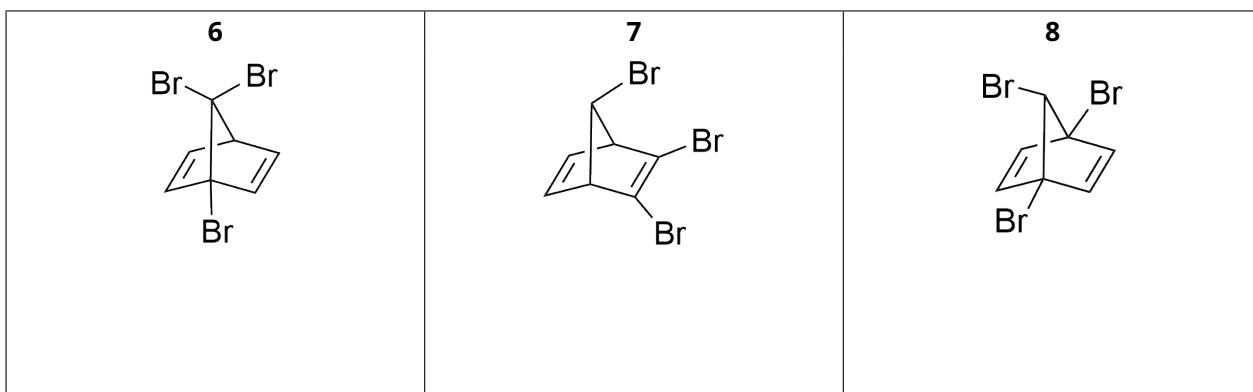
4.3 (6.0 pt)

<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	
<input type="checkbox"/>		<input type="checkbox"/>	

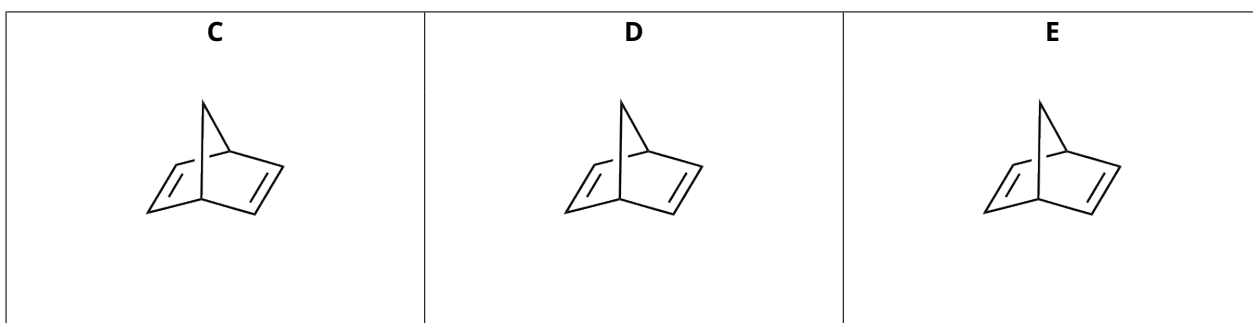
4.4 (16.0 pt)



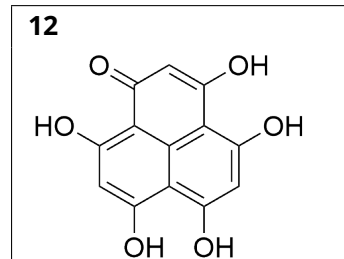
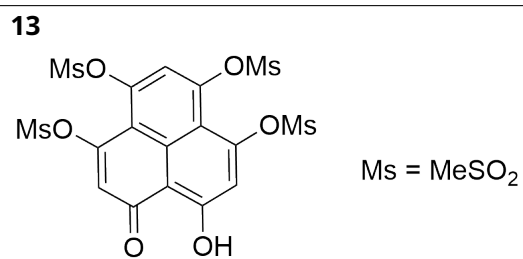
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)

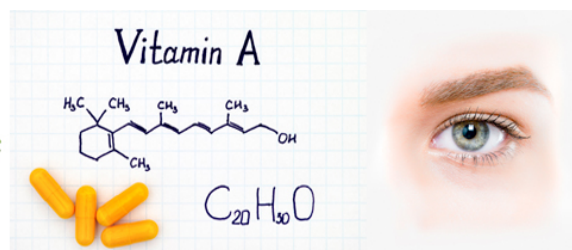


4.7 (8.0 pt)

..... сигналов в ^{13}C -ЯМР..... сигналов в ^1H -ЯМР..... сигналов в ^{13}C -ЯМР..... сигналов в ^1H -ЯМР



Конья, морковь, бета-каротин, витамин А, иммунная система, зрение



Великий персидский поэт Мевлана (Руми) жил в городе Конья в 13 веке. А еще в этом городе выращивают 65% всей турецкой моркови, из которой получают витамин А.

Морковь – важный источник β -каротина, который придает овощу оранжевый цвет. Это вещество из группы каротиноидов – пигмент красно-оранжевого цвета, который содержится в овощах и фруктах и является провитамином А. β -Каротин превращается в витамин А, который участвует в работе иммунной системы и в механизмах зрения.

π -Электронная система β -каротина включает протяженную цепь сопряженных двойных связей, образованных 22 атомами углерода. Максимум в спектре поглощения находится при $\lambda_{max} = 455$ нм. Все связи между C_1 и C_{22} – сопряженные, в молекуле 22 π -электрона (Рисунок 1).

