

**46-ая Международная химическая
олимпиада**

25 июля 2014 года

Ханой, Вьетнам

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР



46th IChO
HANOI, VIETNAM 2014

| | |
|-----------------------|---------|
| Страна: | RUSSIA |
| Имя и фамилия: | |
| Код студента: | RUS_XX |
| Язык: | RUSSIAN |

Химия: Вкус жизни

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ

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

Удачи !



Химия: Вкус жизни

Физические постоянные, единицы измерения, формулы и уравнения

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

1 нанометр (нм) = 10^{-9} м

1 ангстрем (Å) = 10^{-10} м

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

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

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

Задача 1. Частица в ящике – приложение к полиенам

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

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

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

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

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

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

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

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

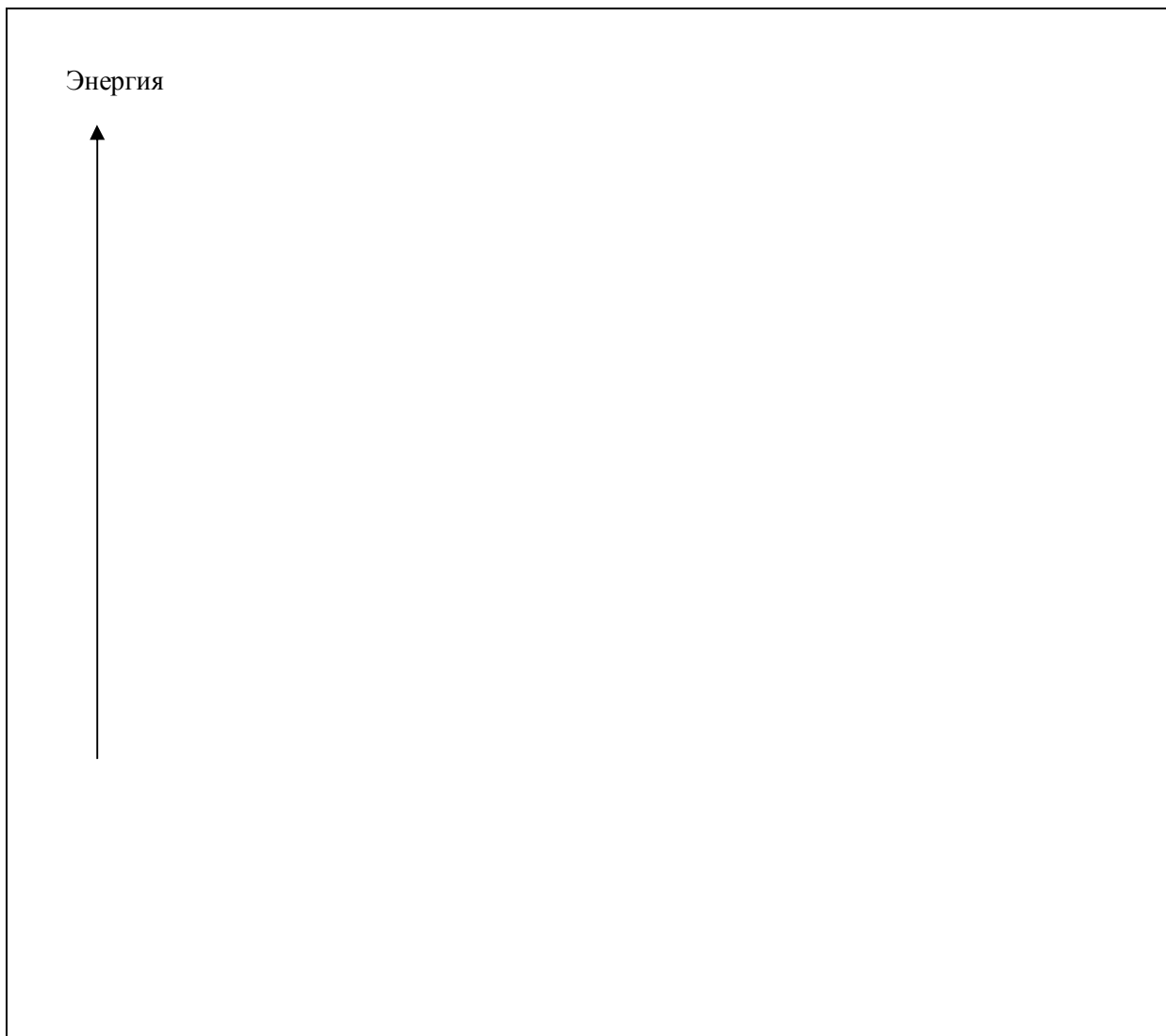
5. При решении задачи о частице в трехмерном прямоугольном ящике (его линейные размеры L_x , L_y и L_z) получается следующее уравнение для энергии уровней:

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

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

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

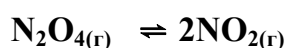
5.2 Уровни одинаковой энергии называют вырожденными. **Схематически изобразите** на диаграмме все уровни энергии частицы в кубическом ящике, квантовые числа которых независимо принимают значения 1 или 2. Обращайте внимание на возможное вырождение.



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

Задача 2. Цикл с диссоциирующим газом

Тетраоксид диазота образует равновесную смесь с диоксидом азота:



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

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

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

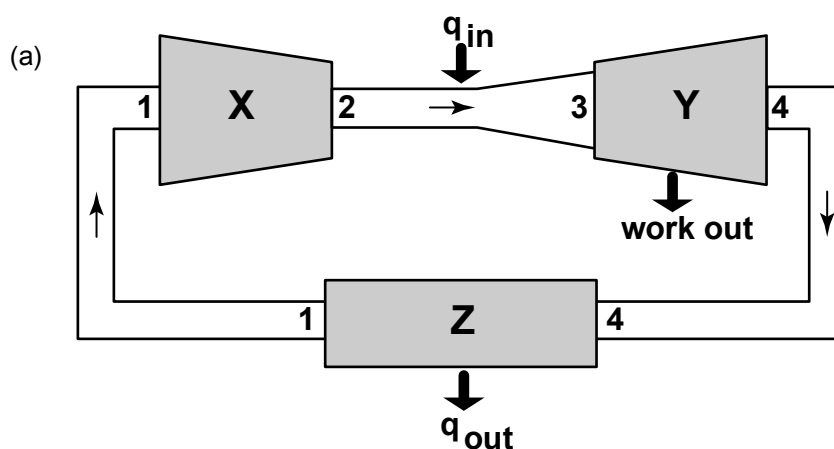
$\Delta G^\circ(298 \text{ K}) =$ _____

$\Delta H^\circ =$ _____

$\Delta S^\circ =$ _____

Для особо одаренных: если Вы не в состоянии рассчитать ΔH° , используйте значение $\Delta H^\circ = 30.0 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$ для дальнейших расчетов.

Способность N_2O_4 обратимо диссоциировать с образованием NO_2 позволяет использовать это вещество в генераторах энергии. Упрощенная схема такой установки приведена на рисунке (а). Сначала холодный N_2O_4 сжимают ($1 \rightarrow 2$) в компрессоре (X), а затем нагревают ($2 \rightarrow 3$). Часть N_2O_4 при этом диссоциирует до NO_2 . Горячая смесь расширяется ($3 \rightarrow 4$) через турбину (Y), что приводит к падению давления и температуры. Затем смесь дополнительно охлаждают ($4 \rightarrow 1$) в теплообменнике (Z), что приводит к образованию N_2O_4 . При этом давление снижается, и начинается следующий цикл. Мы принимаем, что все упомянутые процессы происходят обратимо.

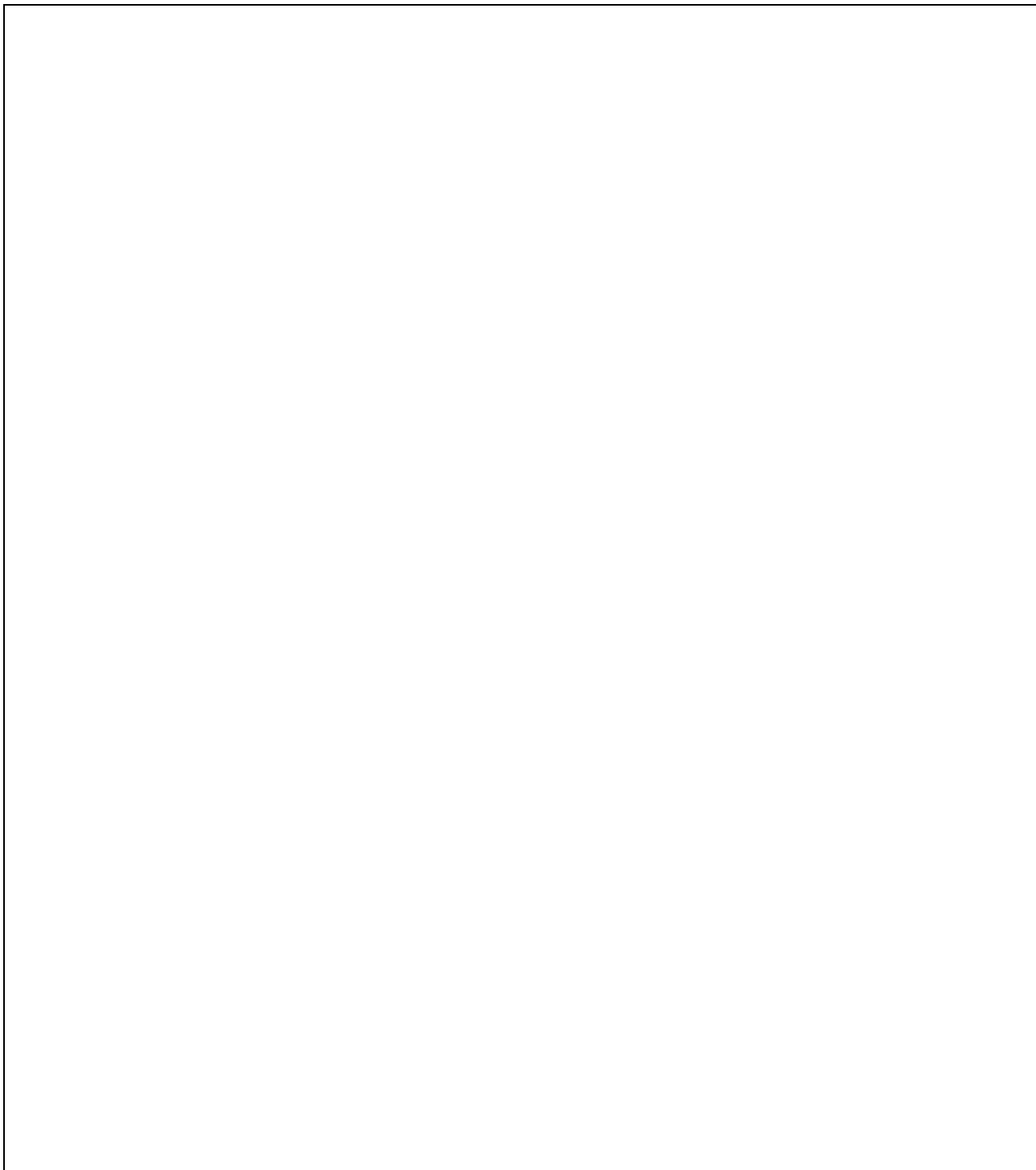


Для решения задачи сосредоточимся на этапе $3 \rightarrow 4$ и рассмотрим турбину, использующую в качестве рабочего тела 1 моль воздуха (который мы считаем идеальным газом, инертным и не диссоциирующим). При обратимом адиабатическом расширении в турбине **теплообмен отсутствует**.

2. **Приведите уравнение** для расчета работы, совершаемой системой $w(\text{воздух})$, при обратимом адиабатическом расширении 1 моля воздуха в течение стадии $3 \rightarrow 4$. Примите, что изохорная молярная теплоемкость воздуха $C_{v,m}(\text{воздух})$ постоянна и что температура меняется от T_3 до T_4 .

3. **Найдите** соотношение $w_{(\text{N}_2\text{O}_4)}/w_{(\text{воздух})}$, где $w_{(\text{N}_2\text{O}_4)}$ – работа, совершаемая газом в результате адиабатического расширения $3 \rightarrow 4$ в цикле, работающем с 1 молем N_2O_4 . Считайте, что T_3 и T_4 остаются такими же, как в пункте 2. Примите, что условия в точке 3 таковы: $T_3 = 440 \text{ K}$, $P_3 = 12.156 \text{ бар}$, а также

- (i) в точке 3 газовая смесь имеет равновесный состав;
- (ii) $C_{v,m}$ у этой газовой смеси и воздуха равны;
- (iii) при адиабатическом расширении в турбине состав газовой смеси не меняется



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

Задача 3. Соединения серебра в высоких степенях окисления

В большинстве веществ серебро находится в виде Ag(I). Вещества, содержащие серебро в высоких степенях окисления (от +2 до +5), легко восстанавливаются, и поэтому встречаются редко. Их можно синтезировать из производных Ag(I) электрохимически или с помощью сильных окислителей.

1. При окислении Ag^+ пероксодисульфатом ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) был получен черный порошок А состава AgO .

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

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

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

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

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

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

Координационное число атомов О =

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

Число атомов Ag^{I} =

Число атомов Ag^{III} =

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



Диамагнитный



Парамагнитный

1f. Вещество А можно получить при нагревании раствора, содержащего Ag^+ , с пероксодисульфат-ионом. **Запишите** уравнение протекающей реакции.

2. Для объяснения того, что **A** не является $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$, можно использовать термохимические циклы. Изменение энтальпии в некоторых процессах при 298 К представлено в таблицах.

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

Стандартные энтальпии образования веществ:

| Вещество | $\Delta_f H^\circ$ (кДж·моль ⁻¹) |
|---|--|
| $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ (тв) | -24.3 |
| $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ (тв) | -157.3 |

Энергия решетки U_{lat} связана с энтальпией диссоциации решетки на газообразные ионы ΔH_{lat} следующим образом: $\Delta H_{\text{lat}} = U_{\text{lat}} + nRT$, где n – число ионов в формульной единице.

2а. Рассчитайте U_{lat} при 298 К для $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ и $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$, считая, что они являются ионными соединениями.

Расчеты для $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$

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

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

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

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

Энергию решетки для ряда однотипных соединений можно оценить по следующей формуле:

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

где V_{m} – объем формульной единицы, а C – эмпирическая постоянная, зависящая от типа кристаллической решетки и заряда ионов.

Объемы формульных единиц некоторых оксидов, найденные из экспериментальных данных, представлены в таблице ниже.

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

2b. Рассчитайте U_{lat} для гипотетического вещества $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$. Примите, что $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ и $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ имеют одинаковый тип кристаллической решетки и что $V_{\text{m}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = V_{\text{m}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4) - V_{\text{m}}(\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_3)$.

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

$U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) =$ _____

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

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

$\Delta H_{\text{превращения}} =$ _____

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

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

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

Для **В**:

Для **С**:

4. Комплексообразование облегчает получение серебра в высоких степенях окисления. Ниже описаны процедуры получения и анализа комплекса **Z**.

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

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

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

4а. Установите эмпирическую формулу **Z** и **вычислите** выход реакции (в %).

4б. Соединения Ag (IV) и Ag (V) крайне неустойчивы и образование их комплексов с органическими лигандами можно не рассматривать. Для определения степени окисления серебра в **Z** можно использовать эффективный магнитный момент μ_{eff} , значение которого составляет 1.78 магнетона Бора. Используя формулу для эффективного магнитного момента, **определите** число неспаренных электронов в **Z**. Приведите формулу комплекса **Z** с указанием внешней и внутренней координационных сфер. Учтите, что **Z** является моноядерным комплексом и содержит только один атом Ag и лиганды только одного типа во внутренней координационной сфере.

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

Реакция получения **Z**:

Разложение **Z** с использованием NH_3 :

Реакция получения **D**:

Реакция получения **E**:

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

Задача 4. Соль Цейзе

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

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

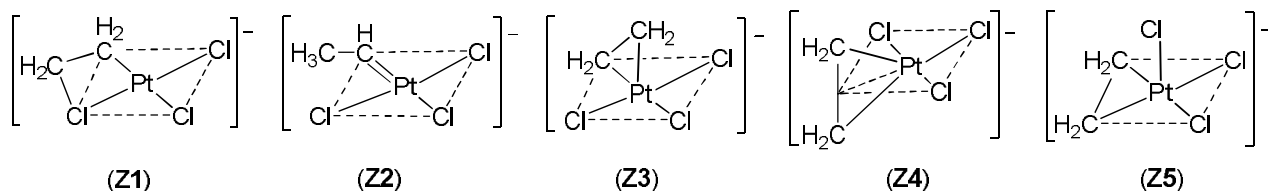
1b. В масс-спектре аниона $[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]^-$ присутствует группа пиков с массовыми числами 325-337 и различными интенсивностями.

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

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



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

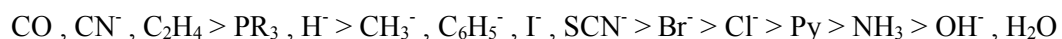


В структурах **Z1**, **Z2** и **Z5** оба атома углерода лежат в плоскости квадрата, обозначенного пунктиром. (Считайте, что все структуры конформационно устойчивы и лиганды в них не могут меняться местами).

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

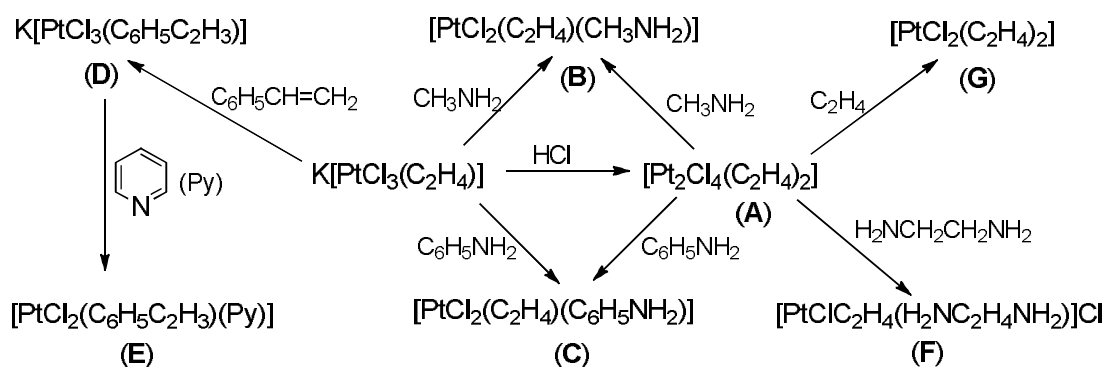
| Структура | Число структурно неэквивалентных атомов водорода | Число структурно неэквивалентных атомов углерода |
|-----------|--|--|
| Z1 | | |
| Z2 | | |
| Z3 | | |
| Z4 | | |
| Z5 | | |