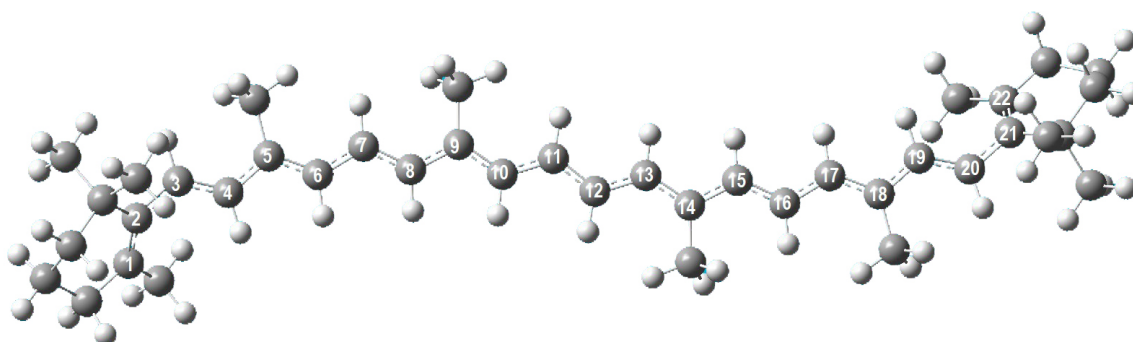


Рисунок 1. Модель молекулы β -каротина. Серые и белые кружочки – атомы углерода и водорода, соответственно. Пронумерованные атомы углерода образуют линейную сопряженную π -систему молекулы

В самом грубом приближении $2p_z$ -электроны атомов С свободно движутся в молекуле, не взаимодействуя друг с другом. Такое движение π -электронов можно представить моделью **частицы в одномерном ящике** (ось x) с бесконечно высокими стенками.

Волновые функции и квантованные уровни энергии электрона в этой модели имеют вид:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (1)$$

где n – квантовое число, $n = 1, 2, 3, 4, \dots, \infty$, а L – ширина ящика.

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8m_e L^2} \quad (2)$$



В двумерном прямоугольном ящике волновая функция является произведением одномерных волновых функций, а энергия равна сумме энергий движения в каждом из двух измерений. Выражение для энергии имеет вид:

$$E_{n_x, n_y} = \left[\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right] \left\{ \frac{h^2}{8m_e} \right\} \quad (3)$$

где n_x, n_y – квантовые числа, L_x, L_y – размеры ящика в 2D модели.

- 5.1** Какие два из приведенных ниже утверждений верные? **Отметьте** только одну пару в листе ответов. 13.0pt

β -каротин имеет оранжевый цвет благодаря тому, что:

- i) поглощает в видимом диапазоне электромагнитного спектра.
- ii) переход ВЗМО \rightarrow НСМО происходит при поглощении ИК излучения.
- iii) разность между 22-м и 23-м уровнями энергии равна энергии ИК фотона, имеющего длину волны, которая соответствует оранжевому цвету.
- iv) молекула поглощает синий и зеленый свет, а желтый и оранжевый – пропускает.
- v) каротин поглощает в УФ-видимом диапазоне из-за того, что молекула не имеет постоянного дипольного момента.

В очень грубом приближении сопряженная система молекулы является линейной и к ней применима модель частицы в одномерном ящике (Рисунок 2). Ширина ящика равна $L = 1.40 \times n_C$ (Å), где n_C – число атомов углерода в сопряженной системе.

Используя эту модель, ответьте на вопросы 5.2-5.6.

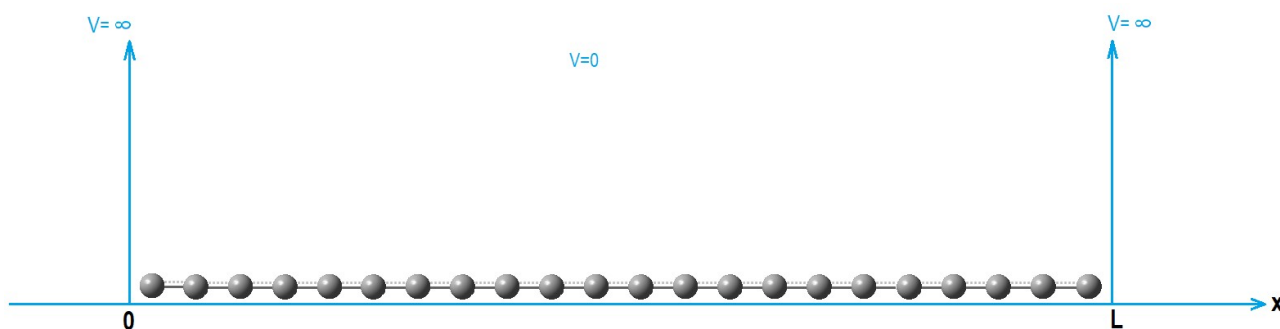


Рисунок 2. Схема сопряженной системы β -каротина – одномерного ящика шириной L

- 5.2** **Рассчитайте** энергию (в Дж) первых двух уровней. 13.0pt

- 5.3** **Изобразите** волновые функции, соответствующие первым двум уровням энергии. Пометьте необходимые точки на оси x . 15.0pt



- | | | |
|-----|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 5.4 | Изобразите схематично диаграмму уровней энергии вплоть до $n = 4$, обращая внимание на расстояние между уровнями. | 8.0pt |
| 5.5 | Чему равна полная π -электронная энергия (в Дж) молекулы? | 12.0pt |
| 5.6 | Рассчитайте длину волны (в нм), при которой происходит переход между высшим заполненным и низшим свободным уровнями энергии. | 10.0pt |

Используя модель частицы в двумерном ящике, ответьте на вопросы 5.7–5.8.

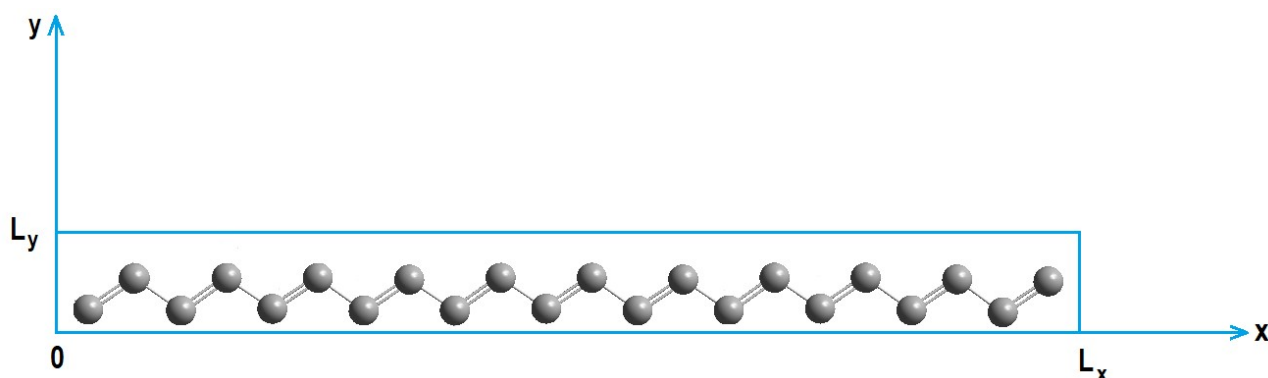


Рисунок 3. Схематическое изображение сопряженной системы β -каротина в двумерном ящике

Предположим, что все двойные связи в сопряженной системе имеют *транс*-конфигурацию. Движение π -электронов в такой системе моделируется двумерным прямоугольным ящиком с размерами $L_x = 26.0 \text{ \AA}$, $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ (Рисунок 3).

- | | | |
|-----|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| 5.7 | Рассчитайте энергии (в Дж) высшего заполненного и низшего свободного уровней энергии, а также длину волны (в нм), при которой происходит переход между этими уровнями. | 17.0pt |
| 5.8 | Каким должно быть значение L_x (в \AA) в этой модели, чтобы молекула поглощала свет при $\lambda_{max} = 455 \text{ нм}$, считая L_y постоянным и равным 3.0 \AA ? (Примите, что квантовые числа ВЗМО и НСМО – такие же, как в вопросе 5.7.). | 12.0pt |



Конья, морковь, бета-каротин, витамин А, иммунная система, зрение

5.1 (13.0 pt)

- | | | | |
|--------------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|
| <input type="checkbox"/> a) i и ii | <input type="checkbox"/> b) i и iii | <input type="checkbox"/> c) i и iv | <input type="checkbox"/> d) i и v |
| <input type="checkbox"/> e) ii и iii | <input type="checkbox"/> f) ii и iv | <input type="checkbox"/> g) ii и v | <input type="checkbox"/> h) iii и iv |
| <input type="checkbox"/> j) iii и v | <input type="checkbox"/> k) iv и v | | |

5.2 (13.0 pt)

Расчет:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)

Расчет:



5.6 (10.0 pt)

Расчет:

5.7 (17.0 pt)

Расчет:



5.8 (12.0 pt)

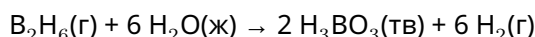
Расчет:



Термодинамика для межзвездного путешествия

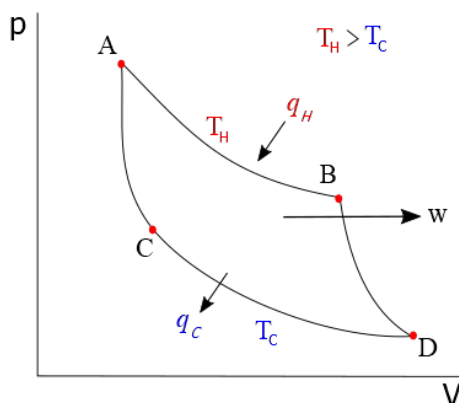
Часть 1

В одной из вселенных неизвестное количество диборана вступает в реакцию:



В этой вселенной $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{тв})$, полученную в предыдущей реакции, полностью испарили при 300 К. Энергия, необходимая для сублимации, равна работе, полученной за **один цикл** идеальной тепловой машины, в которой один моль идеального одноатомного газа вступает в цикл, изображенный ниже на диаграмме давление (p) – объем (V):

- A → B; обратимое изотермическое расширение при температуре 1000 К (T_H) за счет теплоты $q_H = 250$ Дж, полученной от нагревателя.
- B → D; обратимое адиабатическое расширение.
- D → C; обратимое изотермическое сжатие при температуре 300 К (T_C), в результате которого теплота (q_C) передается холодильнику.
- C → A; обратимое адиабатическое сжатие.



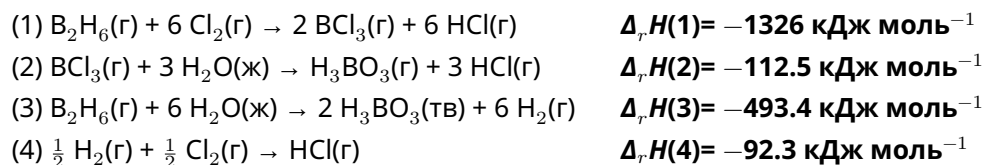
В результате цикла производится работа (w). Теплоты q_H и q_C связаны с температурами T_H и T_C соотношением:

$$\frac{|q_H|}{|q_C|} = \frac{T_H}{T_C}$$

Коэффициент полезного действия тепловой машины определяется как отношение работы (w), произведенной в цикле, к теплоте (q_H), полученной от нагревателя.



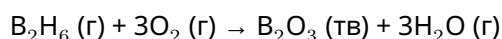
Ниже даны энтальпии следующих реакций при 300 К.



6.1	Рассчитайте молярную энтальпию сублимации (в кДж моль^{-1}) для H_3BO_3 при 300 К.	5.0pt
6.2	Рассчитайте $\Delta_r U$ (изменение внутренней энергии) в кДж моль^{-1} при 300 К для приведенных выше реакций (2) и (4) (все газы считайте идеальными).	12.0pt
6.3	Рассчитайте общую работу ($ w $) в Дж, производимую тепловой машиной за один цикл, и теплоту ($ q_C $) в Дж, отдаваемую холодильнику за один цикл.	6.0pt
6.4	Рассчитайте коэффициент полезного действия описанной тепловой машины.	3.0pt
6.5	Рассчитайте изменение энтропии (ΔS) в Дж К^{-1} для процессов $\text{A} \rightarrow \text{B}$ и $\text{D} \rightarrow \text{C}$.	6.0pt
6.6	Рассчитайте изменение энергии Гиббса (ΔG) в Дж для процессов $\text{A} \rightarrow \text{B}$ и $\text{D} \rightarrow \text{C}$.	6.0pt
6.7	Рассчитайте отношение давления в точке А к давлению в точке В в цикле.	5.0pt
6.8	Рассчитайте количество $\text{H}_2(\text{г})$ (в молях), полученного в реакции, приведенной в самом начале задачи, за счет работы тепловой машины в одном цикле.	3.0pt

Часть 2

Диборан можно использовать в качестве ракетного топлива для межзвездных путешествий. Уравнение сгорания диборана имеет вид:





Сжигание диборана проводили в замкнутом сосуде объемом 100 л при различных температурах и получили следующие равновесные составы.