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



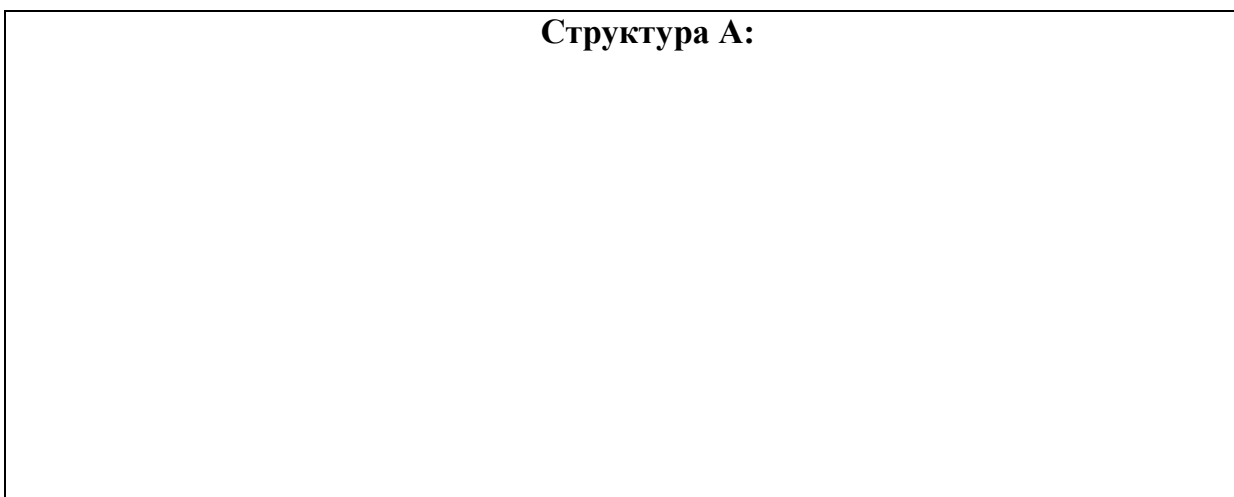
Чем левее в данном ряду расположен лиганд, тем более сильным *транс*-влиянием он обладает.

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



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

Структура А:



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

| | | |
|----------|----------|----------|
| B | C | D |
| E | F | G |

3с. Укажите, какой(ие) фактор(ы) способствует образованию **D** и **F**. Выберите для каждого вещества один или несколько вариантов.

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

| | | |
|-----------|----------|----------|
| Вещество | D | F |
| Фактор(ы) | | |

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

Задача 5. Кислотно-основное равновесие в воде

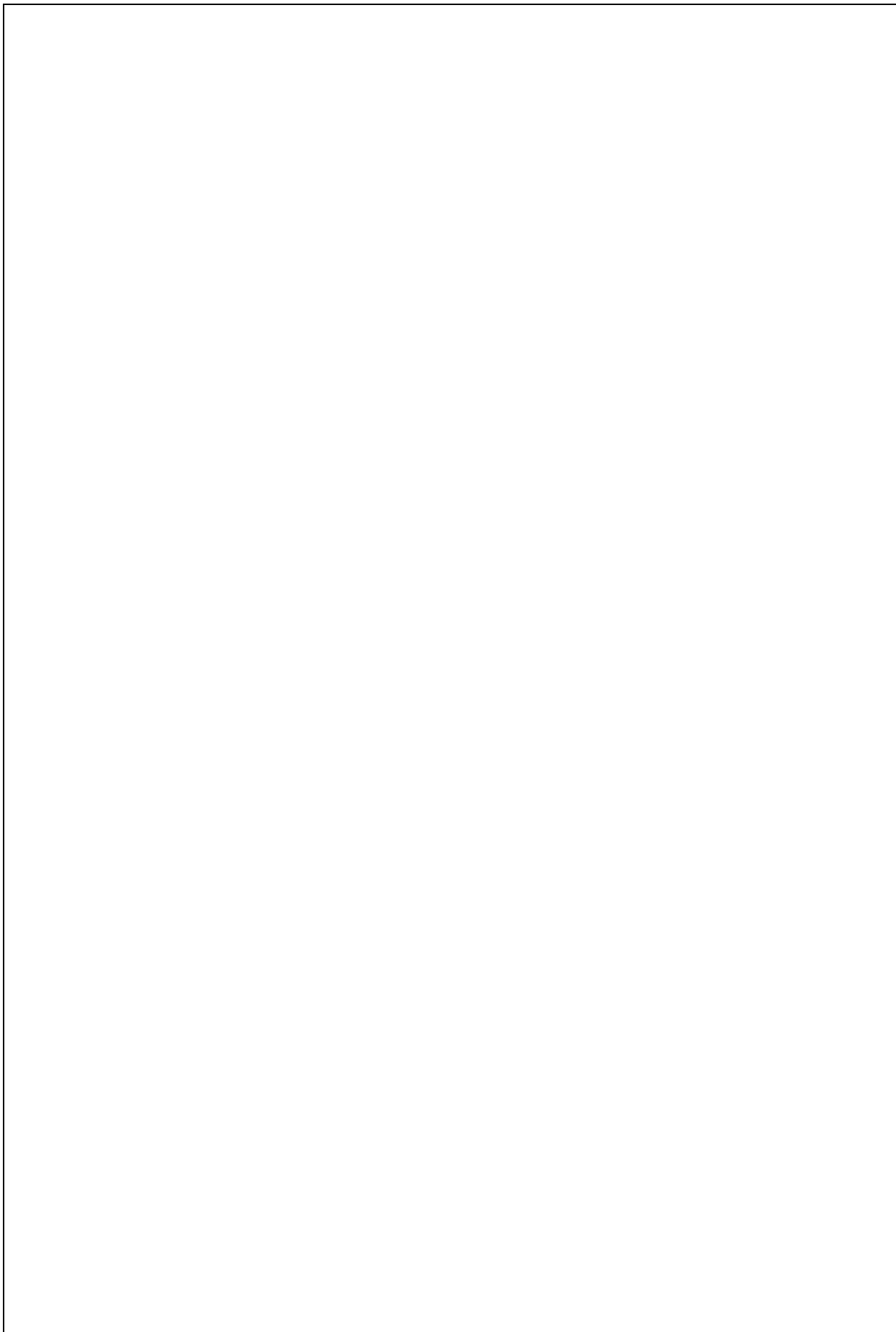
В растворе **X** содержатся две слабые одноосновные кислоты: HA (константа диссоциации $K_{HA} = 1.74 \times 10^{-7}$) и HB (константа диссоциации $K_{HB} = 1.34 \times 10^{-7}$). Величина pH в растворе **X** равна 3.75.

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

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

При решении, если необходимо, используйте обоснованные приближения.

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

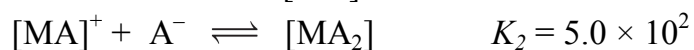


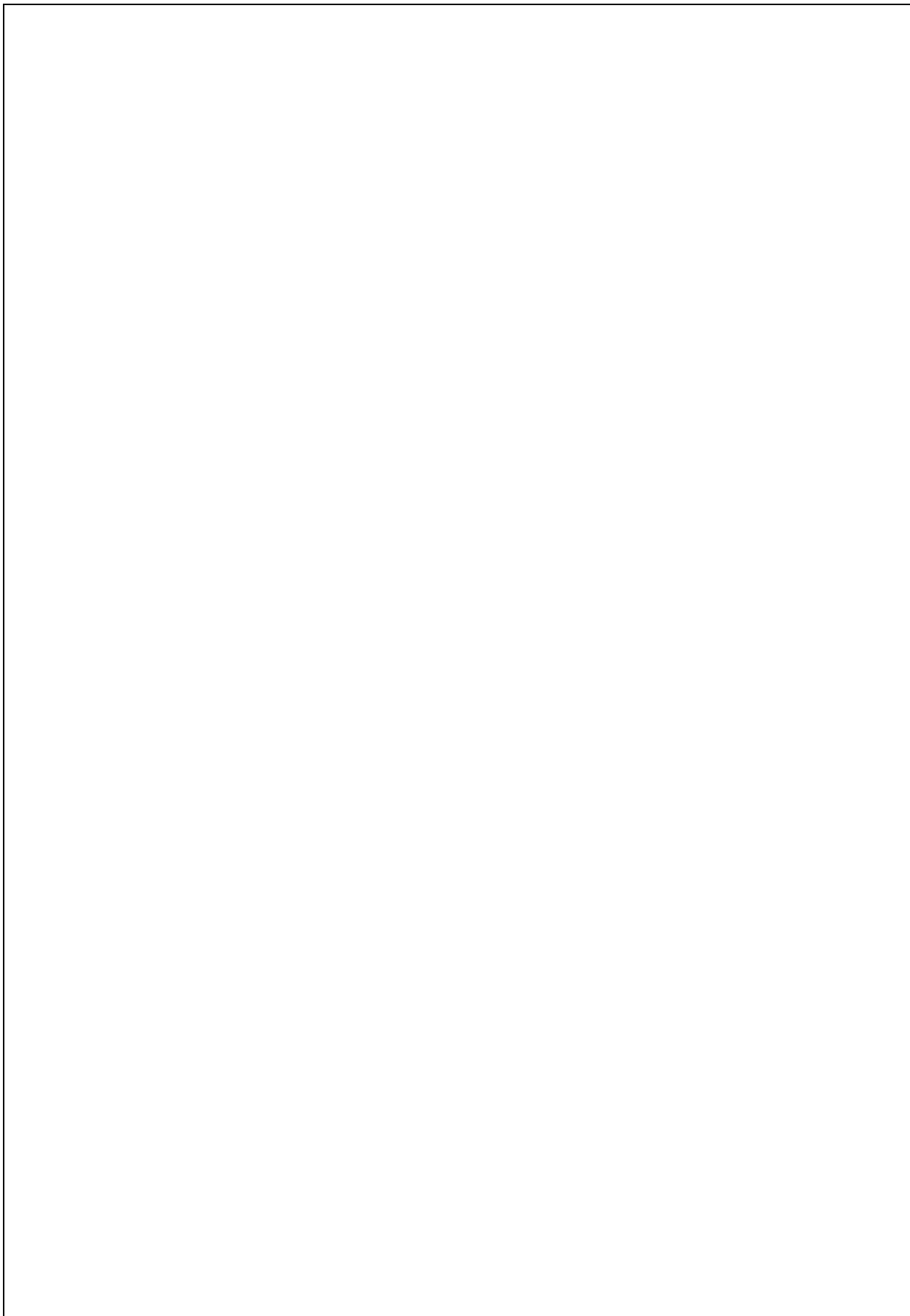
2. **Рассчитайте** pH раствора Y, содержащего 6.00×10^{-2} М NaA и 4.00×10^{-2} М NaB.

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

4. К раствору **Y** добавили буфер и получили раствор **Z** с pH 10.0. При расчетах считайте, что объем раствора **Z** равен объему исходного раствора **Y**.

Рассчитайте растворимость (в моль·л⁻¹) гидроксида M(OH)₂ в растворе **Z** с учетом того, что анионы A⁻ и B⁻ образуют комплексы с катионом M²⁺:

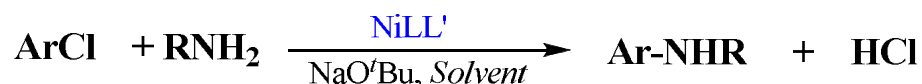




| | | | | | | | | | |
|------------------------------------|--------------------|--|-----------------|----|----|----|----|----|--------------|
| Задача 6 7 баллов | Код: | | Задание | 6a | 6b | 6c | 6d | 6e | Всего |
| | Проверяющий | | Максимум | 6 | 8 | 4 | 12 | 2 | 32 |
| | | | Очки | | | | | | |

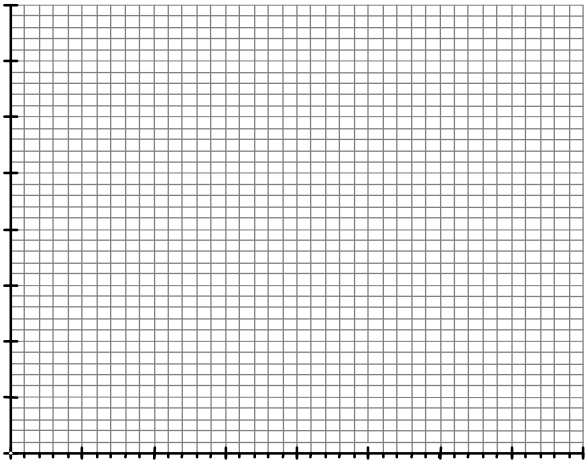
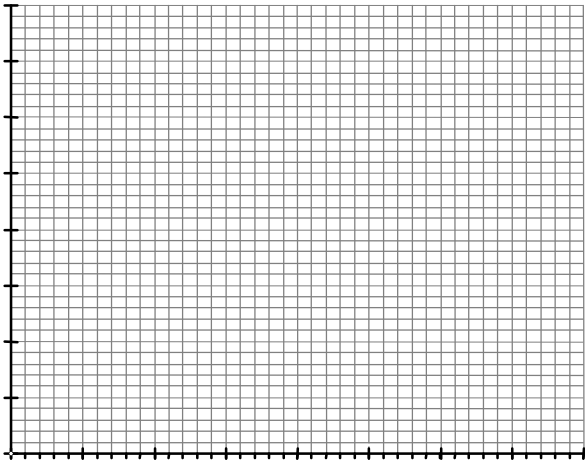
Задача 6. Химическая кинетика

Аминирование арилгалогенидов, катализируемое соединениями переходных металлов, – это один из самых эффективных методов синтеза ариламинов. Суммарное уравнение реакции аминирования, катализируемого комплексом никеля в щелочной среде, имеет вид:

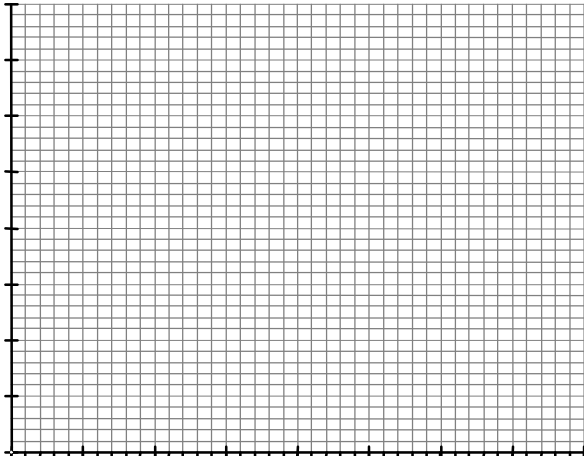


где NiLL' – катализатор, Solvent - растворитель. Реакция идет в несколько элементарных стадий, в которые могут быть вовлечены реагенты, катализатор и растворитель.

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

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

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



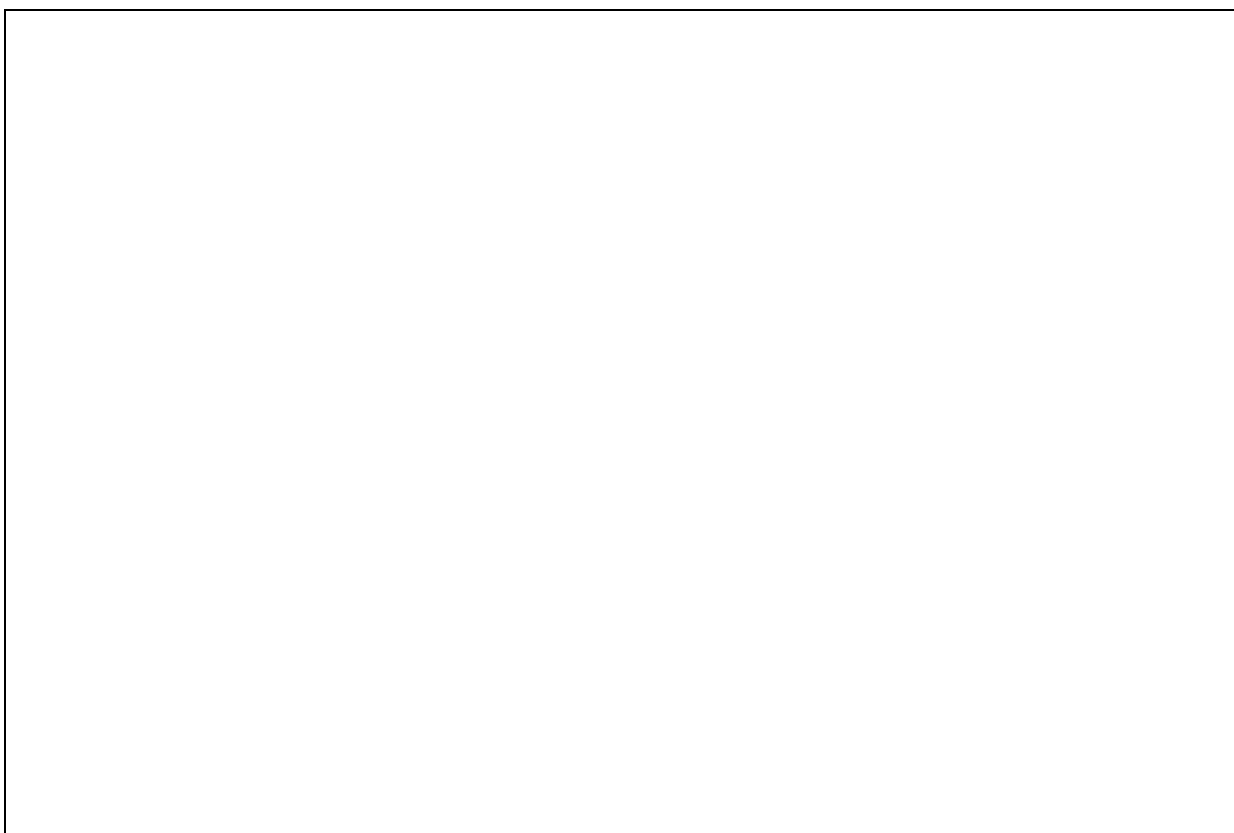
Определите порядок реакции по каждому из указанных в таблицах веществ, считая их целыми числами.

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

6b. Механизм реакции был исследован методами ЯМР и калориметрии. Выяснилось, что NiL(Ar)Cl, может быть выделен при комнатной температуре. Две первые стадии общего механизма – отщепление лиганда от NiLL' (1) и окислительное присоединение (2) арилхлорида к NiL:

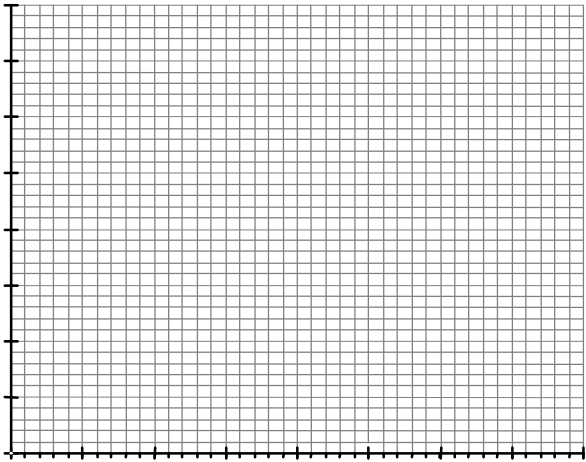


Используя квазистационарное приближение, **выведите** выражение для скорости образования $\text{NiL}(\text{Ar})\text{Cl}$.