	8930 K	9005 K
$B_2H_6(g)$	0.38 моль	0.49 моль
$H_2O(g)$	0.20 моль	0.20 моль

Парциальное давление $O_2(g)$ во всех случаях поддерживали постоянным и равным 1 бар. В этой вселенной: $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r H^\circ$ совершенно не зависят от температуры, стандартная молярная энтропия (S°) $B_2O_3(тв)$ не зависит от давления, все газы – идеальные, все вещества не меняют агрегатное состояние и не разлагаются при этих температурах.

6.9 **Рассчитайте** K_p (константу равновесия, выраженную через давления) при 8930 K и 9005 K. 8.0pt

6.10 **Рассчитайте** $\Delta_r G^\circ$ реакции в кДж моль⁻¹ при 8930 K и 9005 K. 6.0pt
(Если в силу альтернативной одаренности вы не смогли рассчитать K_p , используйте $K_p(8930\text{ K}) = 2$, $K_p(9005\text{ K}) = 0.5$)

6.11 **Рассчитайте** $\Delta_r G^\circ$ (в кДж моль⁻¹), $\Delta_r H^\circ$ (в кДж моль⁻¹) и $\Delta_r S^\circ$ (в Дж моль⁻¹ K⁻¹) реакции горения при 298 K. 6.0pt
(Если по какой-то причине вы не смогли рассчитать K_p , используйте $K_p(8930\text{ K}) = 2$, $K_p(9005\text{ K}) = 0.5$)

6.12 Определите, является ли реакция горения термодинамически возможной при указанных в таблице температурах и стандартном давлении (1 бар). **Поставьте** галочки в соответствующие клетки таблицы. 8.0pt

6.13 **Рассчитайте** энтальпию образования $\Delta_f H$ (в кДж моль⁻¹) и стандартную энтропию S° (в кДж моль⁻¹ K⁻¹) для $H_2O(g)$, используя данные из таблицы ниже. 6.0pt
(Если вы умудрились ранее не найти $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ для реакции горения, используйте значения $\Delta_r H^\circ = 1000$ кДж моль⁻¹, $\Delta_r S^\circ = 150$ Дж моль⁻¹ K⁻¹)

	$\Delta_f H(298\text{ K})$	$S^\circ(298\text{ K})$
$B_2H_6(g)$	36.40 кДж моль ⁻¹	0.23 кДж моль ⁻¹ K ⁻¹
$O_2(g)$	0.00 кДж моль ⁻¹	0.16 кДж моль ⁻¹ K ⁻¹
$B_2O_3(тв)$	-1273 кДж моль ⁻¹	0.05 кДж моль ⁻¹ K ⁻¹



Термодинамика для межзвездного путешествия

Часть 1

6.1 (5.0 pt)

Приведите Ваши расчеты:

6.2 (12.0 pt)

Приведите Ваши расчеты:

6.3 (6.0 pt)

Приведите Ваши расчеты:



6.4 (3.0 pt)

Приведите Ваши расчеты:

6.5 (6.0 pt)

Приведите Ваши расчеты:

6.6 (6.0 pt)

Приведите Ваши расчеты:



6.7 (5.0 pt)

Приведите Ваши расчеты:

6.8 (3.0 pt)

Приведите Ваши расчеты:



6.9 (8.0 pt)

Приведите Ваши расчеты:



6.10 (6.0 pt)

Приведите Ваши расчеты:

6.11 (6.0 pt)

Приведите Ваши расчеты:



6.12 (8.0 pt)

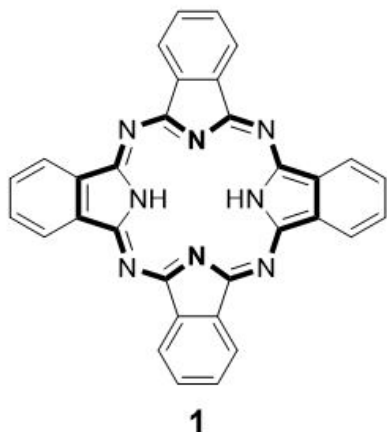
	Термодинамически возможная	Термодинамически невозможная
298 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8930 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9005 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9100 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

6.13 (6.0 pt)

Приведите Ваш расчет:



Фталоцианины

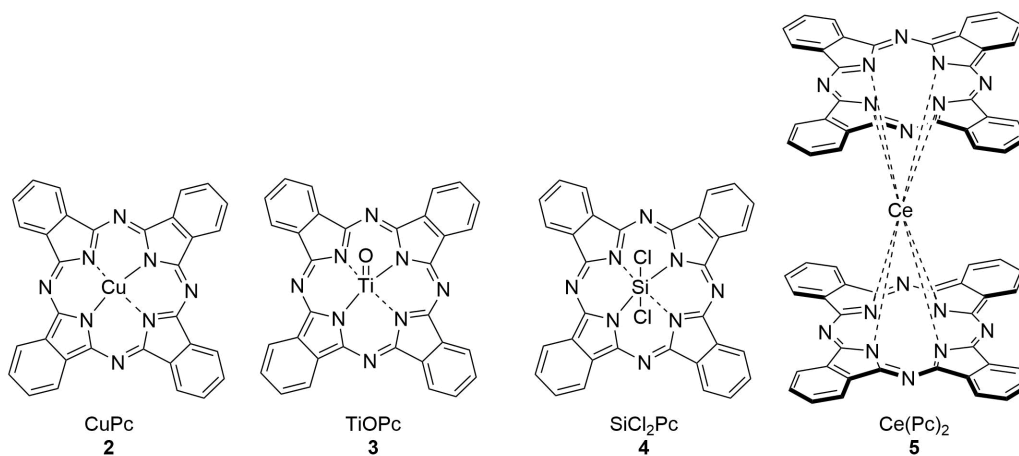


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

Термин "фталоцианины" (Pc) происходит от греческих слов "нафта", что значит горное масло, и "циано", что означает темно-синий. Турецкому ученому Озеру Бекароглу принадлежит первенство в исследовании Pc в Турции.