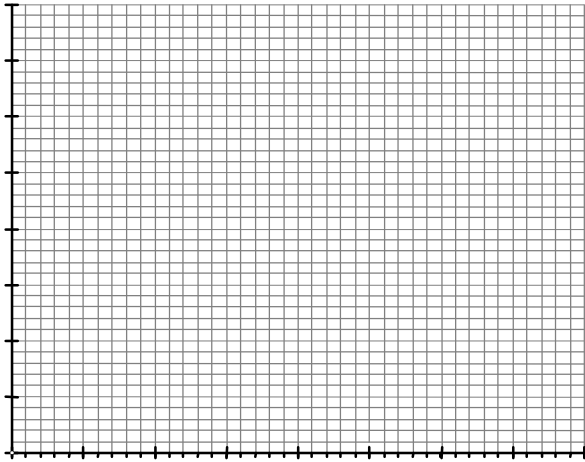


Последующие стадии реакции протекают с участием амина (RNH_2) и ${}^t\text{BuONa}$. Чтобы определить порядок по этим веществам, была исследована зависимость начальной скорости реакции от концентраций этих веществ при большом избытке остальных веществ. Результаты приведены в таблицах.

| $[\text{NaO}^t\text{Bu}]$, (M) | Начальная скорость (M s^{-1}) |
|------------------------------------|---|
| 0.2 | 4.16×10^{-5} |
| 0.6 | 4.12×10^{-5} |
| 0.9 | 4.24×10^{-5} |
| 1.2 | 4.20×10^{-5} |



| $[\text{RNH}_2]$ (M) | Начальная скорость (M s^{-1}) |
|-------------------------|---|
| 0.3 | 4.12×10^{-5} |
| 0.6 | 4.26×10^{-5} |
| 0.9 | 4.21×10^{-5} |
| 1.2 | 4.23×10^{-5} |



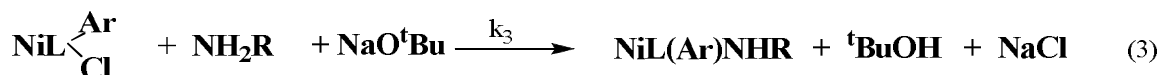
6с. Определите порядки реакции по этим веществам, считая их целыми числами. (Используйте график, если хотите)

- Порядок по NaO^tBu =

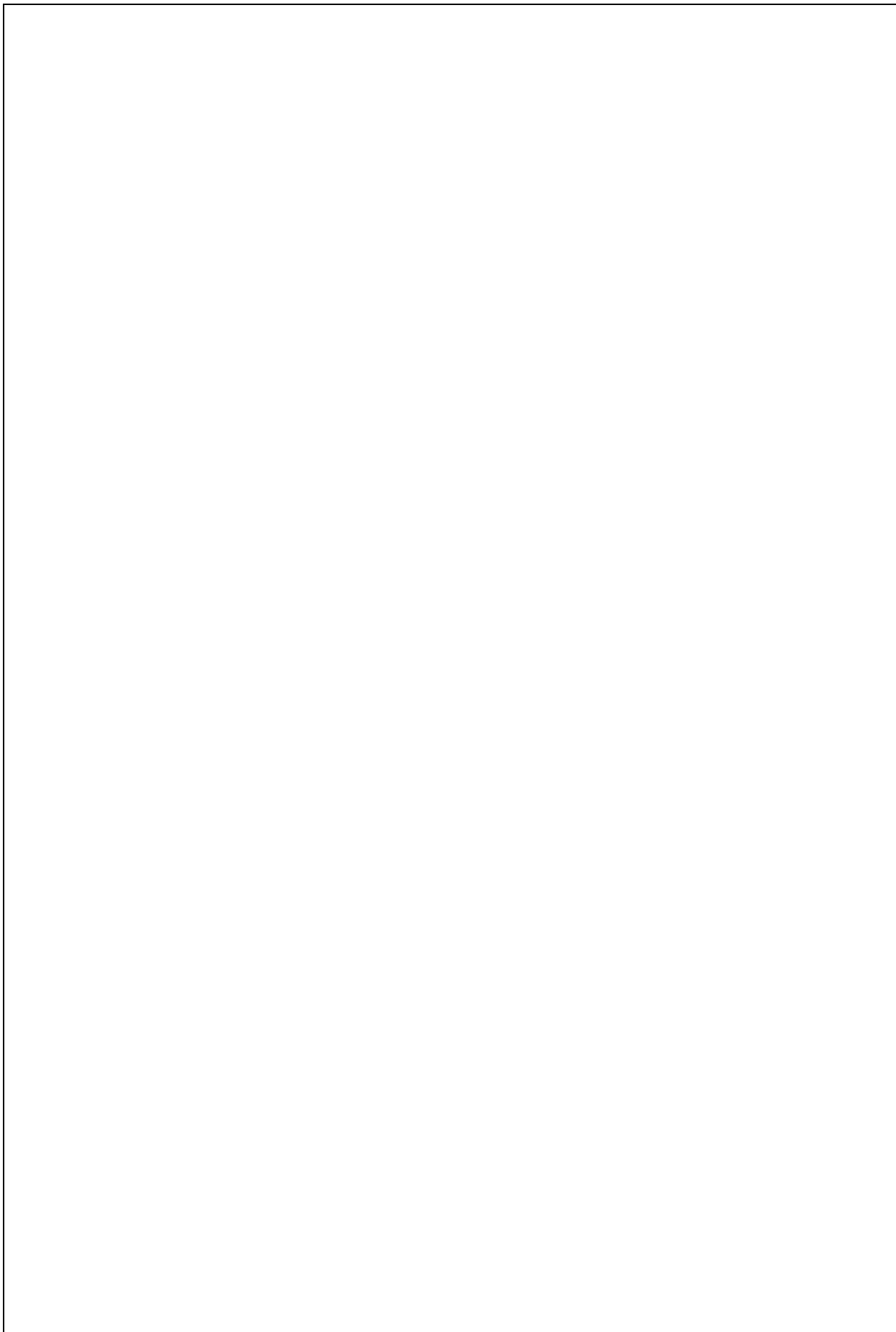
- Порядок по RNH_2 =

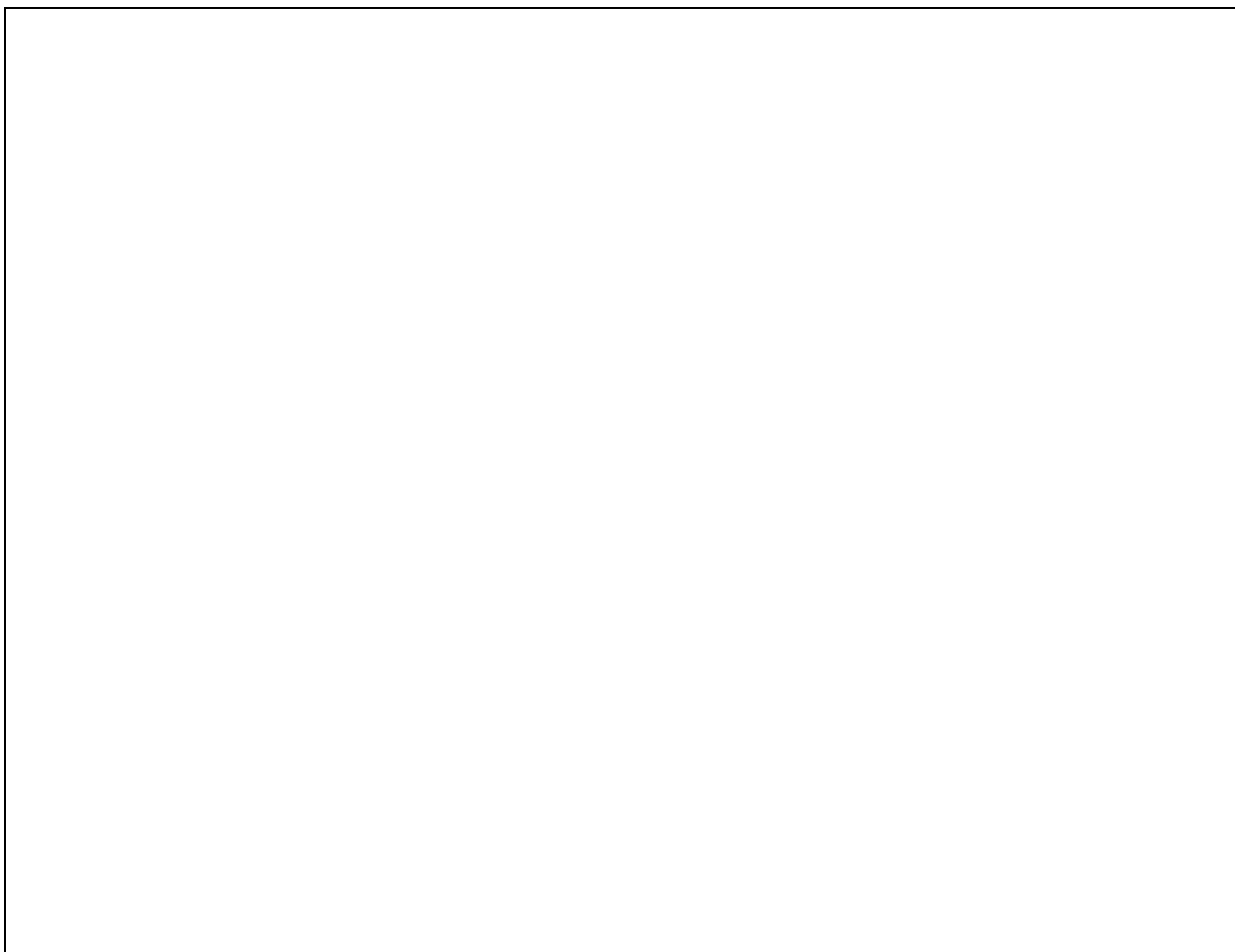
В каталитическом цикле катализатор может превращаться в несколько разных веществ. Одна из стадий цикла будет лимитирующей.

Для рассматриваемой реакции предложен следующий цикл:



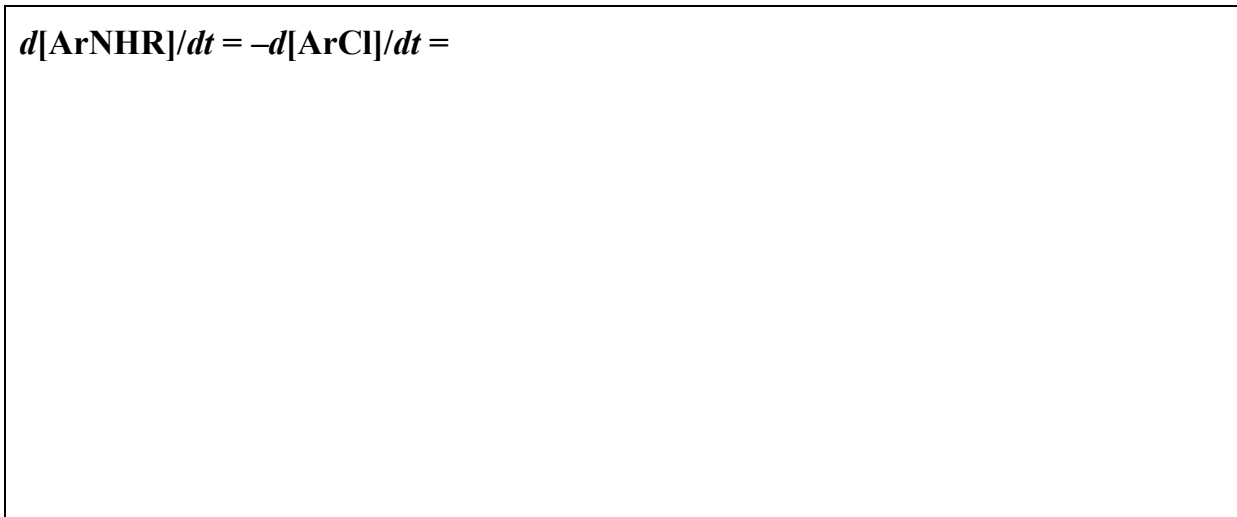
6d. Используя квазистационарное приближение и уравнение материального баланса, выразите скорость образования продукта $d[\text{ArNHR}]/dt$ для предложенного механизма через начальную концентрацию катализатора $[\text{NiLL}']_0$ и концентрации остальных веществ $[\text{ArCl}]$, $[\text{NH}_2\text{R}]$,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





6e. Упростите выражение, полученное в пункте **6d**, считая, что k_1 очень мала.

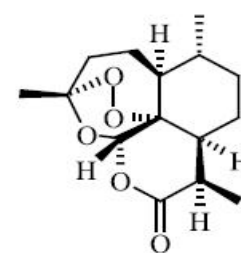
$$d[\text{ArNHR}]/dt = -d[\text{ArCl}]/dt =$$



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

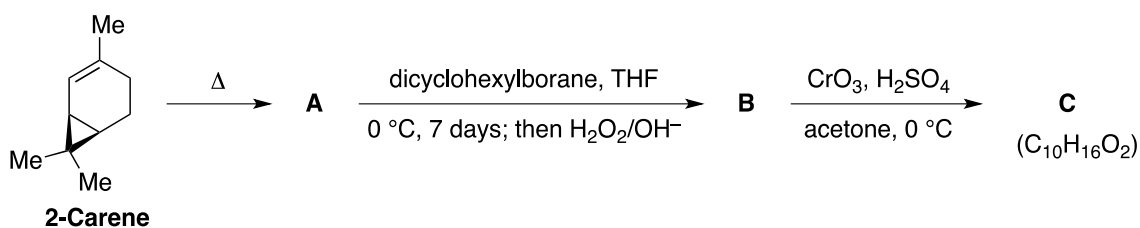
Задача 7. Синтез артемизинина

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



(+)-Artemisinin

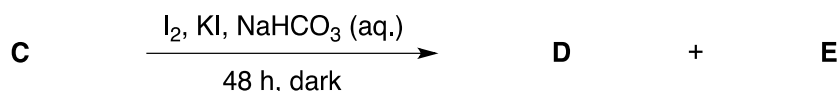
В начале в результате пиролиза (+)-2-карена (2-carene) разрушается трехчленный цикл. Одним из продуктов является (1*R*)-(+)-*транс*-изолимонен **A** (C₁₀H₁₆), который подвергают региоселективному гидроборированию с использованием дициклогексилборана. При этом с выходом 82 % образуется спирт **B** в виде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



7а. **Приведите** структуры соединений **A-C** (со стереохимией).

| A | B | C |
|---|---|---|
| | | |

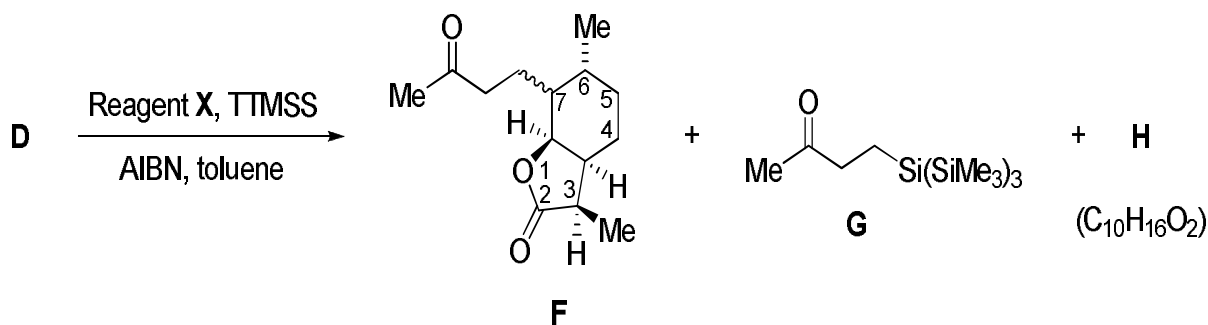
Далее кислоту **C** подвергли иодолактонизации с использованием KI, I₂ в водном растворе NaHCO₃ с образованием диастереомерных иодолактонов **D** и **E** (которые различаются стереохимией только при C₃, нумерацию атомов смотри ниже) с выходом 70%.



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

| D | E |
|---|---|
| | |

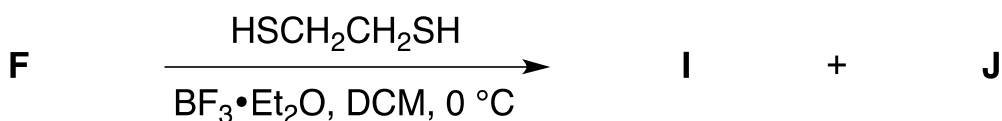
На следующей стадии иодолактон **D** вступает в межмолекулярную радикальную реакцию с кетоном **X**, промотируемую трис(триметилсилил)силаном (TTMSS), с использованием азобисизобутиронитрила (AIBN) в качестве инициатора, в кипящем толуоле. Эта реакция с выходом 72% приводит к лактону **F** в виде смеси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



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

| X | H |
|----------|----------|
| | |

Кето-группа соединения **F** реагирует с этандитиолом в присутствии $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ в дихлорметане (DCM) при 0°C с образованием двух диастереомерных веществ **I** и **J**, содержащих как тиокетальный, так и лактонный фрагменты, с практически количественным выходом (98%). Введение тиокетального фрагмента облегчает выделение основного изомера **J**, в котором заместитель, содержащий тиокетальный фрагмент, находится в *транс*-положении по отношению к метильной группе при атоме C_6 .

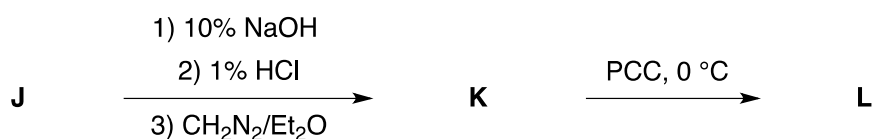


7d. Приведите структуры соединений **I** и **J** (со стереохимией).

| I | J |
|----------|----------|
| | |

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

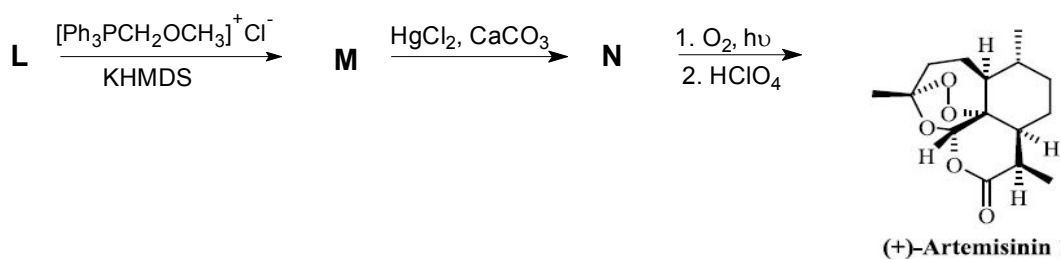
ЯМР-исследования соединения **L** показали, что два протона, расположенные по соседству с новообразованной карбонильной группой, находятся в *цис*-конфигурации по отношению друг к другу, что дополнительно подтверждает структуру **L**.



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

| K | L |
|---|---|
| | |

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



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

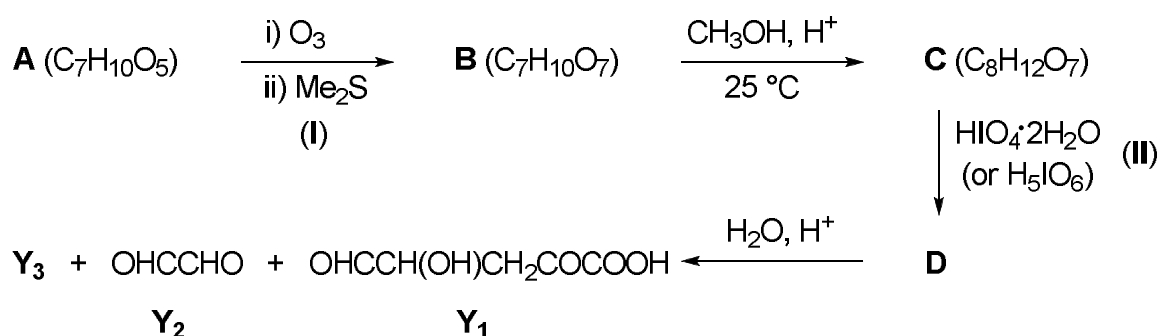
| M | N |
|----------|----------|
| | |

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

Задача 8. Анис звездчатый

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

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



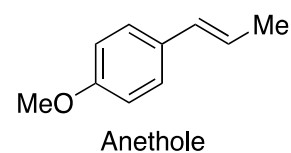
(I): эта последовательность реакций приводит к разрыву связи C=C, при этом к каждому из атомов углерода расщепляемой двойной связи присоединяется атом кислорода.

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

8а. Расшифруйте последовательность превращений и **нарисуйте** структуры соединений **Y₁**, **Y₂**, **Y₃** и **A**, **B**, **C**, **D**, если **A** содержит только 1 протон у двойной связи.

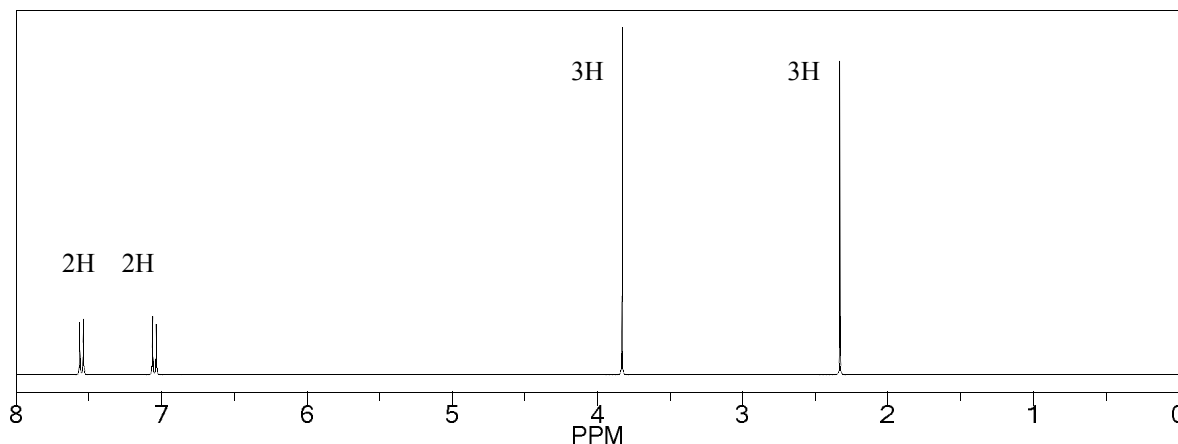
| | | |
|----------------------|----------------------|----------------------|
| Y₁ | Y₂ | Y₃ |
| A | | B |
| C | | D |

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



Взаимодействие анетола с нитритом натрия в уксусной кислоте приводит к образованию твердого кристаллического продукта **E** (C₁₀H₁₀N₂O₃). ИК-спектр

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

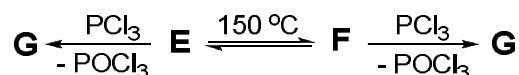


8b. Какие выводы о различии в структуре соединения **Е** и анетола можно сделать на основании ^1H -ЯМР спектра?

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

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

Нагревание **Е** при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение нескольких часов приводит к частичной изомеризации в **Ф**. Выдерживание **Ф** в этих же условиях приводит к образованию равновесной смеси такого же состава, как и из **Е**. Нагревание как **Е**, так и **Ф** с трихлоридом фосфора приводит к удалению из этих соединений одного атома кислорода и образованию вещества **Г**. Соединения **Е** и **Ф** имеют одинаковый набор функциональных групп.



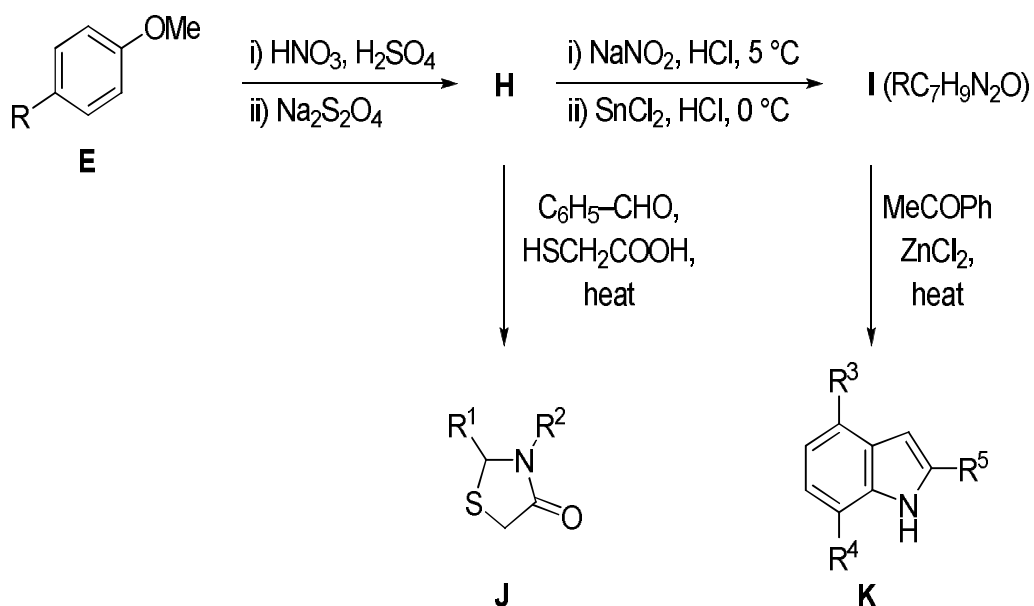
Химические сдвиги метильных протонов **E**, **F** и **G** приведены в таблице:

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

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

| E | F | G |
|----------|----------|----------|
| | | |

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



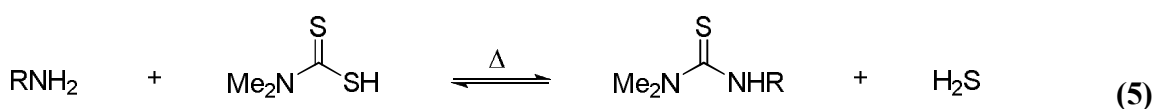
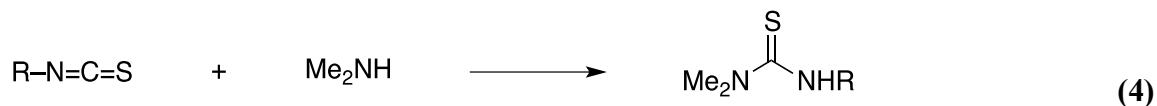
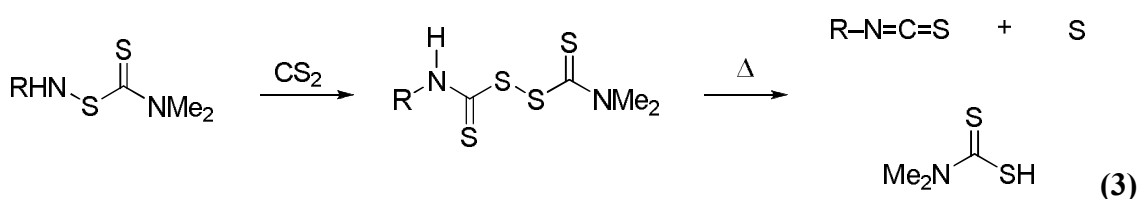
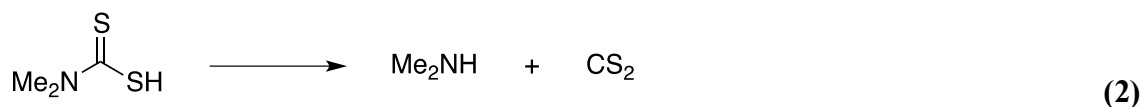
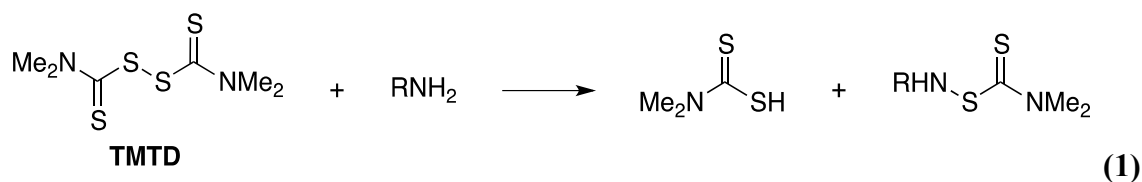
8d. Приведите структуры соединений **H**, **I**, **J** и **K**.

| | |
|----------|----------|
| H | I |
| J | K |

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

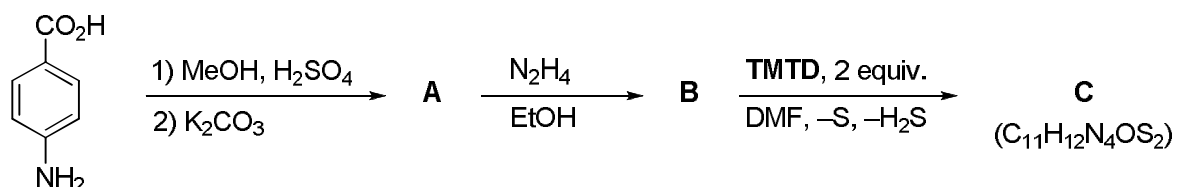
Задача 9. Получение гетероциклов

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

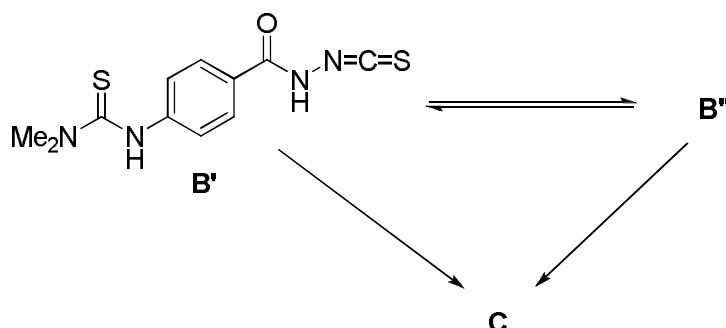


Аналогичные реакции наблюдаются при взаимодействии бензоилгидразидов, содержащих нуклеофильную NH_2 -группу, и **TMTD**.

Ниже на схеме представлена реакция тиокарбамоилирования ароилгидразина при помощи **TMTD** с образованием соединения **C**, содержащего гетероциклический фрагмент, происходящий из *n*-аминобензойной кислоты.



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

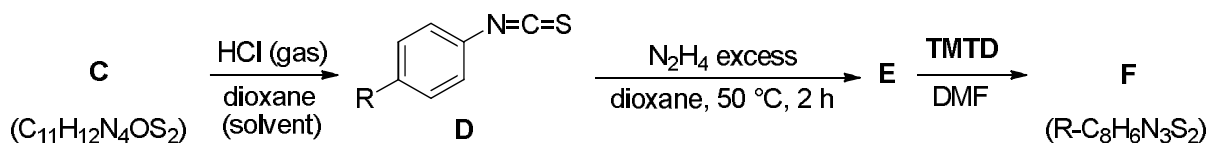


9а. Изобразите структуры **A**, **B** и **C**.

| A | B | C |
|---|---|---|
| | | |

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

Соединение **C** далее подверглось превращению в **F** по следующей схеме:



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

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

| E | F |
|----------|----------|
| | |

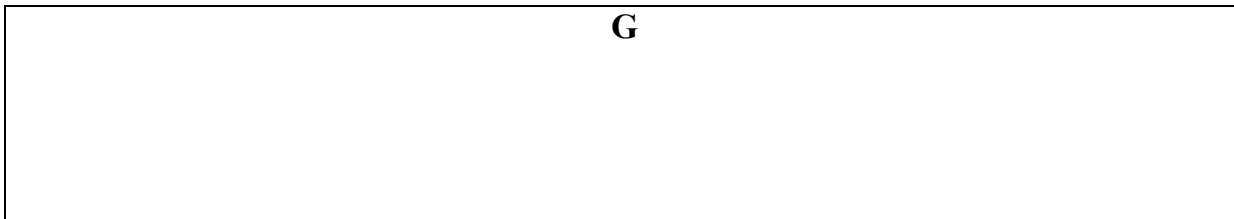
E образуется только при медленном прибавлении **D** к избытку гидразина в диоксане. Если же N₂H₄ прибавляли к раствору **D** в диоксане, наблюдалось образование, главным образом, побочного продукта **D'** (R₂C₁₄H₁₂N₄S₂).

9d. **Изобразите** структуру **D'**.

| |
|--|
| |
|--|

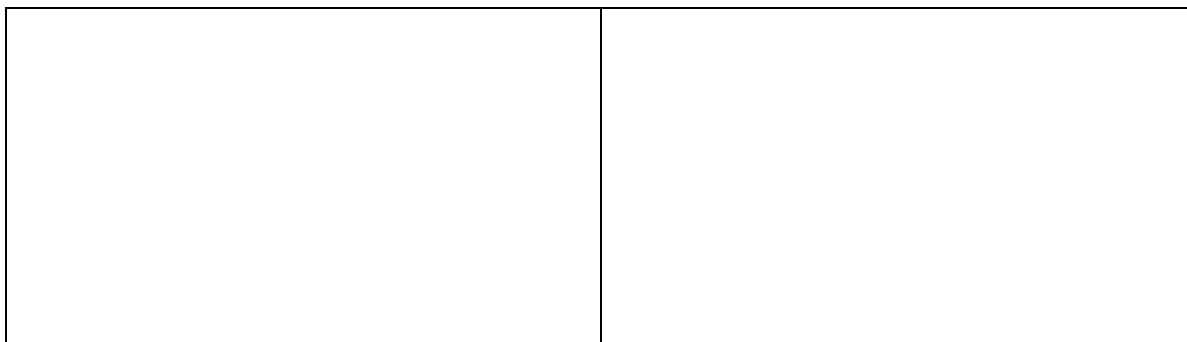
Осторожное нагревание **D** с этаноламином (HOCH₂CH₂NH₂) в диоксане в течение 2 ч приводит к продукту **G** (R-C₉H₁₁N₂OS).

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

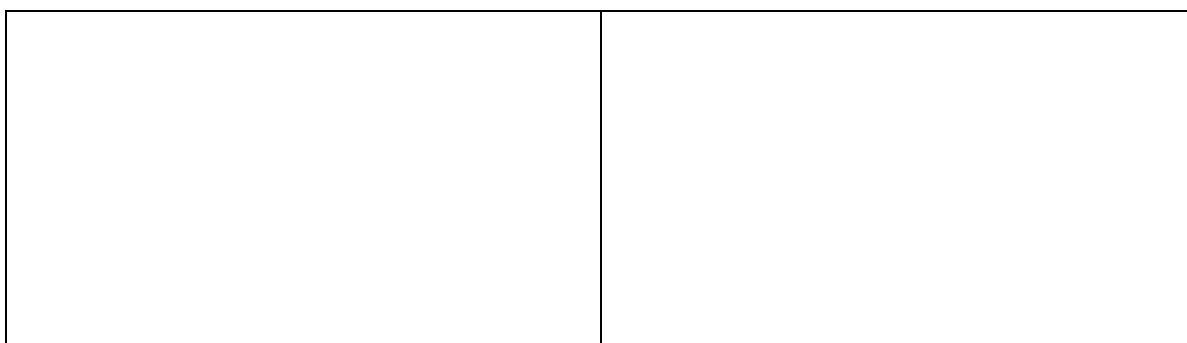


9f. Нагревание **G** в присутствии *n*-толуолсульфоновой кислоты в качестве катализатора может приводить к образованию различных пятичленных гетероциклических продуктов.

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



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



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

| | |
|--|--|
| | |
|--|--|

Таблица периодической системы элементов

| | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| | 1 | | | | | | | | | | | | | | | | 18 | |
| 1 | 1 H 1.008 | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He 4.003 |
| 2 | 3 Li 6.941 | 4 Be 9.012 | Переходные элементы | | | | | | | | | | 5 B 10.81 | 6 C 12.01 | 7 N 14.01 | 8 O 16.00 | 9 F 19.00 | 10 Ne 20.18 |
| 3 | 11 Na 22.99 | 12 Mg 24.31 | | | | | | | | | | | 13 Al 26.98 | 14 Si 28.09 | 15 P 30.98 | 16 S 32.07 | 17 Cl 35.45 | 18 Ar 39.95 |
| 4 | 19 K 39.10 | 20 Ca 40.08 | 21 Sc 44.96 | 22 Ti 47.87 | 23 V 50.94 | 24 Cr 52.00 | 25 Mn 54.94 | 26 Fe 55.85 | 27 Co 58.93 | 28 Ni 58.69 | 29 Cu 63.55 | 30 Zn 65.41 | 31 Ga 69.72 | 32 Ge 72.61 | 33 As 74.92 | 34 Se 78.96 | 35 Br 79.90 | 36 Kr 83.80 |
| 5 | 37 Rb 85.47 | 38 Sr 87.62 | 39 Y 88.91 | 40 Zr 91.22 | 41 Nb 92.91 | 42 Mo 95.94 | 43 Tc (97.9) | 44 Ru 101.1 | 45 Rh 102.9 | 46 Pd 106.4 | 47 Ag 107.9 | 48 Cd 112.4 | 49 In 114.8 | 50 Sn 118.7 | 51 Sb 121.8 | 52 Te 127.6 | 53 I 126.9 | 54 Xe 131.3 |
| 6 | 55 Cs 132.9 | 56 Ba 137.3 | 57 La 138.9 | 72 Hf 178.5 | 73 Ta 180.9 | 74 W 183.8 | 75 Re 186.2 | 76 Os 190.2 | 77 Ir 192.2 | 78 Pt 195.1 | 79 Au 197.0 | 80 Hg 200.6 | 81 Tl 204.4 | 82 Pb 207.2 | 83 Bi 209.0 | 84 Po (209.0) | 85 At (210.0) | 86 Rn (222.0) |
| 7 | 87 Fr (223.0) | 88 Ra (226.0) | 89 Ac (227.0) | 104 Rf (261.1) | 105 Db (262.1) | 106 Sg (263.1) | 107 Bh (262.1) | 108 Hs (265) | 109 Mt (266) | 110 Ds (271) | 111 Rg (272) | 112 Cn (285) | 113 Uut (284) | 114 Fl (289) | 115 Uup (288) | 116 Lv (292) | 117 Uus (294) | 118 Uuo (294) |

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|-----------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|
| 6 | Лантаниды | 58 Ce 140.1 | 59 Pr 140.9 | 60 Nd 144.2 | 61 Pm (144.9) | 62 Sm 150.4 | 63 Eu 152.0 | 64 Gd 157.3 | 65 Tb 158.9 | 66 Dy 162.5 | 67 Ho 164.9 | 68 Er 167.3 | 69 Tm 168.9 | 70 Yb 173.0 | 71 Lu 174.0 |
| 7 | Актиниды | 90 Th 232.0 | 91 Pa 231.0 | 92 U 238.0 | 93 Np (237.1) | 94 Pu (244.1) | 95 Am (243.1) | 96 Cm (247.1) | 97 Bk (247.1) | 98 Cf (251.1) | 99 Es (252.1) | 100 Fm (257.1) | 101 Md (258.1) | 102 No (259.1) | 103 Lr (260.1) |