Фталоцианин без металла (**1**, H₂Pc) – большая плоская макроциклическая молекула с брутто-формулой (C₈H₄N₂)₄H₂.

7.1 Сколько π-электронов содержится во фрагменте H₂Pc, выделеном жирно в структуре **1**? 4.0pt





Фталоцианины, содержащие один или два иона металлов, называются металлофталоцианинами (MPC). Они могут иметь различную геометрию, как показано на рисунке выше.

7.2 Заполните таблицу в листе ответов, записав координационные числа центральных ионов в соединениях **2-5**. 8.0pt

7.3 Заполните таблицу в листе ответов, записав степени окисления каждого металла (Cu, Ti и Ce) в **2, 3 и 5**. 6.0pt

7.4 Заполните таблицу в листе ответов, отметив правильную геометрию соединений **2-5**. 8.0pt

7.5 Заполните таблицу в листе ответов, указав магнитные свойства соединений **2-5**. 8.0pt

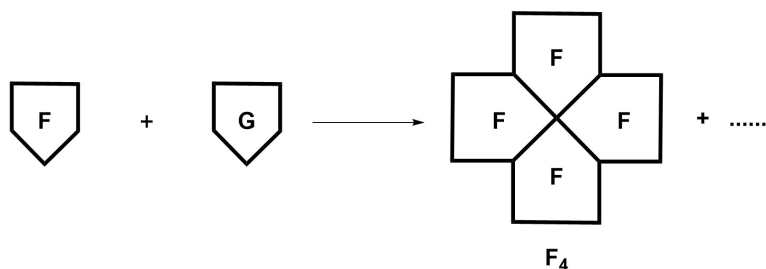
- Обозначьте парамагнитные соединения буквой "**p**", диамагнитные – буквой "**d**".

7.6 Запишите электронную конфигурацию иона кремния (Si) в соединении **4** и определите все квантовые числа 2p-электронов в основном состоянии. 14.0pt

Фталоцианин без металла (**1**, H_2Pc) обычно получают циклотетрамеризацией фталонитрилов. Замененные Pс могут быть получены совместной циклизацией двух разных фталонитрилов. Однако этот метод не обладает селективностью и приводит к образованию статистической смеси всех возможных изомеров.

7.7 Нарисуйте продукты, которые могут получиться в результате статистической циклизации реагентов **F** и **G**. Стереизомеры, если они есть, обозначайте *cis*- или *trans*-. 19.0pt

- **F** и **G** – два разных, симметричных фталонитрила.
- Один из продуктов, **F₄**, приведен ниже.
- Остальные продукты рисуйте аналогично **F₄**.





Благодаря сильному поглощению в видимой области спектра Рс используют в качестве фотосенсибилизаторов в фотодинамической терапии (ФДТ) рака. Для ФДТ необходимы три компонента: **фотосенсибилизатор**, свет и кислород. По отдельности ни один из них не токсичен, но в комбинации друг с другом они приводят к образованию синглетного кислорода ($^1\text{O}_2$), который может уничтожать раковые клетки.

(мультиплетность) $^1\text{O}_2$

- Мультиплетность уровня равна $2S+1$
- Если два спина параллельны ($\uparrow\uparrow$), $S = 1$, если антипараллельны ($\uparrow\downarrow$), $S = 0$.

7.8 Нарисуйте диаграмму молекулярных орбиталей (МО) низшего по энергии синглетного состояния молекулярного кислорода ($^1\text{O}_2$) и рассчитайте порядок связи в нем. 12.0pt

- В этом состоянии нет неспаренных электронов!

7.9 Триплетный кислород можно возбудить до синглетного с помощью излучения с длиной волны 1270 нм. **Рассчитайте** энергию (в кДж/моль), соответствующую этому переходу. 6.0pt



Фталоцианины

7.1 (4.0 pt)

Количество π -электронов в H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

Центральный ион	Ион меди	Ион титана	Ион крем- ния	Ион церия
Координационное число				

7.3 (6.0 pt)

Металл в соединении	2	3	5
Степень окисления			

7.4 (8.0 pt)

Геометрия	Соединение
Октаэдр	
Квадратная призма	
Квадратная пирамида	
Квадрат	



7.7 (19.0 pt)

Продукты:



7.8 (12.0 pt)

Диаграмма МО:

Порядок связи:

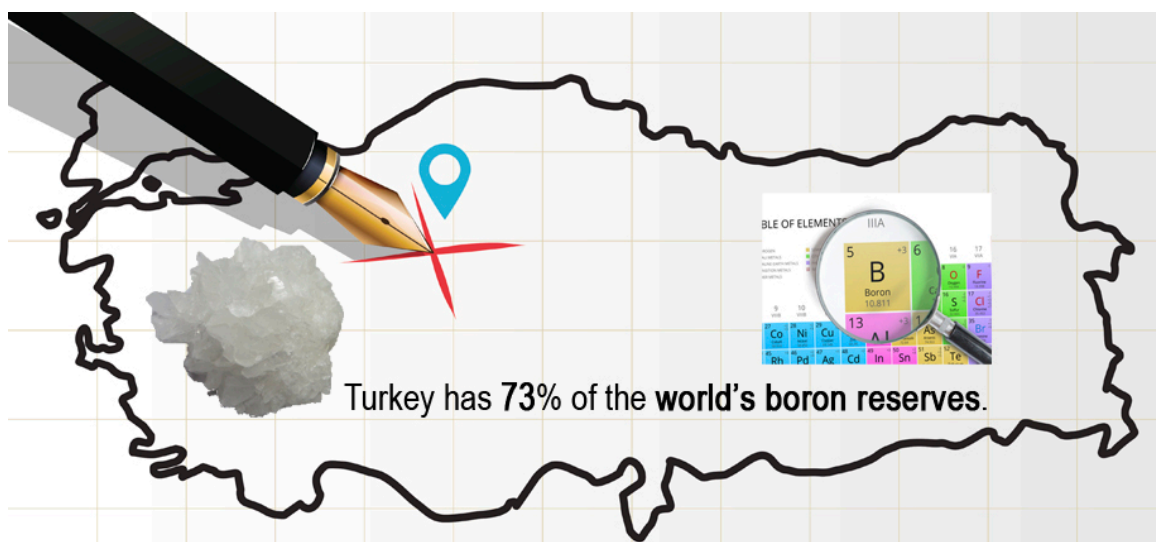
7.9 (6.0 pt)

Приведите расчеты:

Энергия = кДж/моль



Соединения бора и хранение водорода



Боргидрид натрия (NaBH_4) и боразан (BNH_6) – одни из наиболее изученных материалов для хранения водорода. В этой задаче речь пойдет о химии бора и использовании его соединений для хранения водорода.

Бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) – минерал бора, добываемый в Турции компанией ETI Mining Company. NaBH_4 может быть получен восстановлением безводной буры металлическим натрием под высоким давлением водорода в присутствии диоксида кремния при $700\text{ }^\circ\text{C}$ (процесс Байера). В этом процессе водород запасается в составе NaBH_4 . Боразан (BNH_6) может быть получен взаимодействием NaBH_4 и сульфата аммония в сухом тетрагидрофуране (ТГФ) при $40\text{ }^\circ\text{C}$.

Подсказка: синтез BNH_6 надо проводить в вытяжном шкафу, т.к. одним из продуктов является горючий газ.

NaBH_4 – ионное соединение, а боразан – аддукт кислоты и основания Льюиса.

8.1 Напишите уравнение реакции синтеза NaBH_4 из безводной буры, расставьте коэффициенты. 3.0pt

8.2 Напишите уравнение реакции синтеза боразана из NaBH_4 , расставьте коэффициенты. 3.0pt

8.3 Изобразите пространственные структуры иона BH_4^- и молекулы BNH_6 . 4.0pt

8.4 Рассчитайте массовую долю водорода в соединениях NaBH_4 и BNH_6 (в %). 4.0pt



Водород, запасенный в обоих веществах, может быть выделен с помощью гидролиза при комнатной температуре в присутствии подходящего катализатора. При гидролизе 1 моль NaBH_4 и BNH_6 выделяется 4 и 3 моль H_2 , соответственно. При этом также образуется метаборат-анион, содержащий связи В-О.

8.5 **Напишите** уравнения реакций гидролиза NaBH_4 и BNH_6 , расставьте коэффициенты. 4.0pt

Одним из наиболее простых устойчивых производных борной кислоты является оксид бора (B_2O_3), но известны и сложные бораты, например $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, представляющий собой циклическую структуру со связями В-О. Поскольку B_2O_3 имеет кислотный характер, он реагирует с водой с образованием борной кислоты (H_3BO_3). С другой стороны, нагревание B_2O_3 с аммиаком под давлением приводит к образованию нитрида бора, который состоит из плоских графитоподобных листов, сформированных чередующимися атомами В и N.

8.6 **Напишите** уравнения реакций получения борной кислоты и нитрида бора, расставьте коэффициенты. 4.0pt

8.7 **Нарисуйте** структурные формулы иона $\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$, борной кислоты и двумерного листа нитрида бора. 6.0pt
Указание: в структуре нитрида бора приведите не менее 10 атомов В.

Бороводороды, называемые боранами, – важный класс соединений бора. Простейший стабильный боран – диборан (B_2H_6), пиролизом которого могут быть получены высшие бораны. Диборан может быть получен обменной реакцией галогенидов бора с гидридами.

8.8 **Напишите** уравнение реакции синтеза диборана в реакции BF_3 с LiBH_4 , расставьте коэффициенты. 3.0pt
Подсказка: оба продукта содержат бор.

8.9 **Нарисуйте** пространственную структуру молекулы диборана. 2.0pt
Подсказка: в этой молекуле нет связи В-В.

BH_3 (боран) – нестабильная и крайне реакционноспособная молекула. Из-за этого ее невозможно выделить в индивидуальном состоянии при обычных условиях. Однако, ее можно стабилизировать в реакции с монооксидом углерода, что дает карбонилборан (BH_3CO), являющийся аддуктом. Образование BH_3CO важно для химии боранов, т.к. указывает на возможность существования молекулы борана.

8.10 **Нарисуйте** структуру Льюиса молекулы BH_3CO с указанием формальных зарядов. 3.0pt

8.11 Какое утверждение относительно связи С–О в реакции CO с BH_3 верно? 2.0pt
Отметьте правильный ответ в листе ответов.



Боразол ($B_3N_3H_6$) изоструктурен бензолу и содержит одинарные и двойные связи B–N, а также связанные с ними атомы водорода. Боразол может быть получен в двухстадийном синтезе, первой стадией которого является взаимодействие хлорида аммония и трихлорида бора с образованием хлорпроизводного боразола ($B_3N_3H_3Cl_3$), а второй – восстановление $B_3N_3H_3Cl_3$ с помощью $LiBH_4$ в ТГФ.

8.12 Напишите уравнения реакций двухстадийного синтеза боразола из хлорида аммония в ТГФ. 4.0pt
Подсказка: ТГФ стабилизирует один из продуктов за счет образования аддукта кислоты и основания Льюиса.

8.13 Нарисуйте структурную формулу боразола и его симметричного трехзамещенного хлорпроизводного. 4.0pt

Катализаторы – вещества, ускоряющие реакцию за счет понижения энергетического барьера. Активность катализатора характеризуется частотой оборотов (TOF), которая определяется как отношение числа молей продукта, образующегося в единицу времени, к числу молей катализатора:

$TOF = \text{моль продукта} / (\text{моль катализатора} \times \text{время})$.

Гидролиз 100.0 мМ раствора $B_3N_3H_6$ в 10.0 мл воды провели с добавлением 5.0 мг катализатора CuPt/C (наночастицы сплава CuPt на угле, содержание Pt – 8.2 масс.%). При этом выделилось 67.25 мл водорода за 5 минут.

8.14 Считая, что реакцию проводили при нормальных условиях (1 атм и 273.15 К), рассчитайте TOF (в мин^{-1}) катализатора CuPt/C в расчете только на атомы Pt в реакции гидролиза $B_3N_3H_6$. Используйте в расчете объем выделившегося водорода. 4.0pt

Анализ кристаллической структуры наночастиц сплава Cu_xPt_y (нижние индексы указывают мольное соотношение атомов в сплаве) показал, что она представляет собой ГЦК (гранецентрированную кубическую) упаковку из атомов Pt, в которой атомы в центрах граней заменены на атомы Cu. Используя эту информацию, ответьте на следующие вопросы.

8.15 Определите состав сплава, рассчитав x и y в формуле Cu_xPt_y . 2.0pt

8.16 Изобразите элементарную ячейку сплава Cu_xPt_y , приведите обозначения элементов. 2.0pt

8.17 Другой сплав имеет состав Cu_2Pt_1 . Этот сплав также имеет решетку ГЦК с параметром ячейки 380 пм, но атомы Cu и Pt в ней распределены случайным образом. Рассчитайте плотность сплава в г/см^3 . 4.0pt



Соединения бора и хранение водорода

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$	Борная кислота	Нитрид бора



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)



8.11 (2.0 pt)

- Связь становится длиннее за счет обратного π -донирования с NH_3 на CO.
- Связь становится длиннее, т.к. CO предоставляет электроны с π -связывающих орбиталей молекуле NH_3 .
- Изменение длины незначительно, т.к. CO предоставляет NH_3 электроны с несвязывающей орбитали.
- Связь становится короче, т.к. CO предоставляет NH_3 электроны с π^* -разрыхляющей орбитали.

8.12 (4.0 pt)

8.13 (4.0 pt)



8.14 (4.0 pt)

Blank area for the answer to question 8.14.

8.15 (2.0 pt)

Blank area for the answer to question 8.15.



8.16 (2.0 pt)

Blank area for the answer to question 8.16.

8.17 (4.0 pt)

Blank area for the answer to question 8.17.



Количественное определение ионов тяжелых металлов

Определение количественного содержания ионов тяжелых металлов в производственных сточных водах проводили при 298 К следующим образом:

Шаг 1) Пять образцов сточных вод объемом 10 мл каждый смешали в стакане объемом 100 мл и перемешивали на магнитной мешалке в течение 5 минут.

Шаг 2) Из стакана взяли аликвоту объемом 10 мл, при перемешивании добавили 142 мг Na_2SO_4 и перенесли в трехэлектродную ячейку (рис. 1а). В этой электрохимической ячейке Pt проволока, Ag/AgCl (3 М KCl) и Pt фольга служат рабочим электродом, электродом сравнения и вспомогательным электродом, соответственно.

Шаг 3) Эти электроды подключили к потенциостату и прикладывали постоянный потенциал -0.50 В относительно Ag/AgCl в течение 14 минут (горизонтальная линия на рис. 1б). Считайте, что 14 минут достаточно для полного протекания всех необходимых реакций.

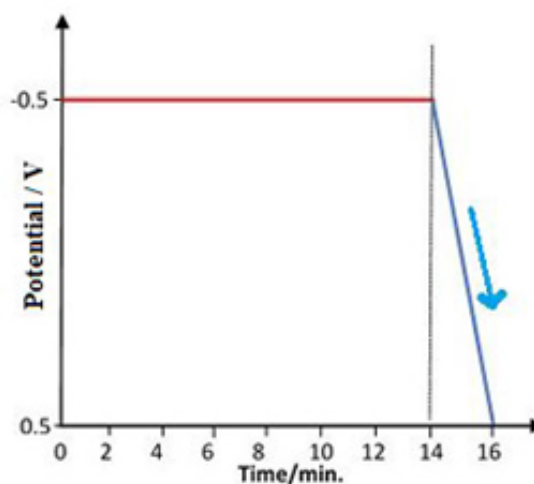
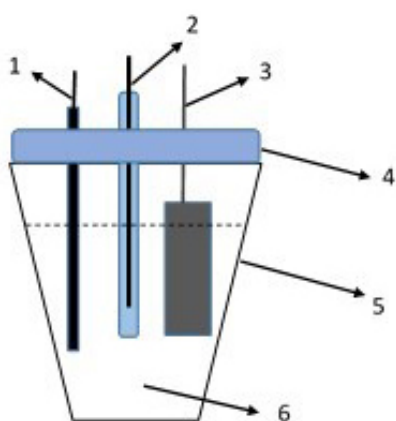


Рис 1. а) Устройство электрохимической ячейки; 1) Рабочий электрод (Pt проволока), 2) электрод сравнения (Ag/AgCl, 3М KCl), 3) вспомогательный электрод (Pt фольга), 4) крышка, 5) сосуд, 6) 10 мл исследуемого раствора. **б)** Потенциал рабочего электрода как функция времени. Ось y: потенциал, В относительно Ag/AgCl, ось x: время, мин.

Шаг 4) Электроды промыли дистиллированной водой, поместили в другую ячейку, содержащую 10 мл 0.1 М раствора H_2SO_4 , и выполнили развертку потенциала от -0.50 до $+0.50$ В, как показано на рис. 1б (наклонный участок длительностью 2 минуты). График зависимости тока от потенциала на этом шаге приведен на рис. 2а – он напоминает *гору Арапат (Ağrı Dağı)*, самую высокую гору в Турции (рис. 2б).

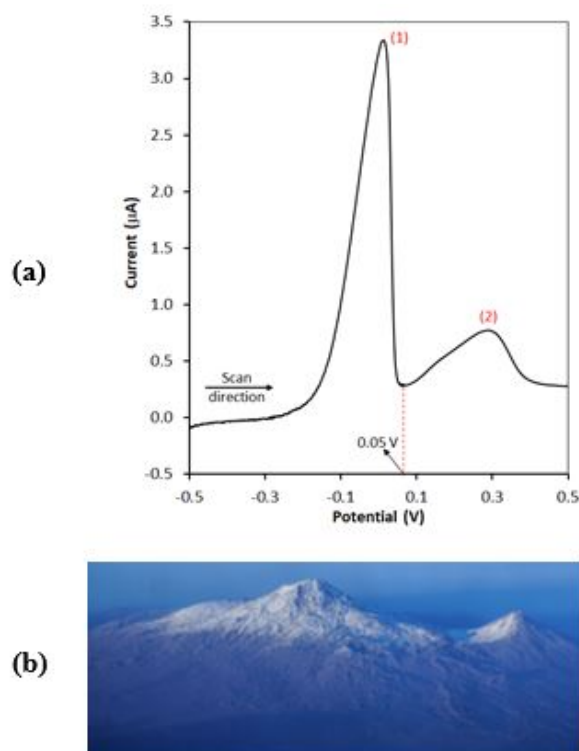
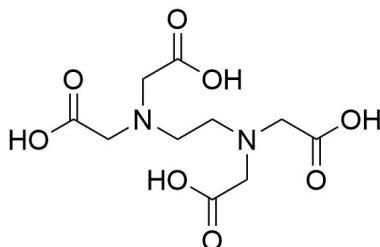


Рис. 2. а) Потенциал рабочего электрода и соответствующий ток в 0.1 М растворе H₂SO₄ после выдерживания его в образце сточных вод объемом 10 мл при потенциале -0.50 В (горизонтальный участок на рис. 1b). Ось у: ток, мкА, ось х: потенциал, В относительно Ag/AgCl, б) Вид на пики Большой и Малый Арарат.

Шаг 5) Другую аликвоту объемом 10 мл раствора из *шага 1* подвергли действиям, описанным в *шагах 2 и 3*. После этого электроды промыли дистиллированной водой и поместили в 10 мл раствора 0.1 М H₂SO₄. Затем потенциал рабочего электрода поддерживали равным +0.05 В в течение 14 минут. Считайте, что 14 минут достаточно для полного протекания всех необходимых реакций.

Шаг 6) Раствор, получившийся в результате *шага 5*, поместили в печь и выпарили при 150°C до суха.

Шаг 7) К твердому продукту из *шага 6* добавили 5 мл раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА, H₄Y) (рис. 3) и перемешивали до растворения. Известно, что 1 мл данного раствора ЭДТА эквивалентен 3.85 мг BaCO₃. Затем pH раствора довели до 10.0. Избыток ЭДТА титровали стандартным раствором 0.0010 М Ni(NO₃)₂, при этом было израсходовано 95.60 мл этого раствора.

Рисунок 3. Структурная формула ЭДТА (H₄Y).

- В насыщенном водном растворе H₂S равновесная концентрация [H₂S] равна 0.1 М.
- $K_{sp}(\text{NiS}) = 4.0 \times 10^{-20}$; $K_{sp}(\text{CuS}) = 1.0 \times 10^{-36}$
- $K_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 9.6 \times 10^{-8}$; $K_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 1.3 \times 10^{-14}$

Реакция	E°, В (при 298 К)
$2\text{H}_2\text{O}(\text{ж}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{г}) + 2\text{OH}^-(\text{aq})$	-0.83
$\text{Ni}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Ni}(\text{тв})$	-0.24
$2\text{H}^+(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{H}_2(\text{г})$	0.00
$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2e^- \rightarrow \text{Cu}(\text{тв})$	+0.34
$\text{Ag}^+(\text{aq}) + e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{тв})$	+0.80
$\text{O}_2(\text{г}) + 4\text{H}^+(\text{aq}) + 4e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(\text{ж})$	+1.23

9.1 Чем обусловлены пик 1 и пик 2 на рис. 2а? Поставьте галочку в подходящий квадратик в листе ответов. 5.0pt

9.2 Какое из утверждений окажется верным, если на первом участке (горизонтальная линия на рис. 1b) приложить потенциал -1.2 В вместо -0.5 В? Поставьте галочку в подходящий квадратик в листе ответов. 5.0pt

9.3 Рассчитайте скорость развертки по данным рис. 2а в мВ/с при 298 К. 8.0pt

Потенциал нижеприведенной ячейки равен 0.437 В.

$\text{Pt}, \text{H}_2(0.92 \text{ бар}) | \text{HCl}(1.50 \times 10^{-2} \text{ М}), \text{AgCl}(\text{насыщ.}) | \text{Ag}$

9.4 Рассчитайте стандартный электродный потенциал (В) пары $\text{AgCl}(\text{тв}) + e^- \rightarrow \text{Ag}(\text{тв}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ при 298 К. 16.0pt
Указание: Приведите все расчеты.

9.5 Какова основная цель шага 5? Поставьте галочку в подходящий квадратик в листе ответов. 5.0pt



9.6 **Запишите** в листах ответов сокращенные ионные уравнения реакций комплексообразования и обратного титрования на *шаге 7*. 6.0pt

9.7 **Рассчитайте** концентрацию Ni^{2+} в мг/л в производственных сточных водах. 25.0pt
Указание: Приведите все расчеты.

9.8 **Рассчитайте** минимальное значение pH, при котором может начаться выпадение Ni^{2+} из раствора, полученного на *шаге 5*, при пропускании через него H_2S до насыщения. Если вы не в состоянии ответить на вопрос **9.7**, примите концентрацию Ni^{2+} равной 20 мг/л. 30.0pt
Указание: Приведите все расчеты.



Количественное определение ионов тяжелых металлов

9.1 (5.0 pt)

- Пик 1: электрохимическое восстановление Ni / Пик 2: электрохимическое восстановление Cu
- Пик 1: электрохимическое восстановление Cu / Пик 2: электрохимическое восстановление Ni
- Пик 1: электрохимическое восстановление Ni / Пик 2: электрохимическое окисление Cu
- Пик 1: электрохимическое окисление Ni / Пик 2: электрохимическое окисление Cu
- Пик 1: электрохимическое окисление Cu / Пик 2: электрохимическое окисление Ni

9.2 (5.0 pt)

- выделение NO
- выделение NO₂
- выделение азота
- выделение кислорода
- выделение водорода

9.3 (8.0 pt)

Приведите расчеты:

Скорость развертки = мВ/с



9.4 (16.0 pt)

Приведите расчеты:

Стандартный электродный потенциал = В

9.5 (5.0 pt)

- Покрытие Pt проволоки пленкой смеси Ni и Cu
- Покрытие Pt проволоки пленкой Ni
- Переход Cu и Ni в раствор с Pt проволоки, покрытой Cu-Ni-смесью
- Переход Cu в раствор с Pt проволоки, покрытой Cu-Ni-смесью
- Переход Ni в раствор с Pt проволоки, покрытой Cu-Ni-смесью

9.6 (6.0 pt)

Комплексообразование:

Обратное титрование:



9.7 (25.0 pt)

Приведите расчеты:

Концентрация Ni^{2+} : мг/л:



9.8 (30.0 pt)

Приведите расчеты:

Минимальное значение pH: