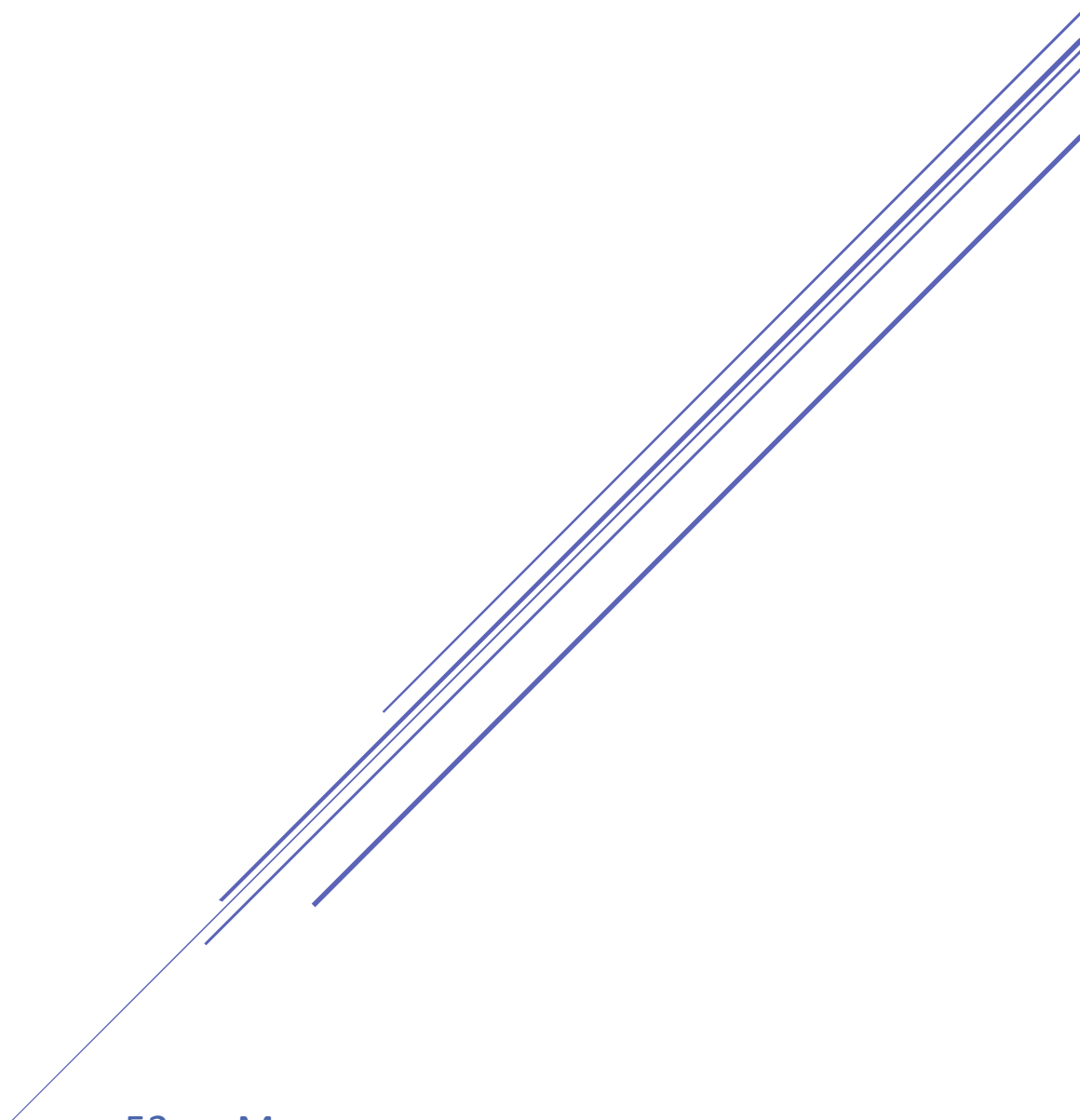


ПОДГОТОВИТЕЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ



52-ая Международная химическая олимпиада
Стамбул, Турция

Подготовительные задания



52nd IChO 2020

International Chemistry Olympiad

Istanbul, Turkey

ХИМИЯ ДЛЯ ЛУЧШЕГО ЗАВТРА

Перевод четвертого издания (08.07.2020)

Перевод на русский язык:

Радченко А. В.

Смоленская А. Ю.

Сысоенков М. Р.

Фомич М. А.



Предисловие

Мы очень рады представить Подготовительные задания к 52-ой Международной химической олимпиаде, которая пройдет в 2020 году в Стамбуле, Турция. Мы составили эти задания с намерением помочь в тренировке и подготовке участников. Содержание заданий было тщательно выбрано с целью осветить широкий спектр сложных вопросов, которые можно встретить как в современной, так и в классической химии. Задачи могут быть решены путем применения фундаментальных принципов химии, изучаемых в средней школе. Предложено также шесть тем повышенной сложности в теоретической части и три темы в практической. Эти темы четко обозначены как “Вопросы повышенной сложности” и их применение показано в заданиях. Мы ожидаем, что участники будут знакомы с этими сложными вопросами.

Данный буклет состоит из 25 теоретических и 8 практических заданий. Решения были высланы главному ментору каждой страны по e-mail до 10 февраля 2020 года и опубликованы до 1 июня 2020 года на сайте IChO 2020. Мы принимаем любые комментарии, предложения, исправления или вопросы о заданиях по адресу icho2020@tubitak.gov.tr.

Международная химическая олимпиада предоставляет отличную возможность вдохновить молодое поколение на построение карьеры в фундаментальной науке и положительно повлиять на отношение общественности к науке, в частности химии. Мы надеемся, что вам понравится решать эти задачи, и мы ожидаем вас увидеть в июле в Стамбуле, Турция.

Благодарности

Я хочу выразить свою глубокую благодарность всем авторам за приложенные усилия и вклад в Подготовительные задачи, а также членам Международного комитета олимпиады — за ценные комментарии и предложения. Мы также очень благодарны Совету научных и технологических исследований Турции (TUBITAK) в сотрудничестве с научным факультетом Стамбульского технического университета (ITU) за помощь во всех организационных вопросах перед и во время IChO 2020.

От лица Научного комитета,
Доктор Arif DAŞTAN

Содержание

Авторы.....	4
Физические константы и уравнения.....	5
Периодическая таблица элементов.....	7
Химические сдвиги в ^1H ЯМР.....	8
Типичные константы спин-спинового взаимодействия.....	8
Химические сдвиги в ^{13}C ЯМР.....	9
Таблица частот поглощения в ИК-области.....	9
Вопросы повышенной сложности.....	11
Часть I: Теоретические задания.....	13
Задача 1. Шалфей, растущий в Турции: выделение и полный синтез абиетановых дитерпеноидов.....	14
Задача 2. Стамбулины и подобные им сесквитерпеновые природные соединения.....	19
Задача 3. Çay, Cha, Chai, Te, Tea, Tee, Thé, Thee — и запах чая с бергамотом.....	23
Задача 4. Ранние русские химики-органики и правило Марковникова.....	25
Задача 5. Гомологизация по Арндту — Эйстерту.....	29
Задача 6. Атовакуон.....	32
Задача 7. Что такое (\pm)-трицентрин А?.....	36
Задача 8. Стереизомеры 1,2,3-трифенилпропандиола-1,3.....	40
Задача 9. ЯМР, симметрия и структурный анализ.....	41
Задача 10. Правила Вудворда — Хоффмана и перициклические реакции.....	44
Задача 11. Бензопорфирин.....	48
Задача 12. От голубого к зеленому, бирюза.....	52
Задача 13. Оксиды со структурой шпинели.....	58
Задача 14. Комплексы платины как противоопухолевые препараты.....	61
Задача 15. Соединения натрия из соли.....	65
Задача 16. Термальные источники Турции и химия серы.....	68
Задача 17. Электрохимические методы определения рутина.....	72
Задача 18. Задача о частице в ящике: модель свободного электрона.....	76
Задача 19. Модели гармонического осциллятора и жесткого ротатора.....	78
Задача 20. Путешествие к разным планетам, похожим на Землю.....	80
Задача 21. Математические модели константы скорости реакции и кинетический изотопный эффект.....	82
Задача 22. Кинетика параллельных реакций.....	85

Задача 23. Кинетика реакции с измерением поглощения.....	87
Задача 24. Акридиновый оранжевый / взаимодействия с ДНК	89
Задача 25. Спектрофотометрическое определение антигистаминного препарата.....	93
Часть II: Практические задания	95
Задача P1. Высвобождение лекарственного препарата из полимерного гидрогеля	99
Задача P2. Определение общего содержания углерода в образцах камня олту (черного янтаря)	104
Задача P3. Спектрофотометрическое определение константы образования комплекса	108
Задача P4. 1-Бромбутан.....	112
Задача P5. Реакция Канниццаро	116
Задача P6. 2,3-Дигидро-5,6-дифенилпиперазин	123
Задача P7. Определение констант скорости гидролиза <i>n</i> -бутилацетата	126
Задача P8. Энергия активации бромид-броматной реакции	129

Авторы

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

ARSLAN, Yasin, *Burdur Mehmet Akif Ersoy University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BOZKAYA, Uğur, *Hacettepe University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University (глава Научного комитета)*

ELTUĞRAL, Nurettin, *Karabük University*

GÖLCÜ, Ayşegül, *İstanbul Technical University*

KANBUR, Yasin, *Karabük 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*

Под редакцией SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

Физические константы и уравнения

Постоянная Авогадро, $N_A = 6,0221 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹

Постоянная Больцмана, $k_B = 1,3807 \cdot 10^{-23}$ Дж · К⁻¹

Универсальная газовая постоянная, $R = 8,3145$ Дж · К⁻¹ · моль⁻¹ = 0,08205 атм · л · К⁻¹ · моль⁻¹

Скорость света, $c = 2,9979 \cdot 10^8$ м · с⁻¹

Постоянная Планка, $h = 6,6261 \cdot 10^{-34}$ Дж · с

Постоянная Фарадея, $F = 9,6485 \cdot 10^4$ Кл · моль⁻¹

Масса электрона, $m_e = 9,10938215 \cdot 10^{-31}$ кг

Стандартное давление, $P = 1$ бар = 10^5 Па

Атмосферное давление, $P_{atm} = 1,01325 \cdot 10^5$ Па = 760 мм рт. ст. = 760 торр

Ноль по шкале Цельсия, 273,15 К

1 пикометр (пм) = 10^{-12} м; 1 Å = 10^{-10} м; 1 нанометр (нм) = 10^{-9} м

1 эВ = $1,6 \times 10^{-19}$ Дж

1 кал = 4,184 Дж

1 а. е. м. = $1,66053904 \times 10^{-27}$ кг

Заряд электрона: $1,6 \times 10^{-19}$ Кл

Уравнение идеального газа: $PV = nRT$

Энтальпия: $H = U + PV$

Свободная энергия Гиббса: $G = H - TS$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln Q$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$$

Изменение энтропии:

$$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}, \text{ где } q_{rev} \text{ — теплота обратимого процесса}$$

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

Уравнение Нернста: $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$

Энергия фотона: $E = \frac{hc}{\lambda}$

Кинетическое уравнение в интегральной форме

Нулевой порядок: $[A] = [A]_0 - kt$

Первый порядок:

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

Второй порядок:

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

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

Уравнение линейного калибровочного графика: $y = mx + n$

Стандартное отклонение:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{x=1}^N (x_1 - \bar{x})^2}{N - 1}}$$

Уравнение Бугера — Ламберта — Бера: $A = \varepsilon lc$

Периодическая таблица элементов

1																	18
1 H 1.008	2	атомный номер СИМВОЛ атомная масса										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 -

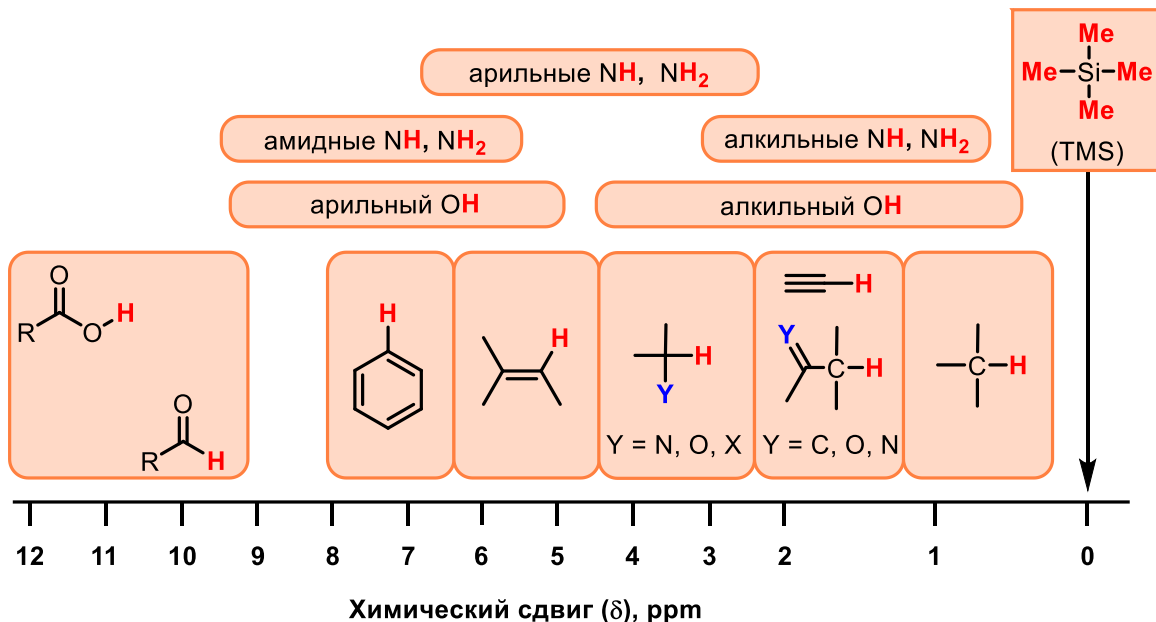
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -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



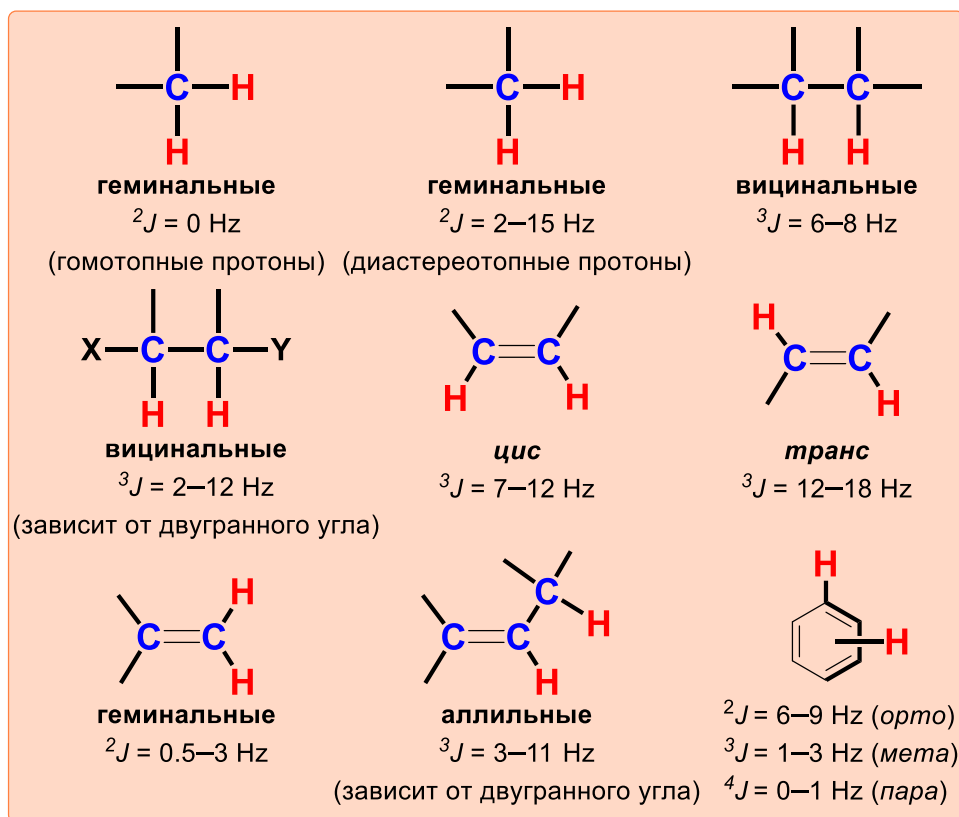
Copyright © 2018 International Union of Pure and Applied Chemistry

Reproduced by permission of the International Union of Pure and Applied Chemistry

Химические сдвиги в ^1H ЯМР



Типичные константы спин-спинового взаимодействия



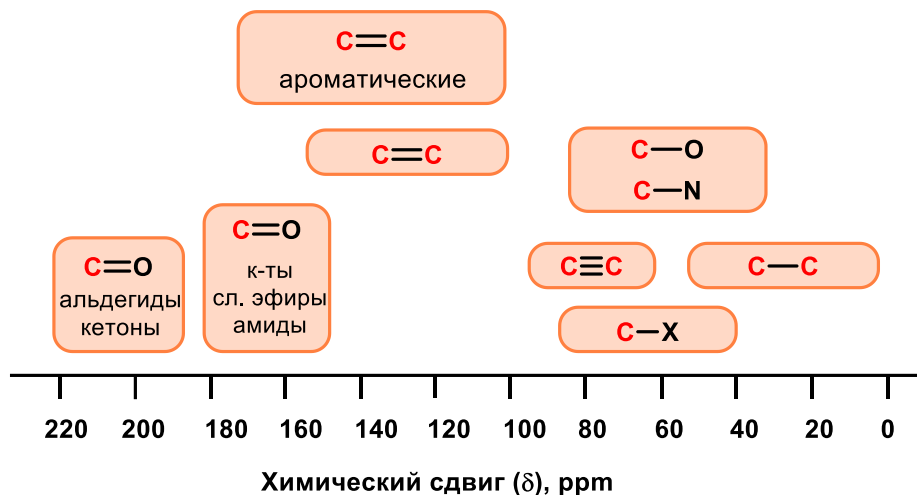
Химические сдвиги в ^{13}C ЯМР

Таблица частот поглощения в ИК-области

Функц. группа	Тип колебаний	Область частот поглощения (cm^{-1})	Интенсивность
Спирты			
O–H	(валентные, с водородной связью)	3600–3200	сильная, широкая
	(валентные, свободная группа)	3700–3500	сильная, острый
C–O	(валентные)	1150–1050	сильная
Алканы			
C–H	валентные	3000–2850	сильная
	деформационные	1480–1350	варьируется
Алкены			
=C–H	валентные	3100–3010	средняя
	деформационные	1000–675	сильная
C=C	валентные	1680–1620	варьируется
Алкилгалогениды			
C–F	валентные	1400–1000	сильная
C–Cl	валентные	800–600	сильная
C–Br	валентные	600–500	сильная
C–I	валентные	500	сильная
Алкины			
C–H	валентные	3300	сильная, узкая полоса
C≡C	валентные	2260–2100	варьируется, нет в симметричных алкинах
Амины			
N–H	валентные	3500–3300	средняя (перв. амины имеют две полосы, вторичные одну, часто слабую)

C–N	валентные	1360–1080	средняя-слабая
N–H	деформационные	1600	средняя
Ароматика			
C–H	валентные	3100–3000	средняя
C=C	валентные	1600–1400	средняя-слабая, несколько полос
Карбонилы			
C=O	валентные	1820–1670	сильная
Кислоты			
C=O	валентные	1725–1700	сильная
O–H	валентные	3300–2500	сильная, очень широкая
C–O	валентные	1320–1210	сильная
Альдегиды			
C=O	валентные	1740–1720	сильная
C–H	валентные	2850–2820 & 2750–2720	средняя, два пика
Амиды			
C=O	валентные	1690–1640	сильная
N–H	валентные	3500–3100	незамещенные имеют две полосы
	деформационные	1640–1550	
Ангидриды			
C=O	валентные	1830–1800 & 1775–1740	две полосы
Сложные эфиры			
C=O	валентные	1750–1735	сильная
C–O	валентные	1300–1000	две полосы и более
Кетоны			
ациклические	валентные	1725–1705	сильная
циклические	валентные	3-членный - 1850	сильная
	валентные	4-членный - 1780	сильная
	валентные	5-членный - 1745	сильная
	валентные	6-членный - 1715	сильная
	валентные	7-членный - 1705	сильная
α,β -ненасыщ.	валентные	1685–1665	сильная
Сопряжение смещает поглощения в область меньших волновых чисел			
арилкетоны	валентные	1700–1680	сильная
Простые эфиры			
C–O	валентные	1300–1000 (1150–1070)	сильная
Нитрилы			
C \equiv N	валентные	2260–2210	средняя
Нитросоединения			
N–O	валентные	1560–1515 & 1385–1345	сильная, две полосы

Вопросы повышенной сложности

Теоретические

1. Перициклические реакции (циклоприсоединение и электроциклические реакции).
2. Реакции нуклеофильного замещения у sp^2 -атомов углерода.
3. *Спектроскопия*: базовая ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопия (химические сдвиги, мультиплетность сигнала, интенсивность и константы спин-спинового взаимодействия); простая ИК-спектроскопия.
4. *Кинетика*: математические модели константы скорости и кинетический изотопный эффект.
5. *Базовая квантовая химия*: энергетические уровни электрона, переходы в сопряженных системах, колебательные и вращательные движения молекул (с приведенными формулами) и простые теории сопряженных систем.
6. *Неорганическая химия*: координационная химия (кристаллические структуры, теория кристаллического поля и изомерия) и диаграммы энергии молекулярных орбиталей гомо/гетероядерных двухатомных молекул.

Примечания:

1. Следующие вопросы НЕ ВОЙДУТ в задания олимпиады:
 - Катализируемые металлами реакции кросс-сочетания и реакции метатезиса олефинов.
 - Использование Microsoft Excel или какого-либо подобного компьютерного программного обеспечения.
 - Использование производных и интегралов.
 - Хотя некоторые примеры в подготовительных заданиях и связаны с биомолекулами, от участников не ожидается знания биохимии или химии углеводов как вопросов повышенной сложности.
 - Механизмы неорганических реакций.
 - Диаграммы молекулярных орбиталей многоатомных молекул.
2. Если это не столь важно, то такие условия реакций, как растворитель и температура, не показаны на схемах реакций у стрелок.

Практические

1. Использование спектрофотометра (измерения одно/двухволновым методом).
2. Базовые техники в органическом синтезе: перекристаллизация, тонкослойная хроматография (ТСХ), фильтрование и сушка осадков по выданным инструкциям.
3. Перегонка и экстракция.

Примечания:

Во время практического задания от студентов НЕ требуется:

- ⇒ Нахождения температур плавления.
- ⇒ Использования ротационного испарителя.
- ⇒ Работы с влажочувствительными соединениями (с использованием шприцев и воздушных шариков).
- ⇒ Проведения колоночной хроматографии.
- ⇒ Получения в ходе эксперимента гидрогелевой системы путем полимеризации.

**Часть I:
Теоретические
задания**

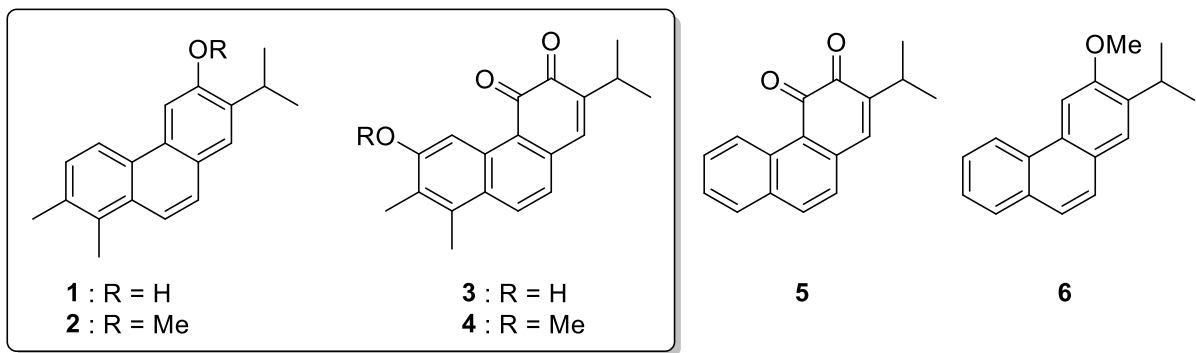
Задача 1. Шалфей, растущий в Турции: выделение и полный синтез абиетановых дитерпеноидов

Шалфей — это род растений, название которого происходит от латинского слова “salvare” (оздоравливать) и в который входят разнообразные виды растений, обладающих важными медицинскими свойствами. В большинстве регионов мира эти растения с древних времен находили применение в лечении простудных заболеваний, гриппа и нарушений менструального цикла. В турецкой народной медицине шалфей также использовался как ветрогонное, мочегонное, кровоостанавливающее и желудочное средство, а его антибактериальные и ранозаживляющие свойства позволяли лечить им раздражения в ротовой полости и глотке. К роду шалфея принадлежат более 900 видов по всему миру, 58 из которых произрастают в Турции.

Турецкие ученые Айхан Улубелен, Гюлачты Топчу и сотрудники, изучая шалфей турецкого региона Анатолия, выделили и охарактеризовали более 320 природных соединений, большинство из которых являются терпеноидами, а треть — новыми дитерпеноидами.



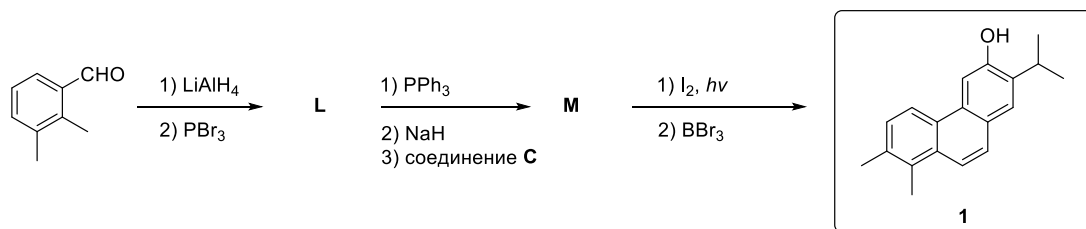
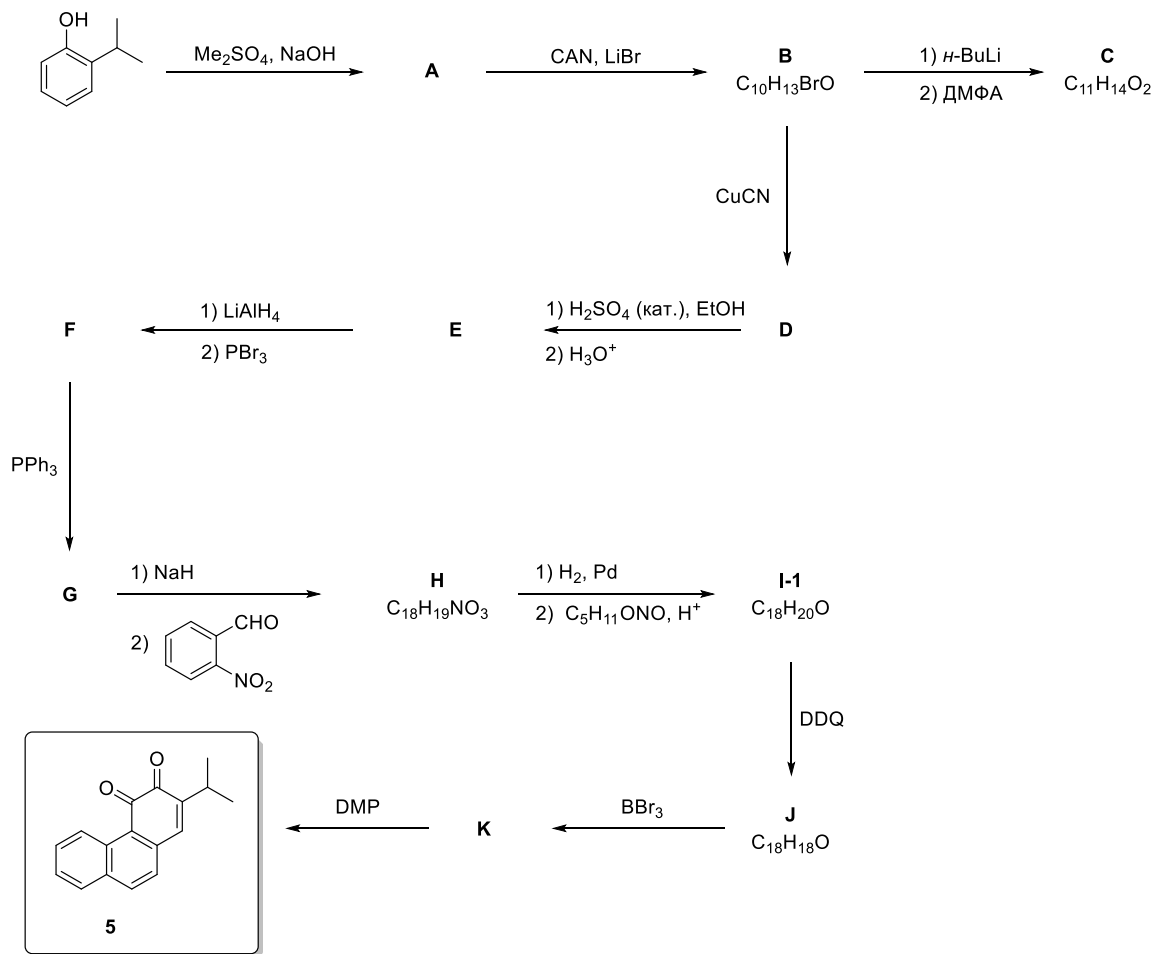
При изучении вида *Salvia multicaulis* Валь, Улубелен и Топчу выделили четыре новых ароматических абиетановых нордитерпеноида (**1–4**), проявивших сильную противотуберкулезную активность. В дополнение к антибактериальным и противогрибковым свойствам выделенных дитерпеноидов, экстракты растения также обладали антиоксидантными и противовоспалительными свойствами и ингибировали холинэстеразу. *S. multicaulis* находит в Анатолии народное использование в качестве закуски, ранозаживляющего средства, средства против укусов скорпионов, а также при лечении респираторных инфекций, заболеваний мочевыводящей системы и диабета.



Позже одна из исследовательских групп в Турции разработала синтетический подход для получения природных соединений **1–4**. В данной задаче рассматривается синтез похожих соединений. Приведенные ниже схемы иллюстрируют полный синтез дитерпеноидов **1** и **5**.

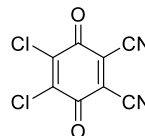
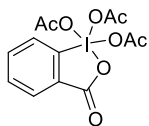
1.1. Изобразите структурные формулы соединений **A–M** без указания стереохимии. **Подсказка:** На второй стадии (**A** → **B**) сочетание бромида лития и нитрата церия (IV)-аммония (CAN) используется в качестве бромирующего реагента. Соединение **C** — производное бензальдегида, которое используется на стадии получения **M**.

1.2. При циклизации соединения **H** в **I-1** также образуется изомерное соединение **I-2** с формулой $C_{18}H_{20}O$. **Изобразите** структурную формулу соединения **I-2**.

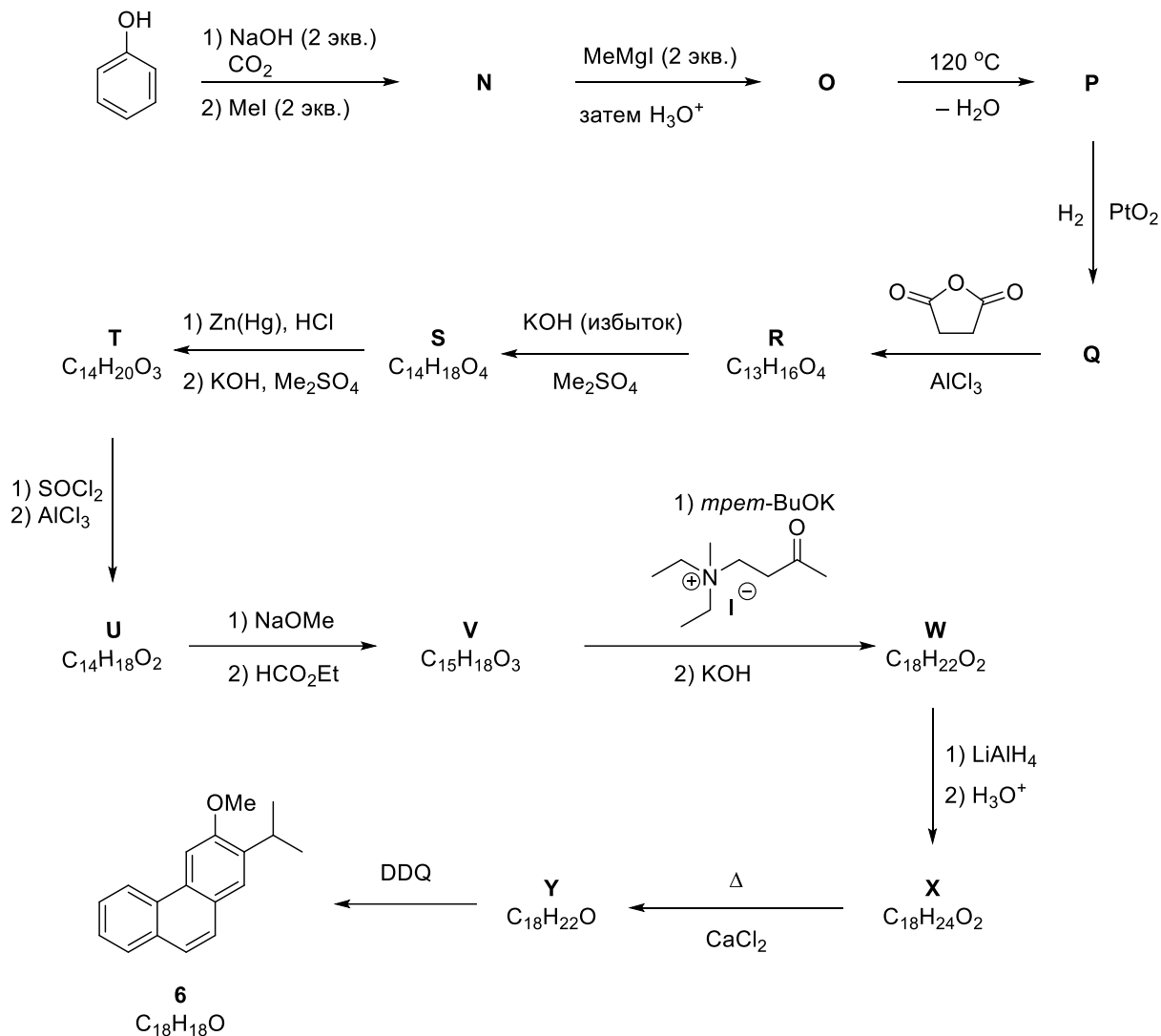


CAN = нитрат церия-аммония $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$; ДМФА = диметилформаид (Me_2NCHO);

DMP = периодинан Десса — Мартина ($\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{IO}_3$); DDQ = 2,3-дихлор-4,5-дициано-1,4-бензохинон



1.3. Следующая схема изображает синтез соединения **6**, десметильного производного дитерпеноидов **1** и **2**. **Изобразите** структурные формулы **N–Y** без указания стереохимии. **Подсказка:** Соединения **R, S** и **T** проявляют кислотный характер. Превращение **V** в **W** включает в себя аннелирование по Робинсону и, возможно, деформилирование.



1.4. При превращении **V** в **W** (стадия аннелирования по Робинсону) может иметь определенные преимущества использование предшественника α,β -ненасыщенного кетона, такого как β -хлоркетон или галогенид N,N,N -триалкил-3-оксобутан-1-аммония (как показано на схеме). **Объясните это.**

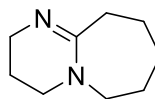
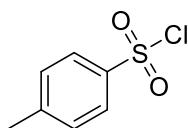
1.5. Изобразите возможные таутомерные структуры соединения **V**.

1.6. Соединение **Y** можно также получить замыканием цикла (электроциклической реакцией) соединения **Z**. **Изобразите** структурную формулу **Z**.

1.7. Какие из приведенных реагентов также можно использовать для превращения **X** в **Y**? (Реакции S_N2' игнорируйте).

- i) PBr_3 /пиридин; ii) $n-Bu_3SnH/AIBN$
- i) PBr_3 /пиридин; ii) $Na/tert-BuOH$
- i) MnO_2 ; ii) DDQ
- i) $TsCl$ /пиридин; ii) $LiAlH_4$
- i) $TsCl$ /пиридин; ii) DBU

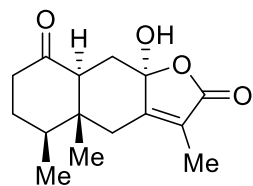
$TsCl$ = *p*-толуолсульфонилхлорид DBU = 1,8-диазацикло[5.4.0]ундецен-7



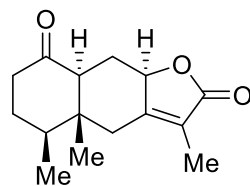
Задача 2. Стамбулины и подобные им сесквитерпеновые природные соединения



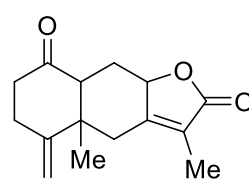
Некоторые химические элементы получили свои названия от разных точек земного шара. В этом смысле рекорд принадлежит шведской деревне Иттербю, в честь которой названы четыре элемента: иттербий (Yb), иттрий (Y), эрбий (Er) и тербий (Tb). Но элементы — не единственные химические объекты, которые обязаны своими названиями таким местам. Так, например, существует класс природных соединений **стамбулинов А–Е**, получивших свое название от города Стамбула. Первые два члена этого семейства, стамбулины А и В, были впервые выделены проф. д-ром Айхан Улубелен и сотр. в 1971 году из растения *Smyrniium olusatrum*. Выделение остальных членов — стамбулинов С–Е — Улубелен и сотр. провели между 1979 и 1982 гг.



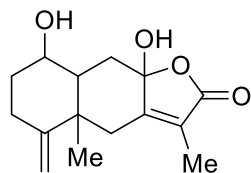
стамбулин А



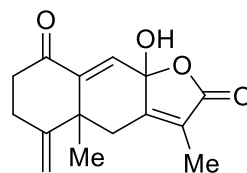
стамбулин В



стамбулин С



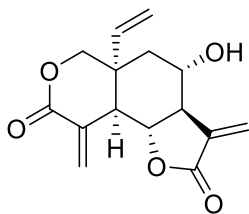
стамбулин D



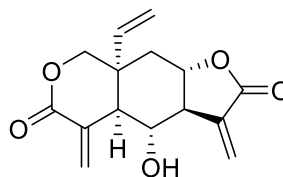
стамбулин Е

Стамбулины являются подклассом более крупного семейства природных соединений — сесквитерпенов. Вернолепин (**1**) и верноменин (**2**) — это два важных природных соединения, которые относятся к сесквитерпенам и имеют похожие конденсированные циклические системы 6-6-5. В 1976 г. Данишефски и сотр. сообщили об элегантном полном синтезе этих двух природных соединений, в котором была использована реакция Дильса — Альдера (ДА) так называемого диена Данишефского.

Обратите внимание, что структурные формулы, изображающие хиральные молекулы, в данном случае обозначают рацемические смеси.

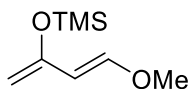


вернолепин
1

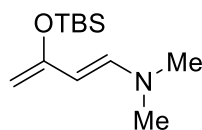


верноменин
2

В этой связи важно знать, что диен Данишефского (**3**) и диен Равала — Козьмина (**4**) являются двумя диенами с повышенной электронной плотностью, которые находят широкое применение в органическом синтезе. Их структурные формулы приведены ниже.



диен Данишефского
3

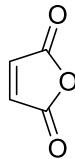


диен Равала — Козьмина
4

TMS = триметилсилил; TBS = *tert*-бутилдиметилсилил

2.1. Изобразите основные резонансные структуры диенов **3** и **4**. **Укажите** в каждом диене атомы углерода с высокой электронной плотностью.

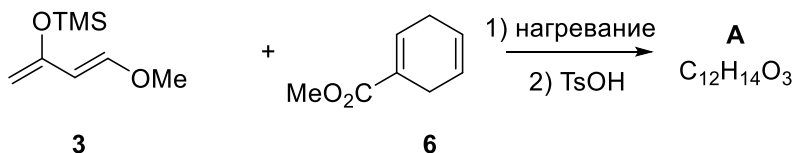
2.2. Соединения **3** и **4** широко использовались как диеновые компоненты в реакциях Дильса — Альдера. **Изобразите** конформации **3** и **4**, в которых данные диены вступают в реакцию ДА. **Предскажите**, какое соединение будет более реакционноспособным в реакции ДА с малеиновым ангидридом (**5**).



малеиновый ангидрид
5

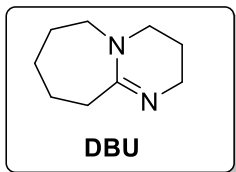
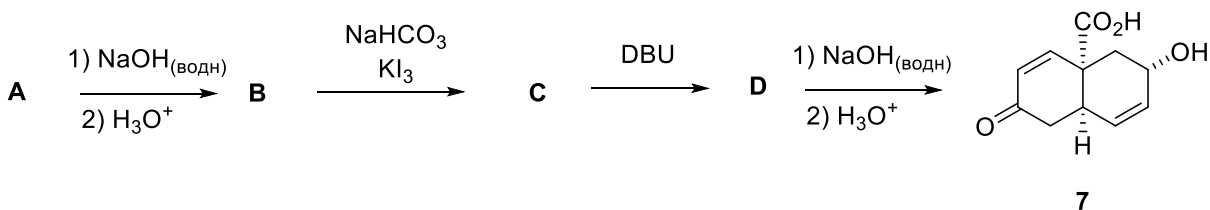
2.3. Если смесь диена Данишефского (3) с соединением 6 нагреть, а затем обработать кислотой (TsOH, *n*-толуолсульфокислотой), то в качестве основного продукта образуется соединение А.

Изобразите структурные формулы **всех** возможных продуктов реакции Дильса — Альдера с молекулярной формулой C₁₂H₁₄O₃, которые можно получить по реакции 3 и 6. Из каждой пары энантиомеров достаточно изобразить только один.

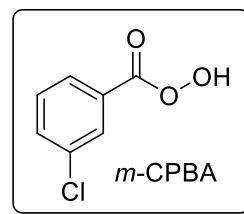
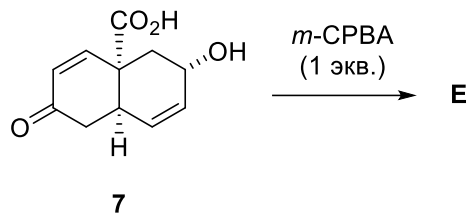


2.4. **Установите** структуру основного продукта А.

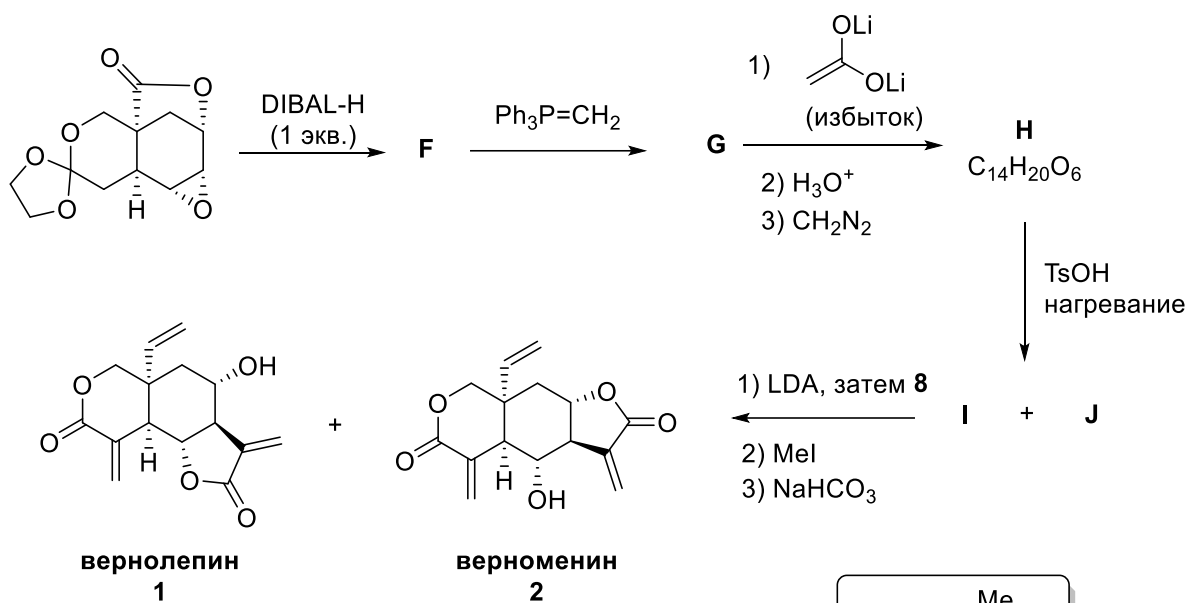
2.5. Аддукт Дильса — Альдера А превратили в соединение 7, пользуясь последовательностью четырех стадий, показанных ниже. Известно, что соединение В имеет кислотный характер. **Изобразите** структурные формулы соединений В–D.



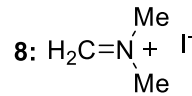
2.6. При реакции соединения 7 с одним эквивалентом *m*-CPBA в качестве основного продукта образуется соединение Е. **Обведите кружком** функциональную группу, которая селективно реагирует с *m*-CPBA, и **изобразите** структурную формулу Е.



2.7. Синтез вернолепина (**1**) и верноменина (**2**) был осуществлен по приведенной ниже схеме. **Изобразите** структурные формулы соединений **F–J**. На последней стадии предшественником соединения **1** является соединение **I**.



DIBAL-H: диизобутилалюминийгидрид $[(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2]_2\text{AlH}$
LDA: диизопропиламид лития $[(\text{CH}_3)_2\text{CH}]_2\text{NLi}$



Задача 3. Çay, Cha, Chai, Te, Tea, Tee, Thé, Thee — и запах чая с бергамотом

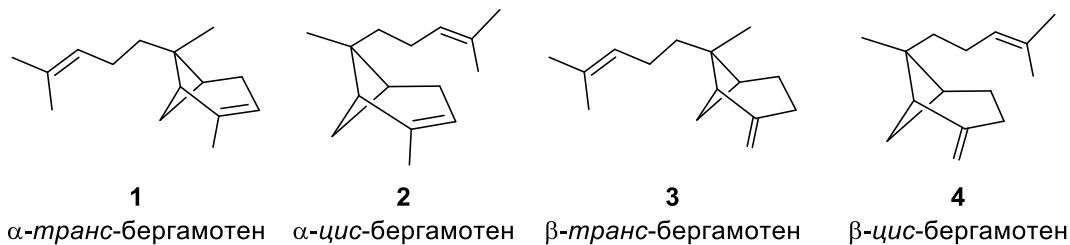
Cha	По-китайски, по-японски, по-корейски, по-португальски...
Chai	По-русски, по-персидски...
Çay	По-турецки, по-азербайджански...
čaj	По-боснийски, по-хорватски, по-чешски, по-сербски, по-словацки...
Shay	По-арабски...
Te	По-итальянски, по-испански...
Tea	По-английски...
Tee	По-немецки...
Thé	По-французски...
Thee	По-голландски...
Chaay	По-индийски...
.....	...



Чай (по-турецки *çay*) популярен во всей Турции и турецкой диаспоре. Культура турецкого чая также распространена в Азербайджане и некоторых странах Балканского полуострова. На Турцию приходится самое высокое потребление чая на душу населения в мире: 2,5 кг на человека в год. На втором месте идет Великобритания (2,1 кг на человека в год).

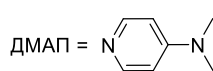
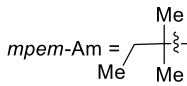
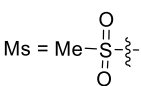
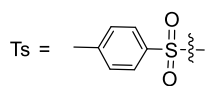
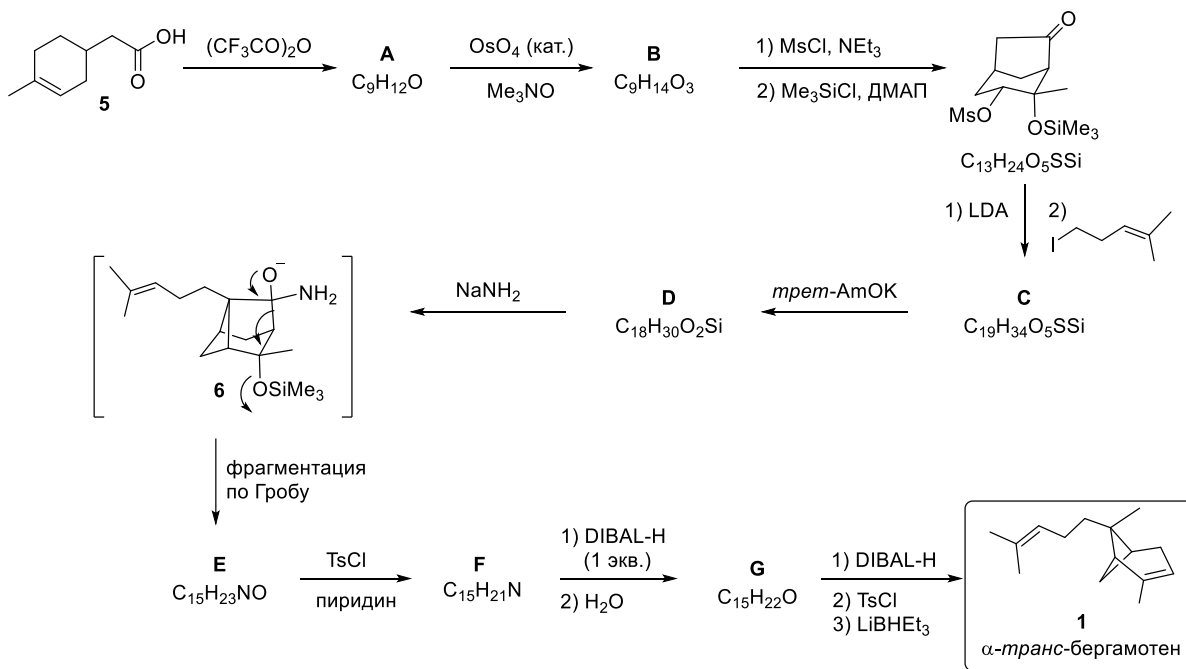


Сесквитерпены бергамотен и его производные (**1-4**) являются аналогами монотерпенов папоротника. Они находятся в бергамотовом масле и придают аромат чаю Эрл Грей.



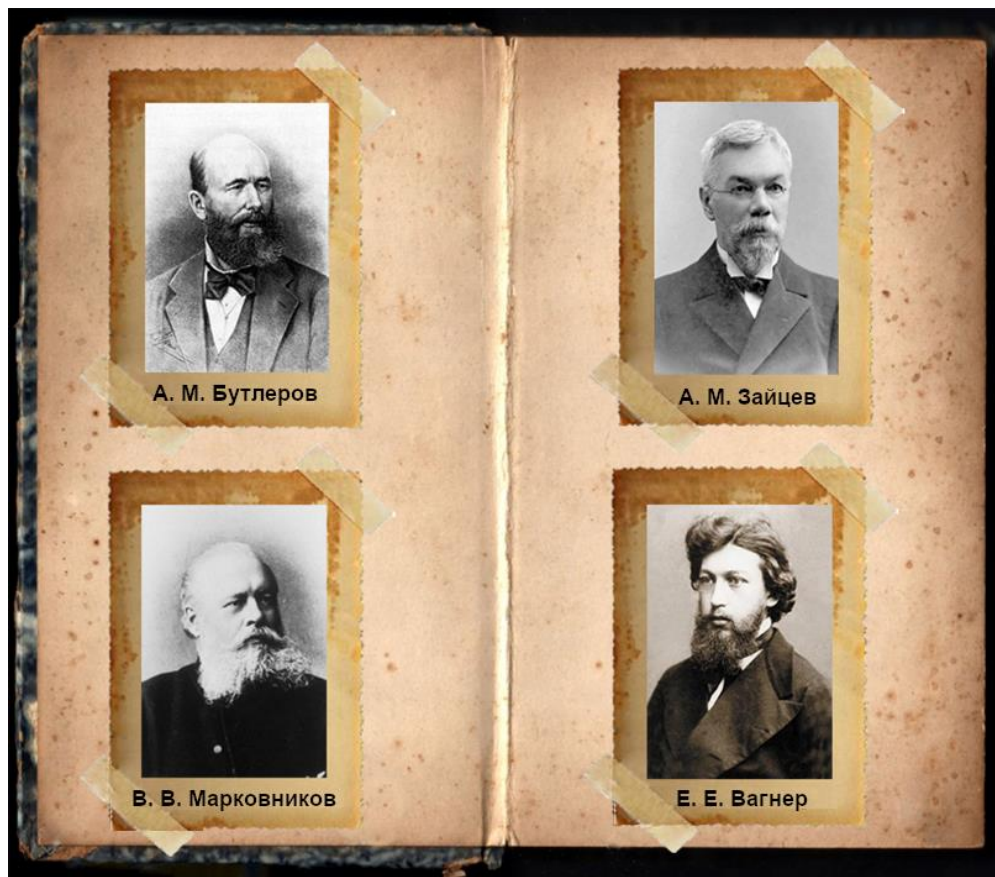
3.1. Следующая схема иллюстрирует синтез *α-транс-бергамотена* (**1**). Изобразите структурные формулы соединений **A–G**.

3.2. Какова функция реагента Me_3NO в превращении **A** в **B**?



DIBAL-H = диизобутилалюминийгидрид

Задача 4. Ранние русские химики-органики и правило Марковникова

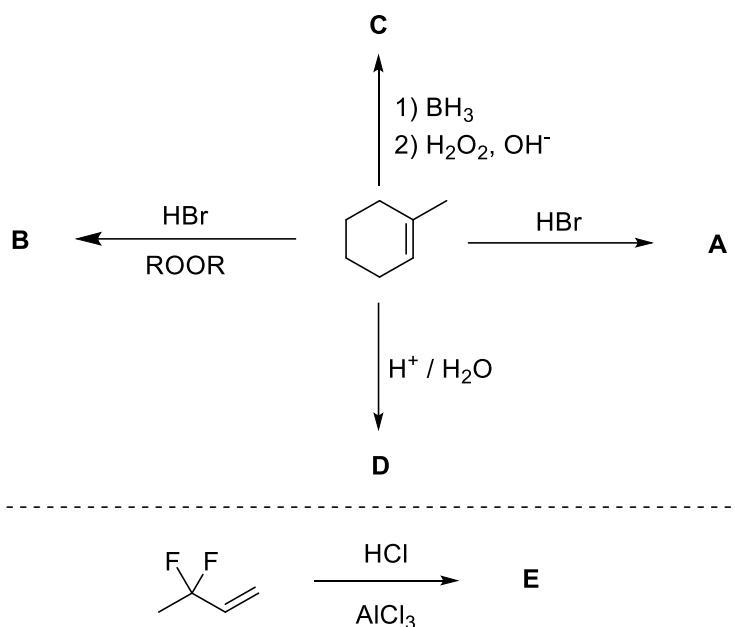


Прошедший год был посвящен 150-й годовщине открытия правила Марковникова, сформулированного в 1869 году. Марковников был учеником известного русского ученого А. М. Бутлерова. В 1869 г. в своей докторской диссертации Марковников предложил известное правило, которое включено практически в каждый учебник по органической химии. Согласно этому правилу, если несимметричный алкен или алкин реагирует с галогеноводородом, то атом водорода в НХ присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода. Однако в зависимости от реагента и субстрата возможны и противоположные результаты: такие реакции называются анти-марковниковскими. Правило Марковникова было разработано и применяется конкретно для случаев присоединения галогеноводородов к алкенам и алкинам, но многие другие реакции присоединения также принято описывать как марковниковские или анти-марковниковские в зависимости от региоселективности реакции присоединения.

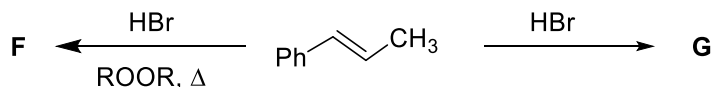
На самом деле, правило нужно переформулировать следующим образом: *подобное присоединение к двойной или тройной связи протекает через более устойчивые интермедиаты*. В некоторых случаях, кроме электронных эффектов, на образование марковниковских и анти-марковниковских продуктов могут влиять также стерические эффекты.

Данная задача связана преимущественно с открытиями, описанными студентами выдающегося химика-органика Александра Бутлерова и его коллегами по Казанскому университету (Татарстан, Россия).

4.1. Изобразите структурные формулы основных продуктов **A-E** и укажите правильную стереохимию (оптическую изомерию игнорируйте).



4.2. Изобразите структурные формулы основных продуктов **F** и **G** в следующих реакциях.

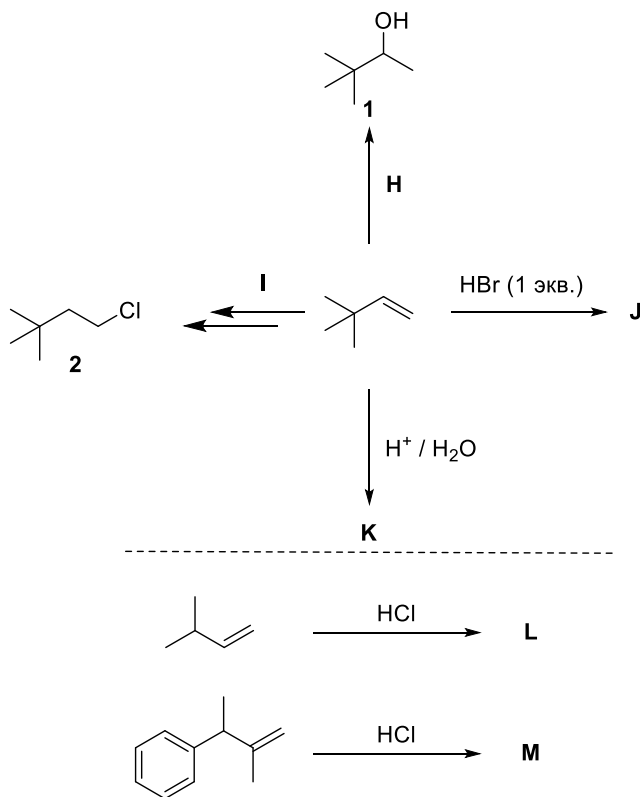


Перегруппировка Вагнера — Меервейна (ПВМ)

Вагнер — это еще один известный ученый, который работал в Казанском университете одновременно с Бутлеровым и Марковниковым. Вагнер предложил считать, что борнилхлорид претерпевает внутреннюю перегруппировку с образованием пинена. Меервейн позже обобщил этот тип перегруппировок. Соответственно, этот тип реакций был назван

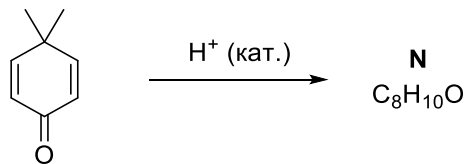
перегруппировкой Вагнера — Меервейна. Подобные реакции протекают при образовании карбокатиона. В целом карбокатион по возможности перегруппировывается в более устойчивый карбокатион путем миграции соседней группы. Если реакция не протекает через образование карбокатиона или интермедиатов карбокатионного типа, то перегруппировки не происходят.

4.3. Учитывая характер образующихся в каждой реакции интермедиатов, изобразите структурные формулы реагентов **H** и **I**, а также основных продуктов **J–M**.



Кислотно-катализируемая перегруппировка Вагнера — Меервейна

Кислотно-катализируемая реакция 4,4-диметилциклогексадиен-2,5-она-1 привела к образованию соединения, данные ЯМР которого приведены ниже.



Для **N**: ^1H ЯМР (300 МГц, CDCl_3): δ 6,95 (д, $J = 8,0$ Гц, 1H), 6,61 (д, $J = 2,8$ Гц, 1H), 6,57 (дд, $J = 8,0, 2,8$ Гц, 1H), 5,39 (ушир. с, 1H), 2,16 (с, 3H), 2,14 (с, 3H). ^{13}C ЯМР (100 МГц, CDCl_3): δ 153,4, 137,9, 130,4, 128,6, 116,6, 112,3, 19,8, 18,7.

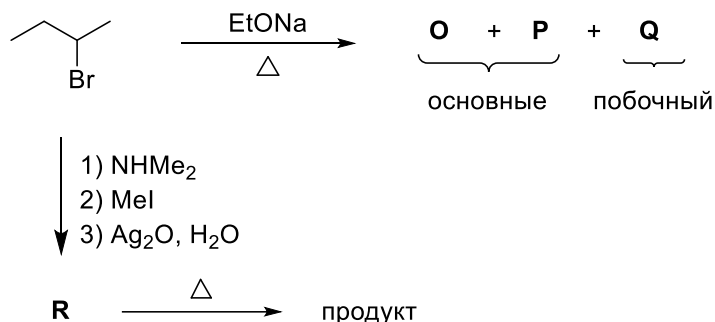
4.4. **Установите** структурную формулу продукта **N** и **предложите** механизм.

4.5. Каких изменений в спектре ^1H ЯМР можно ожидать после добавления в ампулу с раствором образца капли D_2O ?

Правило Зайцева

А. М. Зайцев, описавший правило, которое носит его имя, также был студентом Бутле-рова. Правило Зайцева — это эмпирическая зависимость, позволяющая предсказать предпочтительно образующийся алкен в реакциях отщепления. В Казанском университете Александр Зайцев изучал различные процессы отщепления и наблюдал общую закономерность среди образующихся алкенов. В целом правило Зайцева предсказывает, что в реакции отщепления образуется более замещенный продукт. Следующая часть задачи связана с правилом Зайцева.

4.6. **Изобразите** структурные формулы продуктов отщепления **O–Q** и соединения **R**. Каков основной продукт, образующийся в результате термической реакции **R**, приведенной на схеме?

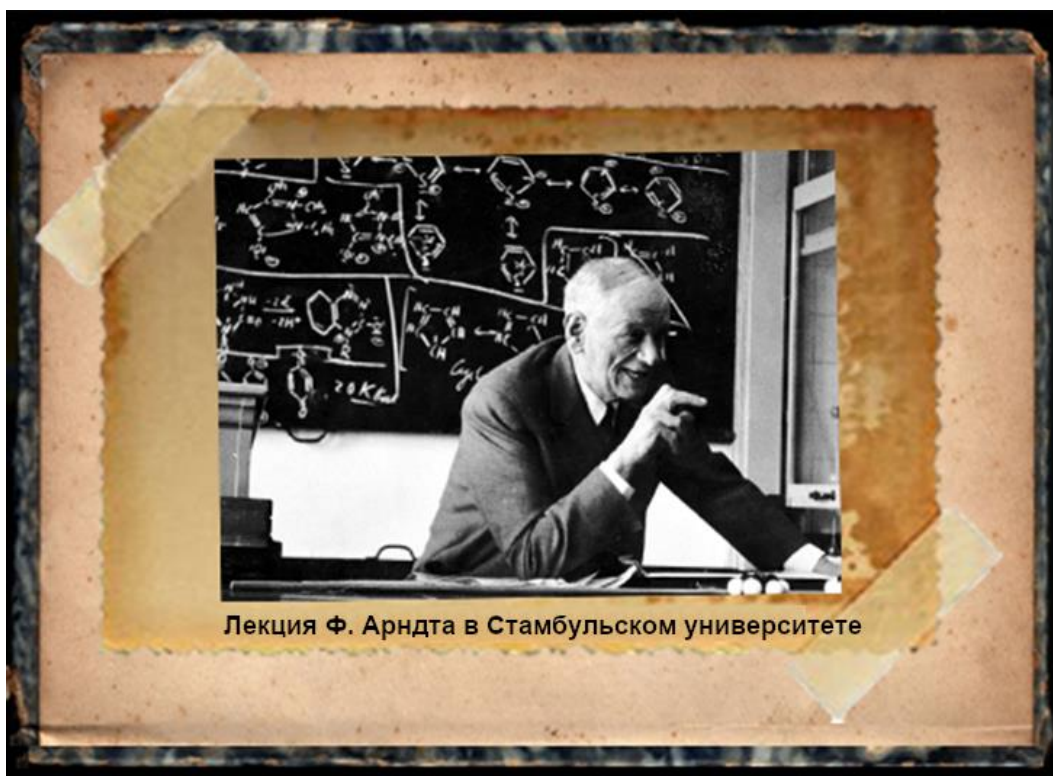


4.7. **Какие основания можно использовать**, чтобы увеличить долю **Q** по сравнению с реакцией под действием EtONa ?

- NaOMe
- KOMe
- $i\text{-PrOK}$
- $t\text{-BuOK}$
- NH_3
- DBU
- $i\text{-Pr}_2\text{NEt}$

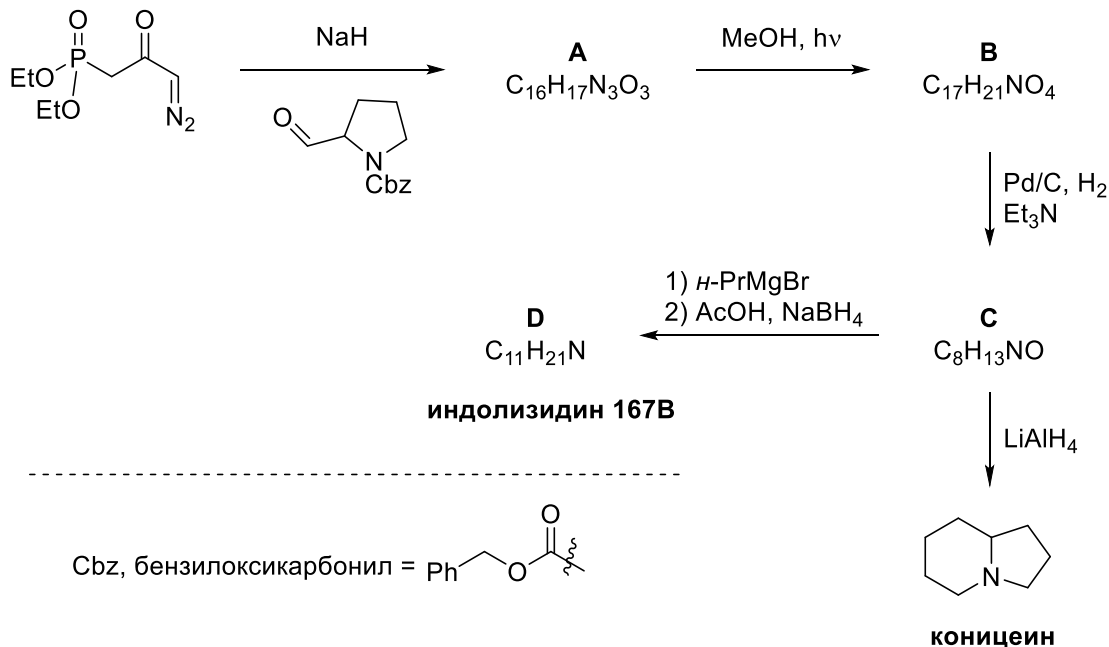
Задача 5. Гомологизация по Арндту — Эйстерту

Фриц Георг Арндт (6 июля 1885 — 8 декабря 1969) — немецкий химик, который оказал сильное влияние на развитие химии в Турции. Два десятилетия своей профессиональной карьеры он провел в Стамбульском университете. Вместе с Берндом Эйстертом он открыл синтез Арндта — Эйстера. Заключается этот процесс в одноуглеродной гомологизации (т. е. превращении RCO_2H в $\text{RCH}_2\text{CO}_2\text{H}$) карбоновых кислот. Ключевой стадией в реакции Арндта — Эйстера является перегруппировка Вольфа, в ходе которой диазокетоны превращаются в кетены; инициировать ее можно термически, фотохимически или катализом Ag(I) . Реакция проводится в присутствии таких нуклеофилов, как вода, спирты или амины, которые позволяют уловить кетен, превращая его в карбоновые кислоты, сложные эфиры и амиды соответственно. В этой задаче мы займемся синтезом индолизидиновых алкалоидов.



5.1. Как видно на схеме ниже, синтез индолизидинов 167В и коницеина можно легко и быстро провести из β,γ -ненасыщенного эфира **В**. Ключевая стадия (**А** → **В**) представляет собой перегруппировку Вольфа. Соединение **С** имеет лактамное ядро, которое является бициклическим гетероциклом, содержащим 6-членный цикл, конденсированный к насыщенному 5-членному циклу, а один из общих атомов у них — азот.

Изобразите структурные формулы соединений **A–D** без указания стереохимии.



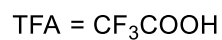
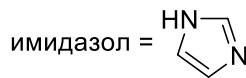
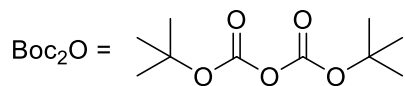
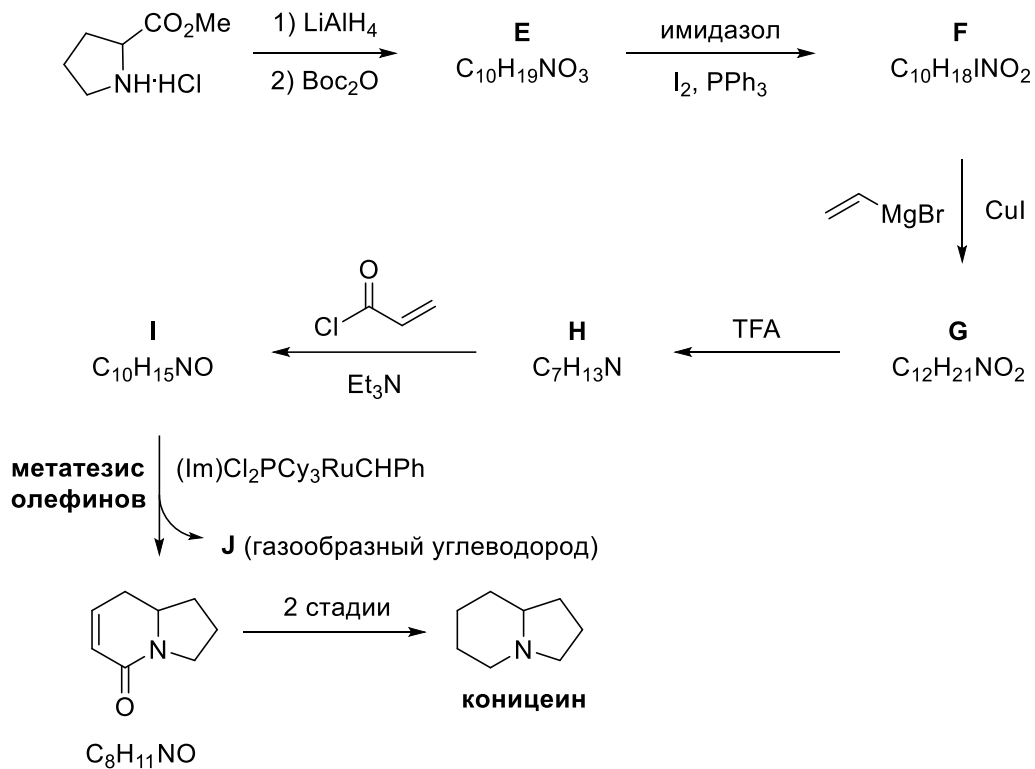
5.2. При гомологизации по Арндту — Эйстерту α -диазокетон может подвергаться фотохимической перегруппировке Вольфа с образованием α -кетокарбена и выделением азота. Этот интермедиат подвергается 1,2-алкильному сдвигу с образованием кетена.

Изобразите структурные формулы α -кетокарбена и кетена на второй стадии (**A** \rightarrow **B**).

5.3. Присоединение пропилмагнийбромида к соединению **C** с последующей обработкой $\text{AcOH}/\text{NaBH}_4$ является последней стадией в синтезе индолизидина 167В.

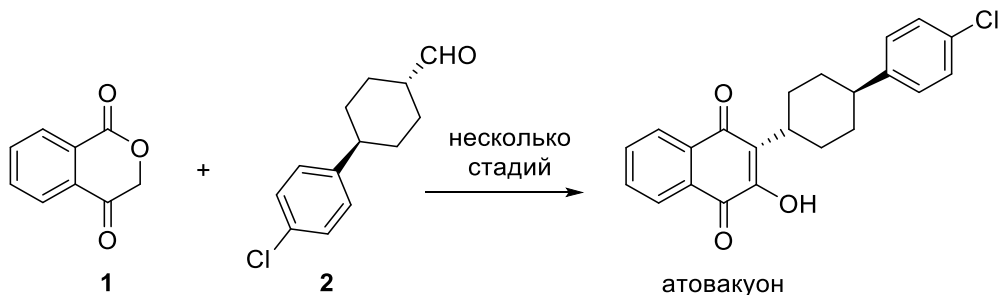
Изобразите структурную формулу интермедиата ($\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{N}^+$) на четвертой стадии (**C** \rightarrow **D**).

5.4. Ниже приведен альтернативный способ синтеза коницеина. **Изобразите** структурные формулы соединений **E–J**.



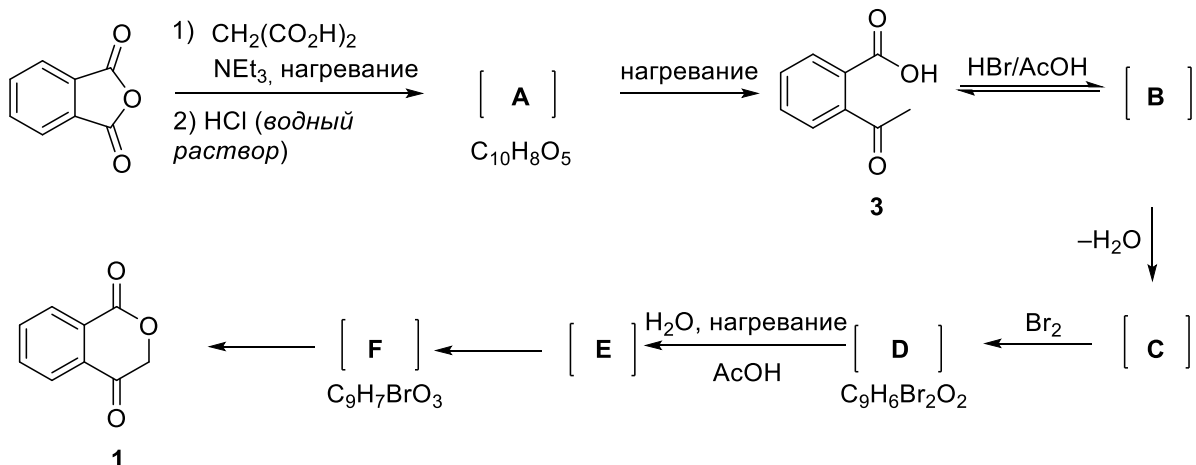
Задача 6. Атовакуон

Атовакуон (одобренный препарат) используется для лечения пневмоцистоза и малярии. Кетоэфир **1** и альдегид **2** являются предшественниками в синтезе атовакуона.



6.1. Предложен следующий метод синтеза кетоэфира **1**. Смесь фталевого ангидрида и Et_3N обрабатывают диакарбоновой кислотой. На этой стадии наблюдается выделение газа. Обработка реакционной смеси водным раствором HCl приводит к кислоте **3**, образующейся из промежуточного соединения **A**, которое имеет в своей структуре две карбоксильные группы. Кислота **3** преобразуется в изомерное промежуточное соединение **B**, содержащее как гемиацетальную, так и сложноэфирную группы, с последующей дегидратацией до алкена **C**, который затем бромится в кислой среде с получением **D**. Дибромид **D** подвергается сольволизу в горячей смеси $\text{H}_2\text{O}/\text{AcOH}$ с образованием промежуточного третичного карбокатиона **E**, который затем взаимодействует с водой с образованием промежуточного гемиацетала **F**. Наконец, в результате перегруппировки промежуточного гемиацетала **F** образуется соединение **1**.

*Примечание: квадратные скобки означают, что продукт не был выделен, а прореагировал дальше без очистки. Превращение **3** в **1** – серия реакций, происходящих одна за другой в одном и том же сосуде без выделения и очистки промежуточных продуктов.*



Спектроскопические данные для промежуточных продуктов **B** и **C**:

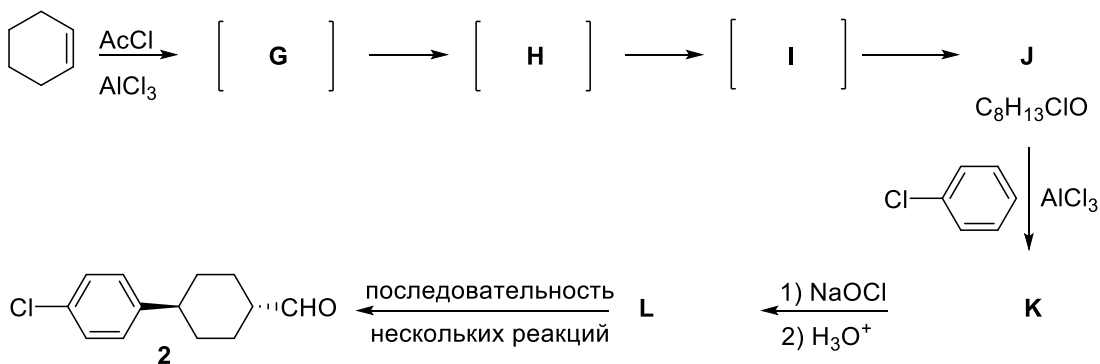
B: ^1H ЯМР $\delta = 7,86\text{--}7,52$ (4H), 4,13 (ушир. с, 1H, обменивается с D_2O), 1,97 (с, 3H).

C: ^1H ЯМР $\delta = 7,92\text{--}7,58$ (4H), 5,24 (м, 2H); ^{13}C ЯМР $\delta = 166,8, 151,8, 139,0, 134,4, 130,4, 125,3, 125,1, 120,6, 91,3$; МС $m/z = 146,0$.

Изобразите структурные формулы промежуточных соединений **A–F** в синтезе соединения **1**.

6.2. Синтез альдегида **2** начинается с циклогексена. Методика включает в себя ряд стадий, таких как ацилирование по Фриделю — Крафтсу, галоформную реакцию, восстановление и окисление. Ацилирование циклогексена по Фриделю — Крафтсу ацetylхлоридом приводит к образованию хлорциклогексилметилкетона **J**. Реакция циклогексена с ацetylхлоридом приводит к начальному карбокатиону **G**, который претерпевает две последовательные гидридные миграции по Вагнеру — Меервейну с образованием изомерных карбокатионов **H** и **I** соответственно. Взаимодействие карбокатиона **I** с хлоридионом приводит к образованию соединения **J**, которое в реакции Фриделя — Крафтса с хлорбензолом образует **K**. Галоформная реакция метилкетона **K** с использованием гипохлорита натрия (NaOCl) дает соответствующую кислоту **L**. В ходе ряда последующих реакций кислота **L** превращается в альдегид **2**.

Приведите структурные формулы изомерных карбокатионов **G–I**, образующихся в данной схеме.



6.3. Хиральны ли эти карбокатионы?

G	<input type="checkbox"/>	Да
	<input type="checkbox"/>	Нет
H	<input type="checkbox"/>	Да
	<input type="checkbox"/>	Нет
I	<input type="checkbox"/>	Да
	<input type="checkbox"/>	Нет

6.4. Изобразите структурные формулы соединений **J–L**.

6.5. Выберите верные утверждения для **L**

- L** имеет 4 стереоизомера.
- L** — хиральное соединение.
- L** — ахиральное соединение.
- L** — мезоформа.
- L** имеет 2 стереоизомера.
- Стереизомеры **L** являются диастереомерами друг относительно друга.
- Стереизомеры **L** являются энантиомерами друг относительно друга.

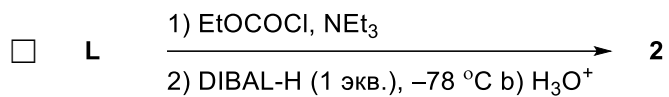
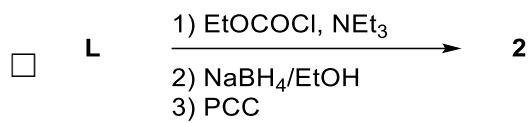
6.6. Какое соединение образуется (образуются) в результате галоформной реакции **K**?

- CH_2Cl_2
- CH_3Cl
- CHCl_3
- CCl_4

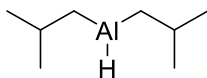
6.7. Какой из следующих реагентов подходит для образования альдегида **2** из **L**?

Выберите все верные реакции.

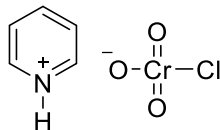
- L** $\xrightarrow[2) (\text{COCl})_2, \text{DMCO}, \text{NEt}_3]{1) \text{ a) LiAlH}_4 \text{ b) H}_3\text{O}^+}$ **2**
- L** $\xrightarrow[2) \text{ a) DIBAL-H (1 экв.), } -78^\circ\text{C b) H}_3\text{O}^+]{1) \text{ CH}_3\text{OH/H}^+}$ **2**
- L** $\xrightarrow[2) \text{ CrO}_3/\text{H}_3\text{O}^+]{1) \text{ NaBH}_4/\text{EtOH}}$ **2**
- L** $\xrightarrow[3) \text{ DIBAL-H (1 экв.), } -78^\circ\text{C b) H}_3\text{O}^+]{1) \text{ SOCl}_2, 2) \text{ HONHMe} \cdot \text{HCl}, \text{NEt}_3}$ **2**
- L** $\xrightarrow[2) \text{ CrO}_3/\text{H}_3\text{O}^+]{1) \text{ EtOCOCl}, \text{NEt}_3}$ **2**



AcCl
ацетилхлорид



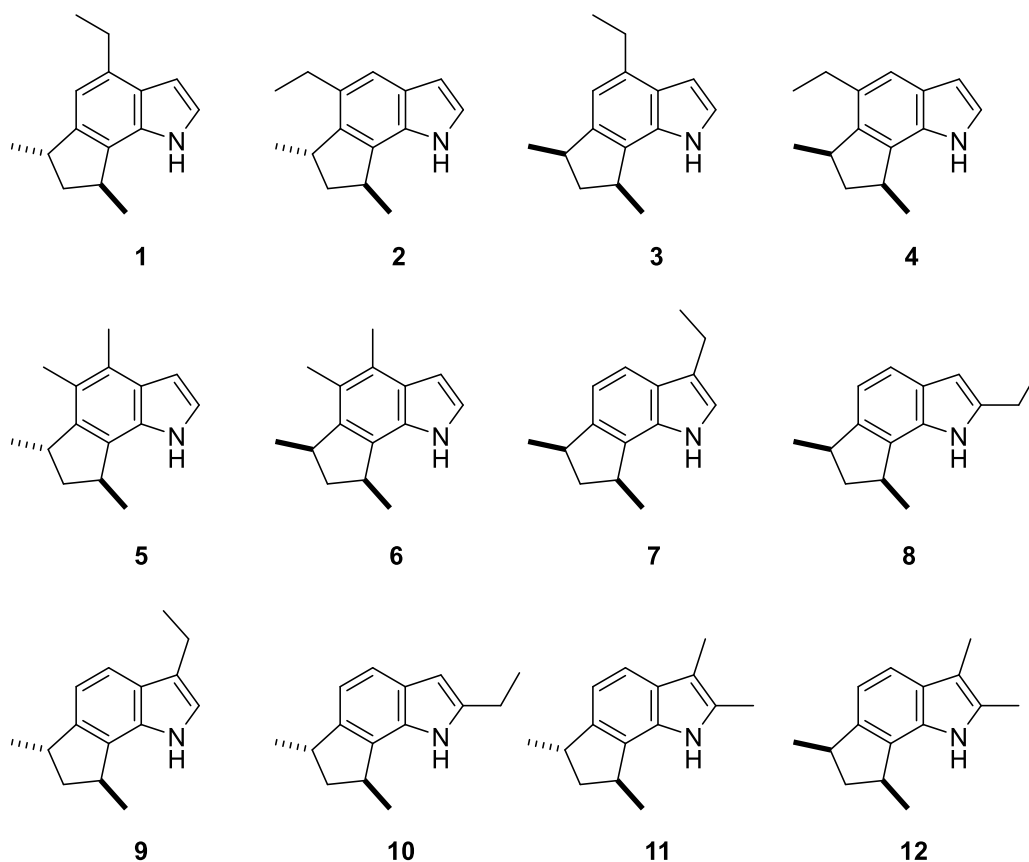
DIBAL-H
диизобутилалюминийгидрид



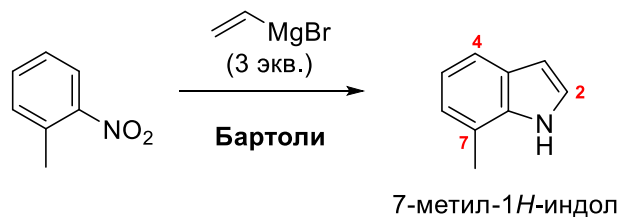
PCC
хлорхромат пиридиния

Задача 7. Что такое (\pm)-трикентрин А?

Хотя индольный скелет распространен в природе, конденсированные индолы в любом из бензеноидных положений встречаются редко. Трикентрины и структурно сходные гербиндолы являются яркими представителями таких природных продуктов, как 6,7-аннелированный индол или полиалкилированный циклопента[g]индол. Трикентрины были выделены из морской губки *Trikentrion flabelliforme* и обладают антибактериальной активностью. В этой задаче мы выясним, какая из этих структур является трикентрином А. Возможные структуры приведены на рисунке ниже.

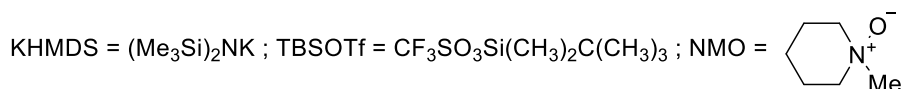
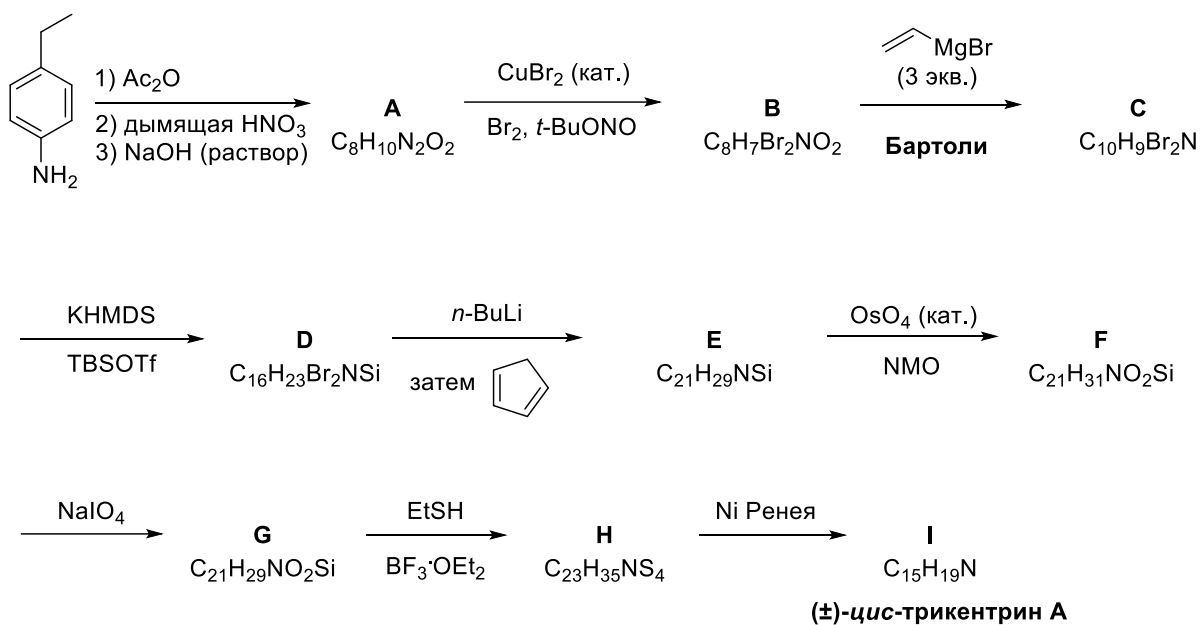


Существует несколько подходов к синтезу трикентрина А. Два способа ниже включают ариновый метод и метод гидровинилирования. В конечном итоге они оба приводят к образованию целевой молекулы. Ключевой стадией в каждом из этих подходов является реакция Бартоли (или синтез индолов по Бартоли), представляющая собой реакцию *орто*-замещенных нитроаренов с виниловыми реагентами Гриньяра с образованием замещенных индолов. В частности, это наиболее эффективный метод получения 7-замещенных индолов.



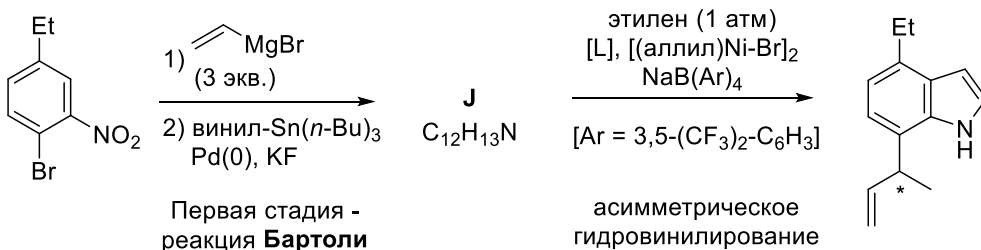
(±)-Трицентрин А: ^{13}C ЯМР (CDCl_3): δ 143,4-101,6 (8 сигналов), 44,8-15,1 (7 сигналов).

Ариновый метод:

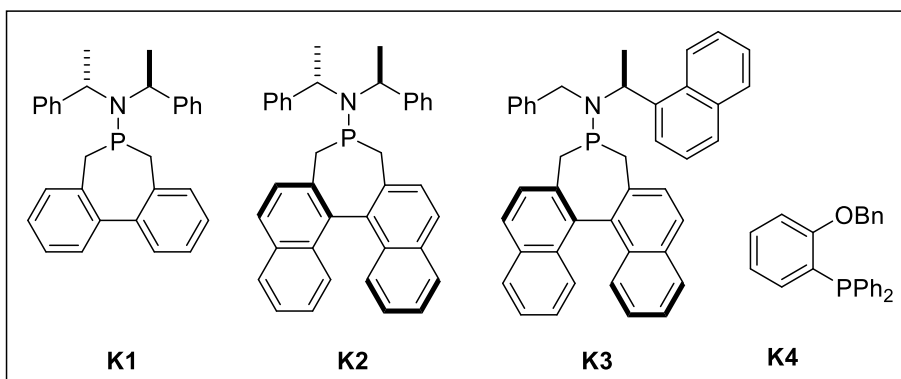


7.1. Приведите структурные формулы соединений А–I.

7.2. Приведите структурную формулу арина, участвующего в качестве интермедиата на стадии D → E.

Метод гидровинилирования:

лиганд	выход (%) / ee%
K1	96 / 86
K2	95 / 87
K3	99 / 96
K4	90 / 0



7.3. Химическое превращение бромнитробензола в соответствующий 7-винилиндол **J** включает в себя реакцию Бартоли с последующей стадией винилирования винилстанным. Приведите структуру **J**.

7.4. Вторая стадия — это асимметрическое гидровинилирование **J**, катализируемое комплексными соединениями Ni(II). Лиганды (**K1–K4**), используемые для гидровинилирования, приведены выше.

Примечание: *ee* = энантиомерный избыток; % *ee* = % основного энантиомера – % минорного энантиомера.

Выберите верное утверждение(я):

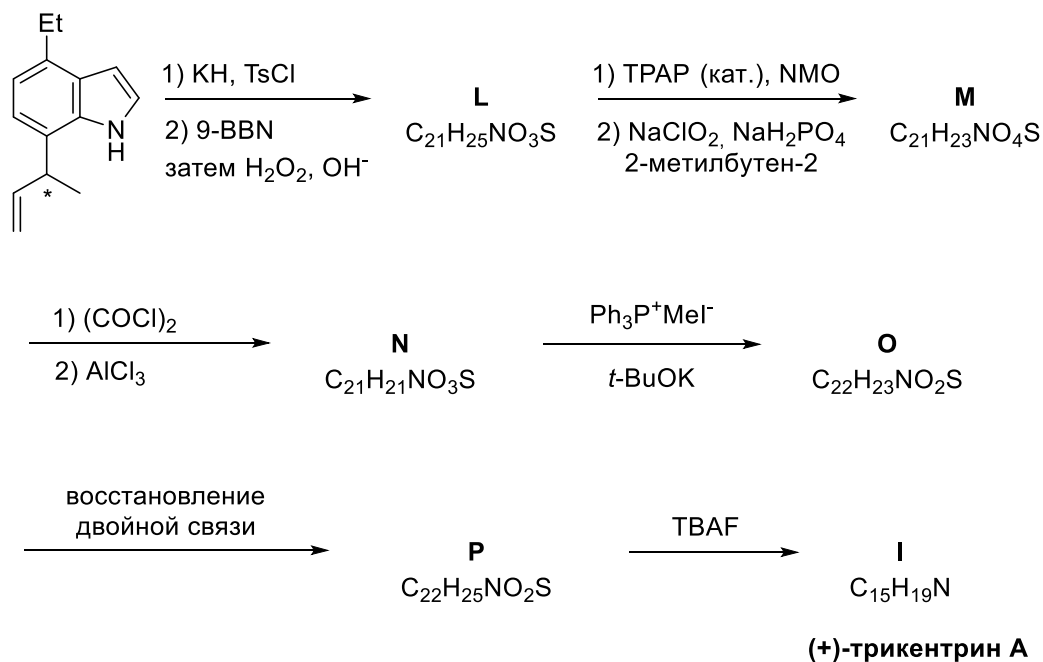
- Лиганд **3** дает наилучшую энантиоселективность.
- Лиганд **4** дает рацемическую смесь.
- Каждый из лигандов **K1–K4** хирален.
- Каждый из лигандов **K1–K4** дает отличный выход продукта (>95%).

7.5. Для стадии гидровинилирования **выберите** верное утверждение (утверждения):

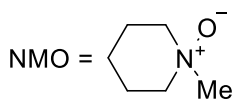
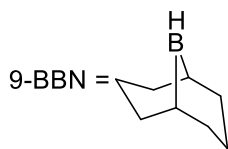
- $(\text{allyl})_2\text{Ni}_2\text{Br}_2$ или $[(\text{allyl})\text{NiBr}]_2$ являются источниками винила.
- В комплексе Ni-allyl все атомы никеля имеют степень окисления +2.
- В комплексе Ni-allyl никель имеет 18 электронов.
- Этот комплекс имеет плоскоквадратную геометрию.

7.6. **Изобразите** структуры соединений **L–P**. Асимметрический центр в продукте гидрирования имеет *S*-конфигурацию.

Подсказка: в ^{13}C ЯМР-спектре соединения **M** наблюдался один сигнал карбонильного углерода при $\delta = 178,3$ ppm.

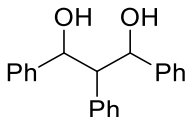


TsCl = *p*-толуолсульфонилхлорид ; TPAP = $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NRuO}_4$



TBAF = фторид тетра-*n*-бутиламмония

Задача 8. Стереизомеры 1,2,3-трифенилпропандиола-1,3



8.1. **Изобразите** все возможные стереоизомеры 1,2,3-трифенилпропандиола-1,3.

8.2. **Укажите** все ахиральные соединения.

8.3. **Укажите** все хиральные соединения.

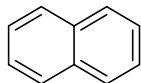
8.4. Какие из нижеперечисленных свойств или методов могут быть использованы для того, чтобы различить хиральные соединения из вопроса 8.3? **Выберите** все правильные ответы.

- температура кипения
- УФ-спектроскопия
- показатель преломления
- температура плавления
- вращение плоскости поляризации
- дипольный момент
- ЯМР-спектроскопия в ахиральной среде
- ИК-спектроскопия

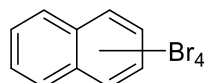
Задача 9. ЯМР, симметрия и структурный анализ

Галогениды нафталина: полезные соединения в различных сферах применения

Помимо бензола, одним из наиболее известных ароматических углеводородов является нафталин. Поэтому химия нафталина (**1**) была широко изучена и были синтезированы многие его производные. Галогениды такого широко применяются в органическом синтезе. По этой причине в литературе известны почти все галогенпроизводные нафталина. Как ^1H , так и ^{13}C ЯМР-спектры симметричных соединений являются характерными и позволяют исследователям в ходе анализа исключить возможные несимметричные структуры. Рассмотрим изомеры тетрабромида нафталина **2**.



1
нафталин



2
тетрабромиды нафталина

9.1. Изобразите структурные формулы всех тетрабромидов нафталина, которые имеют три сигнала в спектре ^{13}C ЯМР и один сигнал (синглет) в спектре ^1H ЯМР.

9.2. Изобразите структурные формулы всех тетрабромидов нафталина, которые имеют пять сигналов в спектре ^{13}C ЯМР.

9.3. Изобразите структурные формулы всех тетрабромидов нафталина, которые имеют шесть сигналов в спектре ^{13}C ЯМР и дублет ($J = 8-9$ Гц) в спектре ^1H ЯМР.

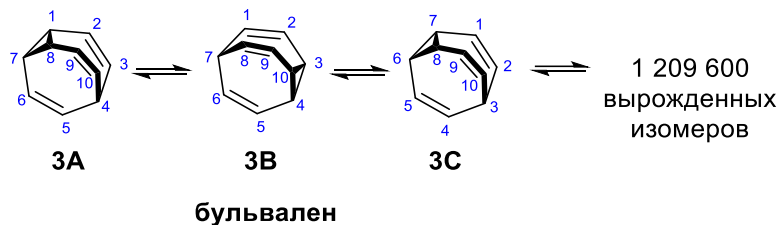
9.4. Изобразите структурные формулы всех тетрабромидов нафталина, которые имеют шесть сигналов в спектре ^{13}C ЯМР и дублет ($J = 1,5-2,0$ Гц) в спектре ^1H ЯМР.

Динамический ЯМР: быстрое преобразование между таутомерными формами и идентичными ядрами в ЯМР

Бульвален (**3**) замечательно претерпевает вырожденную перегруппировку Коупа. Без учета энантиомеров число возможных валентных таутомеров бульвалена с десятью различными позициями равно $10!/3 = 1\,209\,600$. Такое расположение позволяет всем атомам углерода и водорода казаться эквивалентными в спектре ЯМР.

При достаточно высокой температуре спектры ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР бульвалена показывают только один сигнал, усредненный к округлому пику. Но при температуре -60 °C

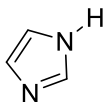
олефиновые и алифатические протоны дифференцируются, так как перегруппировка Коупа не происходит.



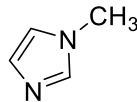
9.5. Сколько углеродных сигналов стоит ожидать в спектре ^{13}C ЯМР бульвалена при низкой температуре без учета перегруппировки Коупа?

Подпишите идентичные атомы углерода буквами **a, b, c ...** на структурной формуле.

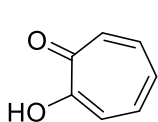
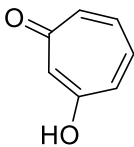
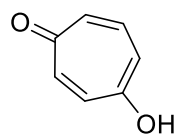
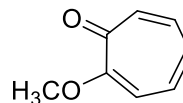
9.6. Благодаря быстрой таутомеризации некоторые молекулы дают более четкие спектры из-за кажущейся симметрии. С учетом этого, сколько сигналов можно ожидать в спектрах ^{13}C ЯМР следующих соединений?



1H-имидазол



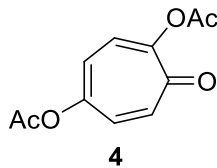
1-метил-1H-имидазол

 α -трополон β -трополон γ -трополон

2-метокситропон

9.7. В литературных источниках указано, что спектр ^{13}C ЯМР диацетата трополона **4** имеет меньше сигналов, чем можно ожидать исходя из структурных данных.

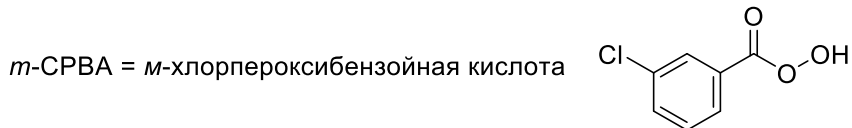
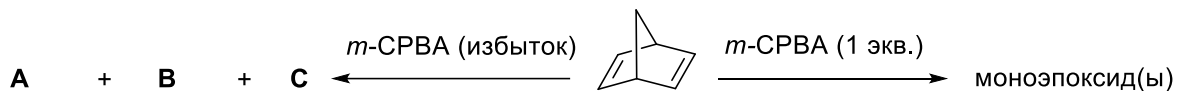
Изобразите рациональную резонансную структуру (структуры) и/или преобразование (преобразования), приводящие к такой симметрии. Сколько сигналов ожидается для этой молекулы в спектре ^{13}C ЯМР?



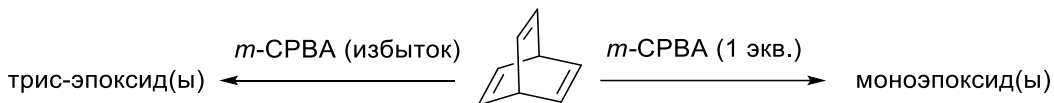
Сtereoхимия реакции эпоксидирования бициклических алкенов

9.8. Учитывая всю изложенную выше информацию, **приведите** структуры всех возможных стереоизомеров, образующихся при заданных условиях реакции.

Подсказка: **A** и **B** — изомеры с 3 сигналами, а **C** — изомер с 4 сигналами в ^{13}C ЯМР.



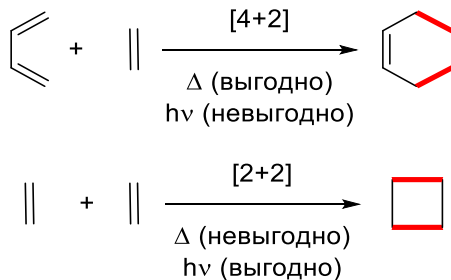
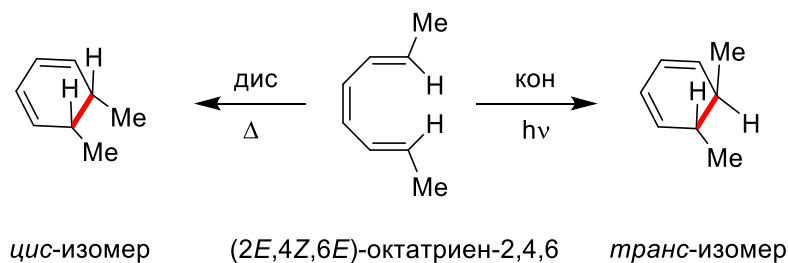
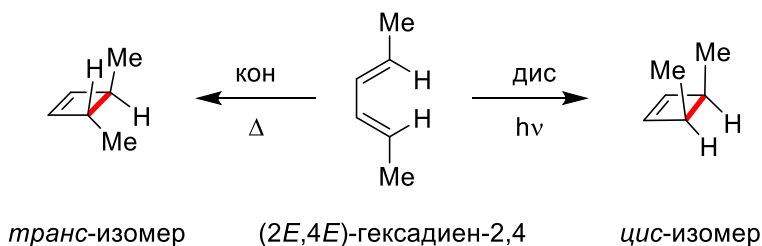
9.9. **Приведите** структурную формулу стереоизомера (стереоизомеров), образующихся в заданных условиях реакции. Сколько сигналов в спектре ^{13}C ЯМР стоит ожидать для продукта (продуктов) реакции с избытком $m\text{-CPBA}$?



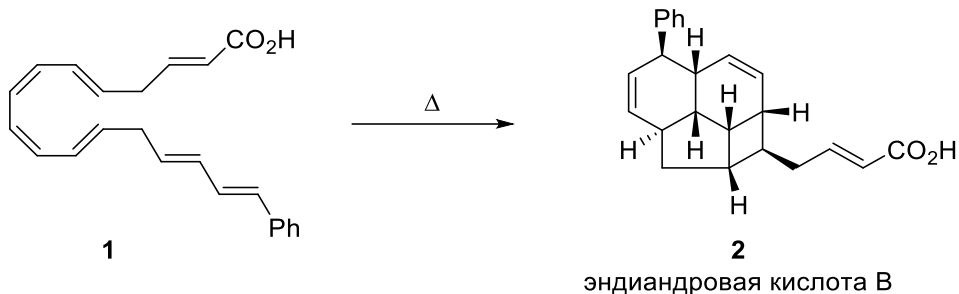
Задача 10. Правила Вудворда — Хоффмана — и перициклические реакции

Правила Вудворда — Хоффмана, разработанные Робертом Б. Вудвордом и Роалдом Хоффманом, используются для объяснения и предсказания некоторых стереохимических аспектов и энергии активации перициклических реакций. Они касаются всех типов перициклических реакций (и их обратных ретро-версий), а именно циклоприсоединений, сигматропных сдвигов, электроциклических, еновых и хелетропных реакций.

Правила Вудворда — Хоффмана для электроциклических реакций		
система	условия	движение
$4n$	термические (Δ)	конротаторное (кон)
	фотохимические ($h\nu$)	дисротаторное (дис)
$4n+2$	термические	дисротаторное
	фотохимические	конротаторное

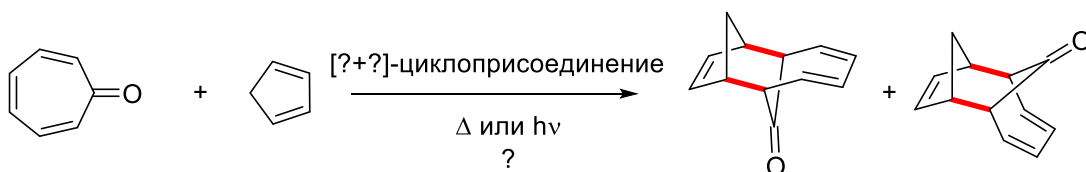


10.1. Термическая реакция соединения **1** в ходе ряда перicyклических реакций приводит к образованию эндиандровой кислоты **2**. **Изобразите** все стадии и **классифицируйте** эти перicyклические процессы.

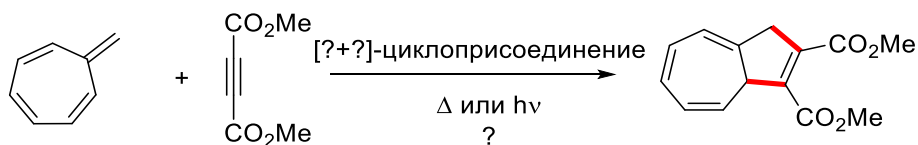


Сколько π -электронов участвует в следующих реакциях? Являются ли эти реакции термически или фотохимически разрешенными согласно правилам Вудворда — Хоффмана?

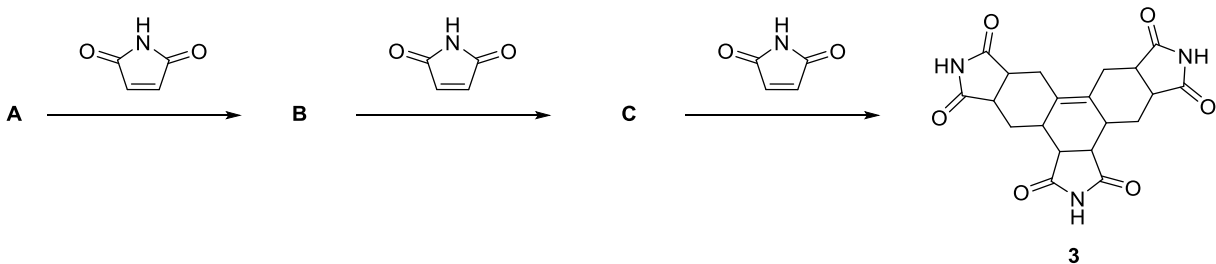
10.2.



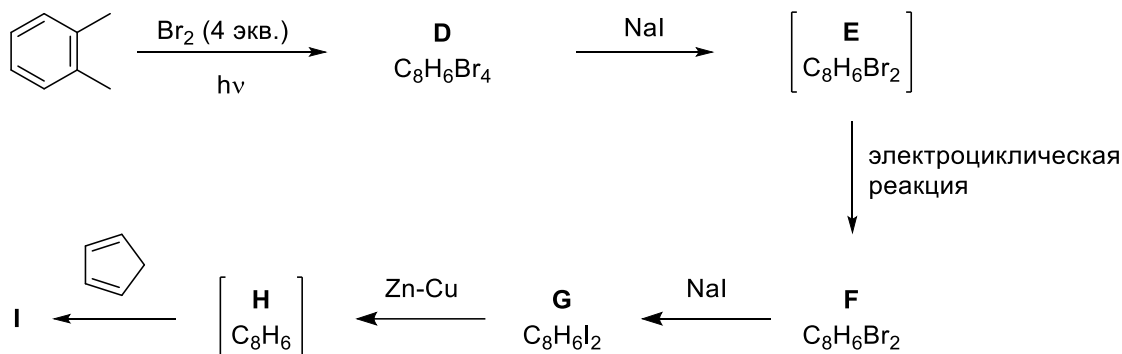
10.3.



10.4. Домино-реакция Дильса — Альдера между соединением **A** и сукцинимидом приводит к образованию аддукта **3**. **Изобразите** структурные формулы **A–C**.



10.5. Следующая схема иллюстрирует синтез *эндо*-изомера бензеноидного тетрациклического углеводорода **I** из *o*-ксилола. Отщепление брома от тетрабром-*o*-ксилола **D** иодидом натрия приводит к реакционноспособному интермедиату, который претерпевает 4π -электроциклическую реакцию с образованием соединения **F**. Изобразите структурные формулы интермедиатов и продуктов **D–I**.

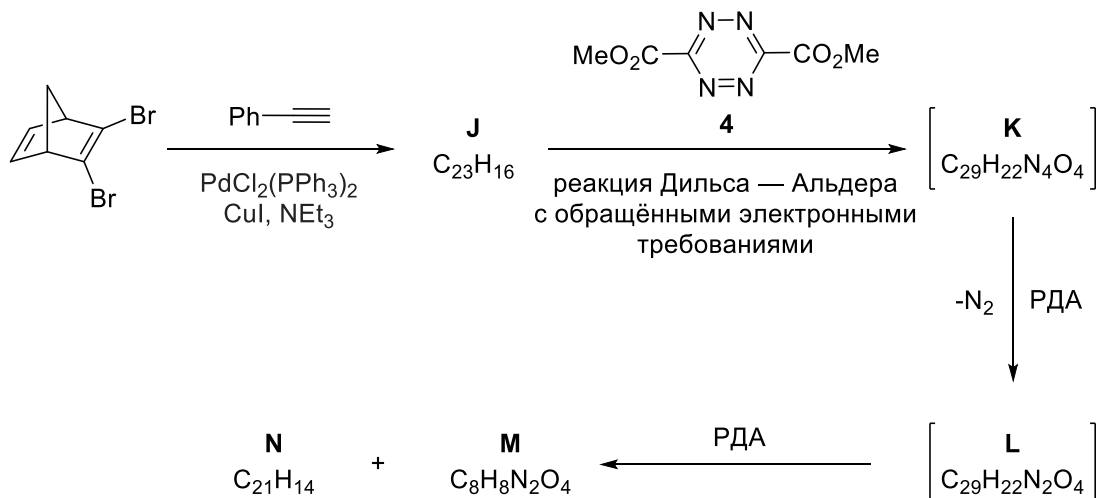


Ретро-реакция Дильса — Альдера

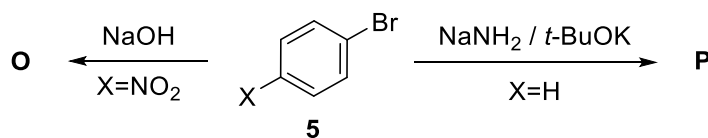
Ретро-реакция Дильса — Альдера (РДА) представляет собой процесс, обратный реакции Дильса — Альдера, т. е. образование диена и диенофила из циклогексена. Обычно РДА инициируется нагреванием. В некоторых случаях, в зависимости от строения субстрата, низкой температуры для ее проведения достаточно.

10.6. Циклопентадиены являются очень полезными промежуточными соединениями в органическом синтезе и координационной химии. Родоначальный (незамещенный) циклопентадиен получают термическим разложением дициклопентадиена. Однако замещенные циклопентадиены обычно неустойчивы из-за быстрой миграции эндоциклических двойных связей. Как следствие, практические и общие методы синтеза замещенных циклопентадиенов ограничены. На следующей схеме показан синтез замещенного циклопентадиена. Кроме РДА, в этом синтезе используется также реакция ДА с обращенными электронными требованиями, т. е. циклоприсоединение между электронодонорным диенофилом и акцепторным диеном (таким как тетразин **4**) через взаимодействие ВЗМО диенофила и НВМО диена.

Изобразите структурные формулы интермедиатов и продуктов **J–N**.



10.7. Нуклеофильное ароматическое замещение относится к важным реакциям в синтетической органической химии. На следующей схеме реакции арилгалогенида **5** в присутствии циклического 1,3-диена протекают через два разных типа интермедиатов в зависимости от условий реакции и природы заместителя в ароматическом цикле. **Изобразите** структурные формулы продуктов (**O** и **P**) и **рассмотрите** возможные интермедиаты, которые отвечают за образование этих продуктов.

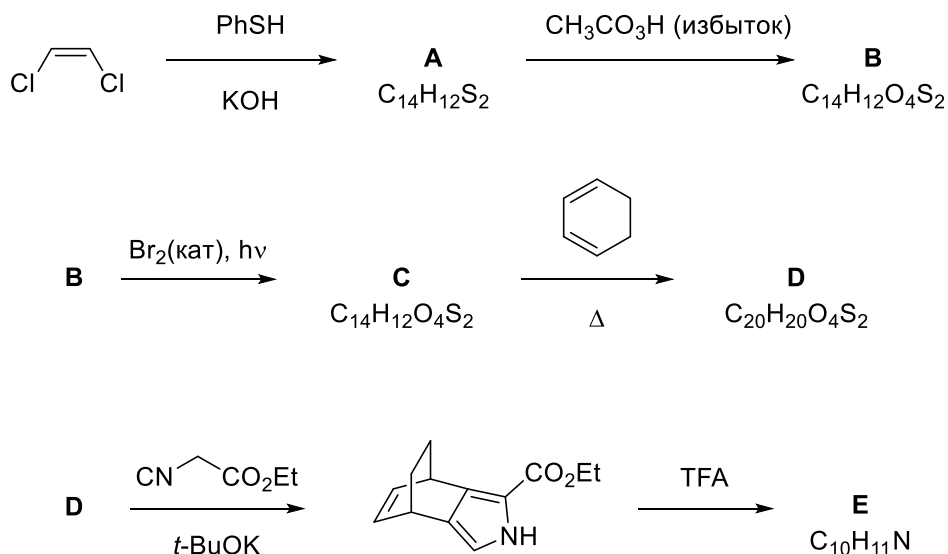


Задача 11. Бензопорфирин

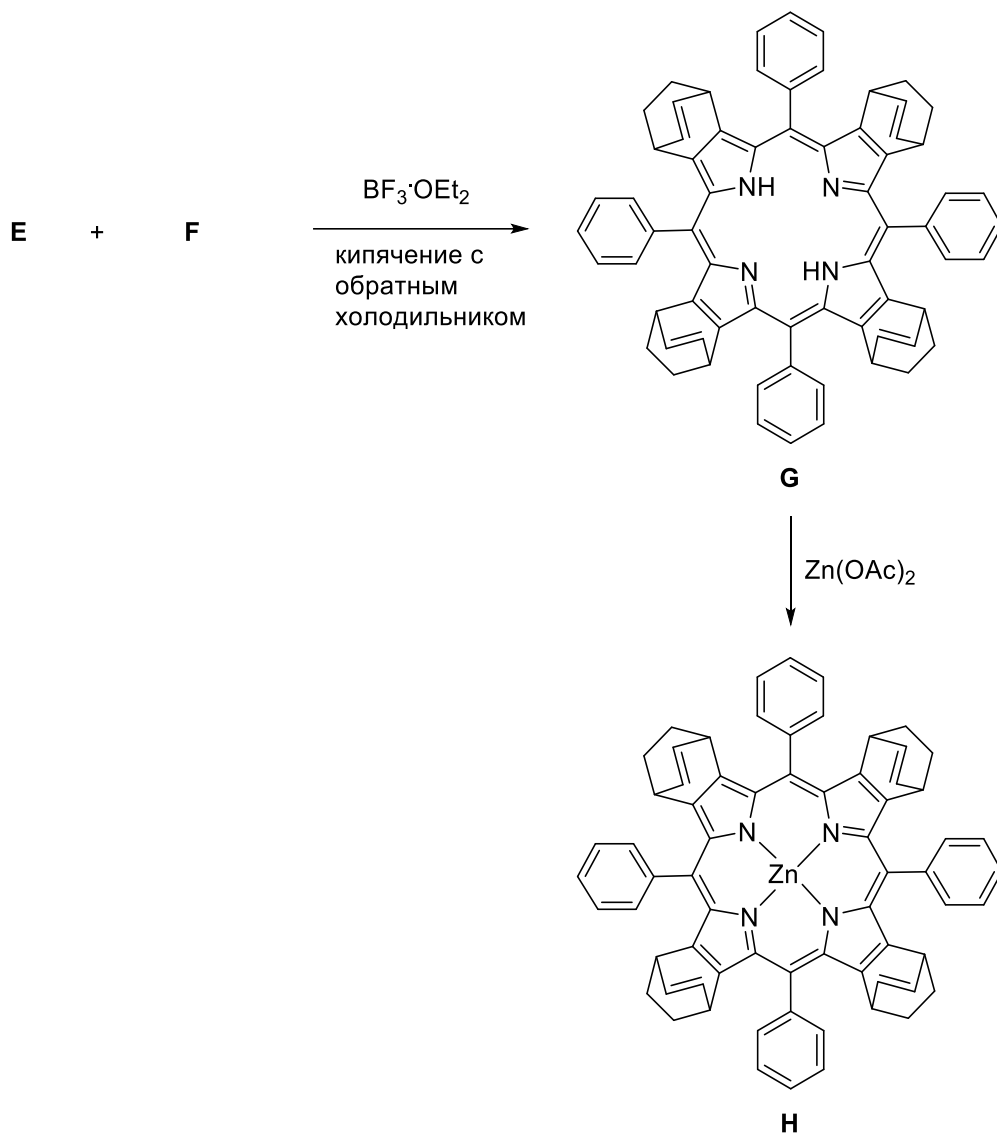
Порфирины (греч. *porphura* — фиолетовый) — это группа макроциклических органических соединений, имеющих в своем составе четыре модифицированных пиррольных фрагмента. В молекулах порфиринов содержится 26 π -электронов, 18 из которых образуют плоское порфириновое кольцо. Данные соединения являются ароматическими. В природе встречаются металлокомплексы на основе порфиринов, например гем — пигмент красных кровяных телец (эритроцитов). Бензопорфирин — это порфирин, в котором бензольное кольцо конденсировано с одним или несколькими пиррольными фрагментами.

11.1. Бензопорфирины можно получить из защищенного производного пиррола **Е**. Синтез **Е** начинается с реакции взаимодействия *цис*-1,2-дихлорэтена и тиофенола с образованием **А**. Окисление **А** приводит к веществу **В**, которое имеет в своем составе фенолсульфонильные группы. Затем *цис*-продукт **В** изомеризуется в **С** под действием каталитического количества Br_2 при УФ-облучении. Реакция Дильса — Альдера между **С** и 1,3-циклогексадиеном при нагревании приводит к образованию **Д**, которое превращается в сложный эфир пирролкарбоновой кислоты в реакции с этилизоцианоацетатом. Затем на эфир действуют трифторуксусной кислотой (ТФА), и образуется пиррольное производное **Е**.

Приведите структуры веществ **А–Е** с указанием стереохимии там, где это необходимо.

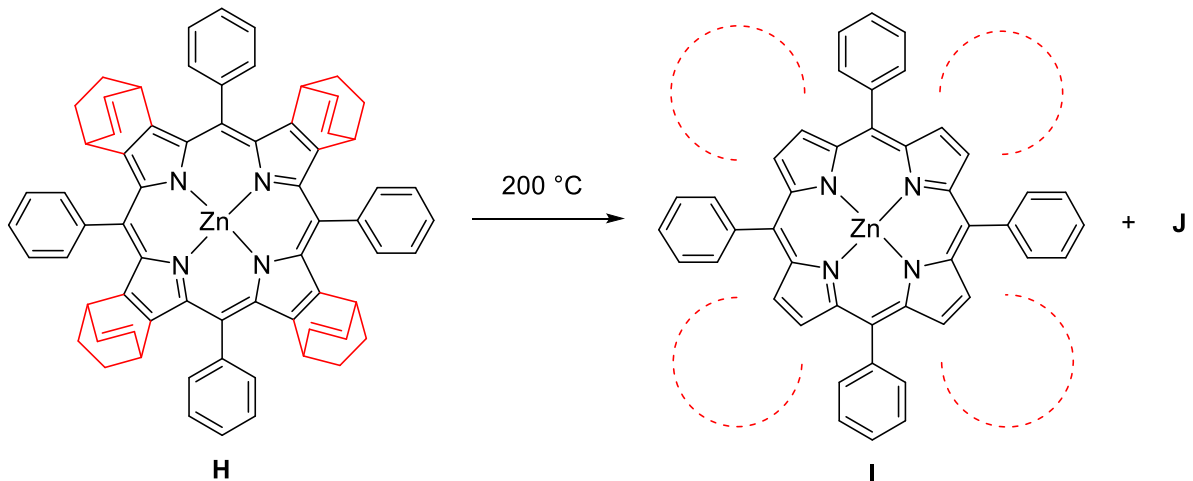


11.2. Порфирины легко образуются при циклизации пиррольных производных с альдегидами. **Приведите** структуру альдегида **F** и **определите** степень окисления цинка в веществе **H**.



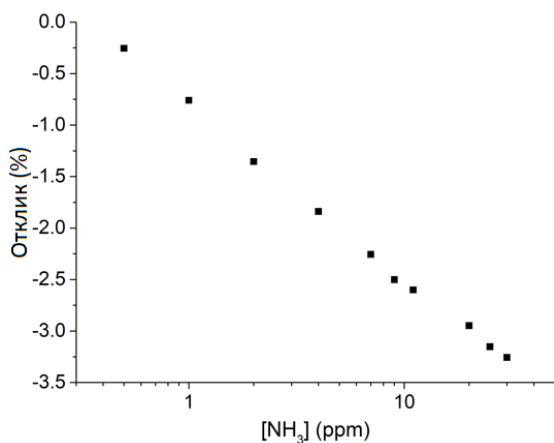
11.3. При нагревании в вакууме **H** посредством ретро-реакции Дильса — Альдера превращается в более сопряженный продукт.

Закончите структуру вещества **I**, **нарисуйте** фрагменты молекулы **I** в выделенных кругах (фрагменты в каждом круге одинаковые) и структурную формулу **J**.



Аммиак является важным метаболитом, по количеству которого в организме можно судить о каком-либо заболевании, поэтому необходимо создание чувствительных детектирующих систем на это соединение. В нормальных физиологических условиях аммиак удаляется из крови со слабощелочным рН через кожу или легкие. Дисфункция печени или почек, которые ответственны за превращение аммиака в мочевины, приводит к увеличению концентрации аммиака в выдыхаемых парах или моче. Следовательно, определение аммиака, выделяемого через легкие или мочу, может быть использовано для ранней диагностики болезней печени и желудка. Поэтому так важно создание сенсорных систем для измерения концентрации аммиака с чувствительностью 50 ppb — 2 ppm и быстрым временем отклика.

Для решения данной проблемы был создан оптоволоконный газовый сенсор на аммиак с использованием вещества **I**, в котором аммиак изменяет пропускание оптоволоконна. С использованием подходящего спектрометра газ с различным содержанием аммиака пропускался через сенсор и измерялось изменение пропускания с использованием подходящего спектрометра. Результаты измерений сведены в таблицу.



[NH ₃] (ppm)	Отклик сенсора (%)
0,500	-0,2540
1,00	-0,7590
2,00	-1,354
4,00	-1,838
7,00	-2,255
9,00	-2,500
11,0	-2,600
20,0	-2,947
25,0	-3,152
30,0	-3,256

11.4. Используя линейный фрагмент зависимости отклика от концентрации, **найдите** калибровочное уравнение сенсора в виде $y = a + bx$.

11.5. Описанный сенсор использовался для определения аммиака в выдыхаемом воздухе. Выдыхаемый пациентом газ пропустили через сенсор, который показал отклик, равный $-3,812\%$. **Рассчитайте** концентрацию аммиака в выдыхаемом воздухе.

Задача 12. От голубого к зеленому, бирюза

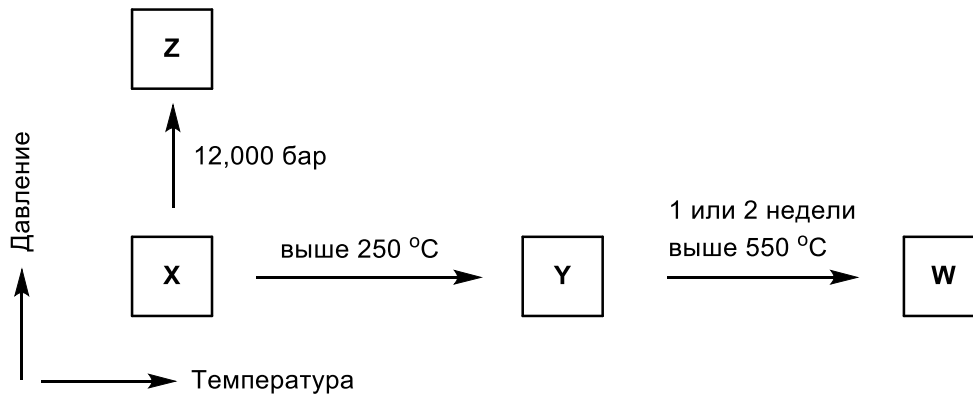
Красота бирюзового цвета озера Салда восхищает тех, кто видел его. За песчаные пляжи и бирюзовый цвет воды озеро Салда называют «турецкими Мальдивами». Оно находится на юге района Ешилова в Бурдуре. Бирюза (франц. *turquoise* — турецкий) — это прозрачный минерал, гидратированный фосфат меди и алюминия $\text{CuAl}_6(\text{PO}_4)_4(\text{OH})_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, имеющий окраску от голубой до зеленой и являющийся полудрагоценным камнем. Французское и английское название бирюзы — *turquoise* — датируется XVII веком, когда этот камень добывали в шахтах провинции Хорасан (Персия) и завозили в Европу через Турцию. В состав бирюзы входит фосфор — важный элемент в живых организмах, который входит в состав фосфатов, АТФ, АДФ и ДНК. Фосфор входит в состав минералов, из которых состоят кости и зубы. За некоторыми исключениями фосфор в минералах находится в высшей степени окисления, например в апатитах, которые являются основным промышленным источником этого элемента. Фосфаты входят в состав удобрений, корма животных, используются как разрыхлители в мучных изделиях, консерванты в газированных напитках, а также находят применение в фармацевтической отрасли. В промышленности фосфаты используются для смягчения воды, создания антикоррозийных и огнеупорных материалов, инсектицидов, моющих средств, а также для производства элементарного фосфора.



Озеро Салда

Существует три основные аллотропные модификации фосфора: **X**, **Y** и **Z**. Помимо их также получен аллотроп **W**. **X** — мягкое, воскообразное твердое вещество. Это вещество

исключительно токсичное, реакционноспособное и проявляет хемилюминесценцию. Кристаллы **X** состоят из молекул P_4 . Неядовитое, без запаха и способности к хемилюминесценции, полимерное твердое вещество **Y** получают нагреванием **X** до $250\text{ }^\circ\text{C}$ на свету. **Z** образуется под высоким давлением в инертной атмосфере из **X**. **Z** является наиболее устойчивой аллотропной модификацией фосфора и имеет слоистую структуру. Форма фосфора **W** образуется при нагревании **Y** выше $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение продолжительного времени.



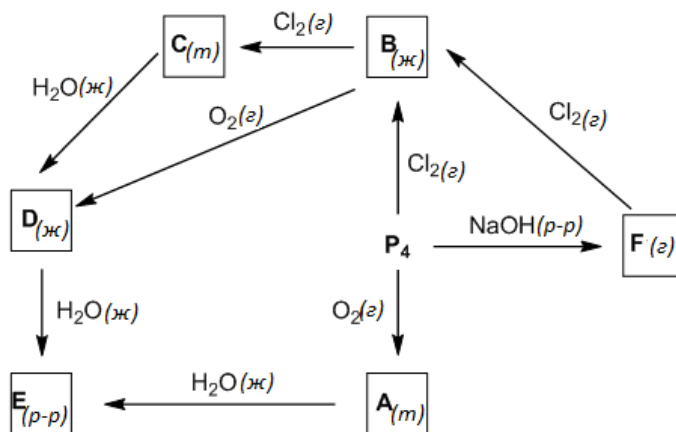
Превращения аллотропных модификаций фосфора

12.1. Определите аллотропные формы, зашифрованные **W–Z**.

12.2. Нарисуйте структуры **X–Z** и **приведите** геометрию молекул **X**.

12.3. P_4 воспламеняется на воздухе при температуре $35\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием смеси различных оксидов фосфора, поэтому его хранят под слоем воды. При взаимодействии P_4 с сухими галогенами образуются тригалогениды (PX_3) и пентагалогениды (PX_5) фосфора. PX_5 могут быть получены реакцией галогенов с PX_3 . Пентагалогениды фосфора подвергаются двухступенчатому гидролизу с образованием кислот. Фосфорилгалогениды получают действием на пентагалогениды расчетного количества воды или окислением тригалогенидов кислородом. Растворение в воде смеси оксидов фосфора происходит с шипением, выделением тепла и образованием ряда кислот. Реакция P_4 с гидроксидом калия или натрия приводит к выделению фосфина как основного продукта и образованию гипофосфита калия или натрия как побочного. Фосфин самопроизвольно сгорает в атмосфере хлора с образованием тригалогенида (PX_3) и пентагалогенида (PX_5) фосфора.

Приведите формулы веществ **A–F**.



При взаимодействии фосфора с избытком галогена образуется пентагалогенид, например PCl_5 . Для образования смешанных пентагалогенидов, таких как PF_2Cl_3 , к тригалогениду фосфора добавляют другой галоген в виде простого вещества.

12.4. **Нарисуйте** структуры Льюиса молекул PCl_5 и PF_2Cl_3 .

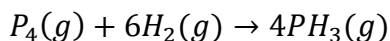
12.5. Используя теорию ОЭПВО, **определите** геометрию молекул PCl_5 и PF_2Cl_3 .

12.6. **Определите** полярность молекул PCl_5 и PF_2Cl_3 .

12.7. **Сравните** длины связей $\text{P}-\text{Cl}$ в аксиальном и экваториальном положениях.

12.8. **Нарисуйте** схему гибридизации орбиталей в PF_2Cl_3 и **укажите**, какие орбитали участвуют в образовании аксиальных и экваториальных связей.

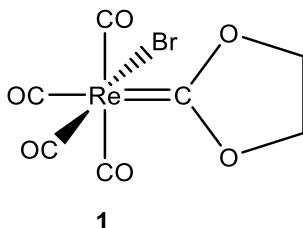
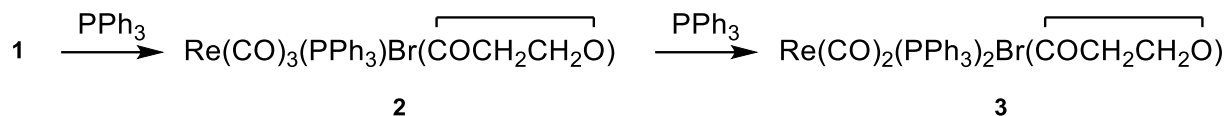
12.9. **Рассчитайте** ΔH реакции образования PH_3 из простых веществ, представленной ниже. Используйте следующие значения энергий связей (кДж/моль): $\text{P}-\text{P}$ 213, $\text{H}-\text{H}$ 435, $\text{P}-\text{H}$ 326.



Фосфорорганические соединения в основном имеют в своем составе фосфор в степенях окисления (III) или (V), на чем основывается классификация этих соединений. Фосфорорганические соединения широко используются как нуклеофилы и лиганды и имеют два основных применения — это реагенты в реакции Виттига и вспомогательные фосфиновые лиганды в гомогенном катализе. Их нуклеофильность подтверждается в реакции с

алкилгалогенидами с образованием солей фосфония. Фосфины — нуклеофильные катализаторы в органическом синтезе, например, в реакциях Раухута — Куррье и Бейлиса — Хиллмана.

Трифенилфосфин (Ph_3P) является распространенным фосфорорганическим соединением, используемым в синтезе органических и металлорганических веществ. При кипячении с обратным холодильником соединения **1** в толуоле с избытком Ph_3P сначала образуется соединение **2**, а затем **3**.



Спектральные данные веществ **1–3** сведены в таблице.

	1	2	3
^1H ЯМР	4,83 синглет	7,62–7,41 (м, 15H) 4,19 (м, 4H)	7,70–7,32 (м, 30H) 3,49 (с, 4H)
^{13}C ЯМР	224,3 187,2 185,3 184,0 73,3	231,0 194,9 189,9 188,9 129,0–134,7 (несколько пиков) 72,2	237,1 201,8 193,8 127,7–134,0 (несколько пиков) 68,80
ИК		2038 cm^{-1} 1958 cm^{-1} 1906 cm^{-1}	1944 cm^{-1} 1860 cm^{-1}
Масс(m/z)		684,5	919,7

12.10. Определите структуры веществ **2** и **3**.

Подсказка: для вещества 1 сигнал в спектре ^{13}C ЯМР 224,3 м. д. находится в области карбеновых углеродов; сигналы при 184 и 202 м. д. соответствуют карбонильным атомам углерода; сигнал при 73.3 м. д. соответствует сигналу углеродов этиленового мостика в этиленгликолевых комплексах.

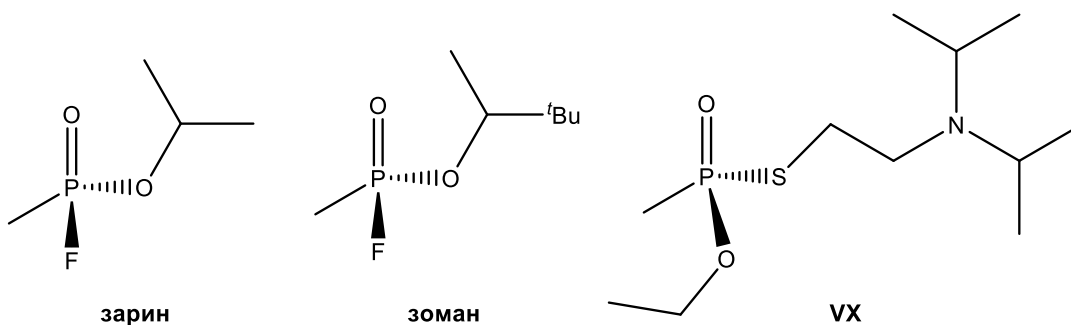
12.11. Определите, является ли **2** осевым (*mer*) или граневым (*fac*) изомером.

Подсказка: в ИК-спектре вещества 2 наблюдаются три частоты колебания связей CO с одинаковыми интенсивностями. Протоны этиленового фрагмента дают в спектре ^1H ЯМР мультиплет.

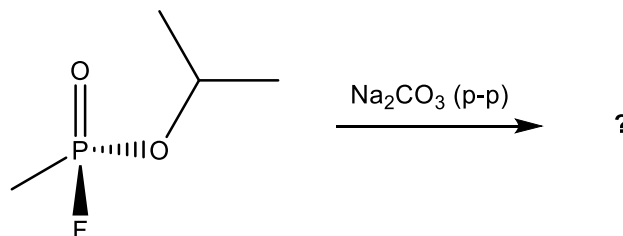
12.12. Определите геометрию комплекса **3** (*цис* или *транс*).

Подсказка: в ИК-спектре вещества 3 наблюдаются две частоты колебаний связей CO с примерно одинаковыми интенсивностями при 1944 и 1860 см^{-1} . Спектр ^{31}P ЯМР имеет один сигнал.

Некоторые фосфорорганические соединения, такие как **зарин**, **зоман** и **VX**, относят к классу нервно-паралитических газов несмотря на то, что при комнатной температуре все три вещества находятся в жидком агрегатном состоянии. В 1993 году была подписана Конвенция о запрете химического оружия, согласно которой страны-участницы Конвенции обязуются прекратить производство химического оружия и уничтожить химическое оружие и любые объекты по его производству до 2012 года. Зарин разлагается при комнатной температуре под действием раствора Na_2CO_3 с образованием NaF и натриевой соли фосфорорганической кислоты. Гидролиз нервно-паралитического агента VX происходит в более жестких условиях, а именно действием раствора NaOH при температуре 360 К в течение нескольких часов.



12.13. Определите, какая соль образуется при гидролизе зарина.



зарин

Ниже приведены два октаэдрических комплекса хрома, содержащих в качестве лигандов CO, PF₃ и PCl₃. В октаэдрическом комплексе наблюдается т. н. σ -связывание, если молекулярные орбитали комплекса есть результат донирования электронной пары на свободные d -орбитали на металле каждым из шести σ -донорных лигандов. π -Связывание наблюдается в октаэдрических комплексах в том случае, когда лиганд имеет p , d или π^* -молекулярные орбитали. Такие лиганды, как CO, CN⁻ или фосфины (PR₃), являются π -акцепторными, т. к. имеют орбитали, способные к взаимодействию с d -орбиталями металла с образованием π -связи. В большом количестве комплексных соединений π -связывание является преобладающим взаимодействием, поэтому электронная плотность с металла переходит на лиганд. В карбонильных и фосфиновых комплексах π -связывание влияет на энергию и длину связи металл-лиганд.

Ответьте на вопросы о π -взаимодействии в комплексах.

12.14. В каком комплексе связь C–O короче: Cr(CO)₅(PF₃) или Cr(CO)₅(PCl₃)?

12.15. Какой комплекс в ИК-спектре имеет полосу колебания связи C–O с большей энергией: Cr(CO)₅(PF₃) или Cr(CO)₅(PCl₃)?

Задача 13. Оксиды со структурой шпинели

Оксиды d-металлов, например Fe_3O_4 , Co_3O_4 и ряд других смешанных оксидов, обладают важными свойствами. Они имеют структуру минерала шпинели, MgAl_2O_4 , и их общая формула может быть записана в виде AB_2O_4 .

Смесь двух аквакомплексов нитратов переходных металлов (**A** и **B**) в стехиометрическом соотношении нагревают с образованием твердого кристаллического вещества со структурой шпинели AB_2O_4 , имеющего гранцентрированную кубическую упаковку с 8 структурными единицами AB_2O_4 на элементарную ячейку. В зависимости от расположения в элементарной ячейке двух катионов (**A** и **B**) структуру шпинели можно отнести к нормальной или обращенной. В нормальной шпинели, катионы A^{2+} занимают тетраэдрические пустоты, а катионы B^{3+} — октаэдрические; в обращенной шпинели ионы $2+$ замещены на половину ионов $3+$.

Кристаллические вещества — это упорядоченные структуры, в которых элементарная ячейка повторяется в пространстве по трем направлениям. Наименьшая группа атомов, трансляцией которой можно получить кристалл, называется элементарной ячейкой. Элементарная ячейка отражает геометрию и структуру кристалла в целом. Гранцентрированная кубическая ячейка (ГЦК) — одна из наиболее часто встречающихся структурных единиц. В простейшей ГЦК анионы (**X**) располагаются в вершинах и на центрах граней куба ($1/8$ и $1/2$ часть аниона в вершине и на грани, соответственно, поскольку вершина является общей для 8 элементарных ячеек, а грань — для 2). Катионы (**M**) располагаются в пустотах ячейки: есть 8 тетраэдрических пустот в вершинах куба и 4 октаэдрические пустоты (1 в центре куба и на ребрах куба: $12 \text{ ребер} \times 1/4$ (каждое ребро общее для 4 ячеек) = 3). Таким образом, состав элементарной ячейки — M_4X_4 , а эмпирическая формула вещества — MX . Однако элементарная ячейка шпинели состоит из 8 простейших ГЦК.



Вещество **A** массой 29,746 г нагревают с веществом **B** массой 58,202 г с образованием 24,724 г продукта AB_2O_4 . В ходе реакции катионы **A** сохраняют свою степень окисления,

а катионы **В** подвергаются окислению. Обе соли содержат одинаковое число молекул воды, ионов металлов и нитрат-ионов. Элементный анализ шпинели показал, что в ней содержится 6,538 г катиона **А** и 11,786 г катиона **В**. Конечное вещество является диамагнитным. Используя указанную информацию, ответьте на вопросы.

13.1. Определите формулы солей **А** и **В**.

13.2. Нарисуйте структуру одного из комплексов i) без и ii) с одним нитрат-ионом во внутренней сфере в качестве бидентантного лиганда. **Определите**, есть ли центр инверсии в предложенных вами структурах. Инверсия — это операция симметрии, которая осуществляется через отражение фигуры через определенную точку (центр инверсии).

13.3. Расположите ионы металлов в элементарной ячейке и **определите**, к какому типу шпинели относится структура.

Рентгеноструктурный анализ AB_2O_4 дает значение параметра ячейки 8,085 Å. Ячейка состоит из 8 простейших ГЦК, и ее параметр соответствует длине ребра куба.

13.4. Нарисуйте одну элементарную ГЦК AB_2O_4 и **расположите** атомы в ней.

13.5. Чему равна плотность AB_2O_4 ? (подсказка: $1 \text{ \AA} = 1,0 \cdot 10^{-10} \text{ м}$)

При взаимодействии шпинели с другими переходными металлами (М) образуется шпинель AB_2O_4 , допированная атомами М, которые могут занимать как позиции А, так и В. АО (**монооксид А**) является побочным продуктом данной реакции.

13.6. В веществе **С** М — Mn^{2+} , а в веществе **Д** — Ni^{2+} . **Определите**, как будут располагаться Mn^{2+} и Ni^{2+} в кристаллических структурах **С** и **Д** соответственно. Считайте, что энергия расщепления октаэдрическим полем в Ni^{2+} и V^{3+} равна 11500 см^{-1} и 20800 см^{-1} соответственно, а энергия спаривания электронов равна 19500 см^{-1} .

Если допирование производят в малых количествах, то в некоторых случаях металл-допанат ведет себя как свободный ион в решетке (это означает, что электроны М взаимодействуют только с ближайшими атомами и локализованы между этими атомами и ионом М). Ион Mn^{2+} ведет себя как свободный ион со своими локализованными электронными энергетическими уровнями.

13.7. Нарисуйте расщепление орбиталей в Mn^{2+} и **определите**, являются ли вещества, содержащие этот ион, парамагнитными или диамагнитными.

Спиновая составляющая магнитного момента может быть рассчитана по формуле:

$$\mu(\text{спиновая}) = (n(n+2))^{1/2},$$

где n — число неспаренных электронов. Однако необходимо вносить поправку в формулу при наличии сильного межэлектронного взаимодействия. Поправочный коэффициент α используется для основного состояния (где $\alpha = 4$ для невырожденного и $\alpha = 2$ для вырожденного основного состояния). Вырождение может быть определено из электронной конфигурации: полностью и наполовину заполненным уровням соответствует невырожденное, а для частично заполненным — вырожденное состояние), $\lambda = 88 \text{ см}^{-1}$ для Mn^{2+} и -315 см^{-1} для Ni^{2+} , а также энергия расщепления (Δ равна 5000 см^{-1} для Mn^{2+} и 11500 см^{-1} для Ni^{2+}). Тогда формула для эффективного магнитного момента имеет вид:

$$\mu_{\text{эфф}} = \mu(\text{спиновая}) \left(1 - \frac{\alpha\lambda}{\Delta}\right).$$

Магнитная восприимчивость может быть определена экспериментально. Она зависит от магнитного момента (если не учитывать вклад диамагнитной компонента), и данная зависимость имеет вид:

$$\mu_{\text{эфф}} = \sqrt{\frac{3kX_m T}{L\mu_0\chi\mu_B^2}} = 0,7977\sqrt{X_m T} \text{ и } 1 \mu_B = \frac{eh}{4\pi m_e} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Дж } T^{-1}$$

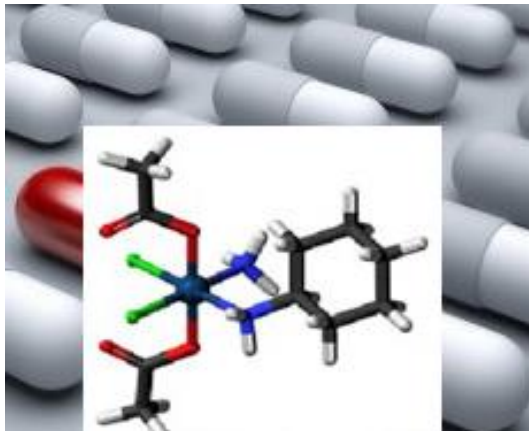
где k — постоянная Больцмана; L — постоянная Авогадро; μ_0 — магнитная проницаемость вакуума; T — температура (К), X_m — молярная магнитная восприимчивость ($\text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$).

13.8. Рассчитайте значения магнитной восприимчивости продуктов **C** (25,433 г) и **D** (25,471 г) при температуре $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Каждый из продуктов получен из $24,724 \text{ г AB}_2\text{O}_4$.

13.9. Расположите ионы **A**, **B**, Mn^{2+} и Ni^{2+} в кристаллической решетке и **заполните** таблицу. Для описания электронной конфигурации октаэдрического (O_h) расщепления используйте t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) и e_g ($d_{x^2-y^2}$, d_{z^2})-орбитали; для тетраэдрического (T_d) — t_2 и e -орбитали. Если происходит искажение структуры, то **предскажите** тип(ы) искажения(й) и **покажите**, какое расщепление d-орбиталей ему соответствуют.

М	Геометрия	Электронная конфигурация	Вырожденность	Тип искажения

Задача 14. Комплексы платины как противоопухолевые препараты

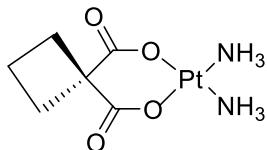


Медицинская неорганическая химия лекарственных препаратов на основе металлов — это широкая область исследований, связанная с ионами и комплексами металлов и их клиническим применением. Эта область развилась с открытием противоопухолевого препарата цисплатина. Цисплатин, или *цис*-диамминдихлороплатина(II) — порошок желтого цвета, противоопухолевый препарат, широко использующийся в лечении множества опухолей, в особенности опухолей яичек, яичников, головы и шеи.

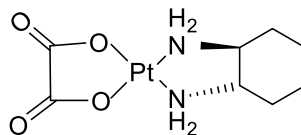
Синтез цисплатина начинается с $K_2[PtCl_4]$, но с момента опубликования более чем 100 лет назад он претерпел некоторые изменения. Основные проблемы заключаются в наличии примесей и образовании побочного продукта *транс*-платина. Сейчас пути синтеза по большей части основываются на методе, предложенном в 1970-х гг. Дхарой. На первой стадии $K_2[PtCl_4]$ реагирует с избытком KI, и платиновый комплекс превращается в иодный аналог (A). Затем к соединению A добавляется NH_3 и благодаря обмену лигандов, в ходе которого два лиганда NH_3 замещают два лиганда иода, образуется соединение B. B — твердое вещество желтого цвета, которое фильтруют, сушат и смешивают с водным раствором $AgNO_3$. Нерастворимый AgI отфильтровывают, в результате чего получается нитрат *цис*-диамминдиакваплатины(II) (C); к раствору C затем добавляют избыток KCl для образования цисплатина (D).

Эффективность синтеза основывается на сильном *транс*-эффекте иодных лигандов. Лиганды T, которые не участвуют в реакции и находятся в *транс*-положении к уходящей группе в плоскоквадратных комплексах, влияют на скорость замещения. Данный феномен называется *транс*-эффектом. Основная идея заключается в том, что лиганд, являющийся сильным σ -донором или π -акцептором, существенно ускоряет замещение лиганда в *транс*-положении. *Транс*-эффект изменяется согласно рядам ниже.

Наиболее важные противоопухолевые препараты — диамминплатины (II) цисплатин, карбоплатин и оксалиплатин — широко используются в химиотерапии для лечения многих видов рака.

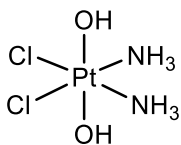


карбоплатин

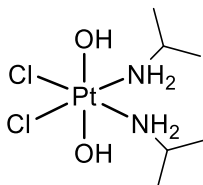


оксалиплатин

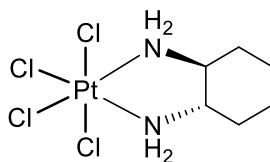
В то же время терапевтический индекс этих лекарств относительно мал; их использование часто отрицательно сказывается из-за сильной ядовитости и выработки толерантности к препаратам, что приводит к прогрессированию заболевания. Недавно были разработаны такие комплексы платины, как оксоплатин, ипроплатин, ормаплатин и сатраплатин, которые уже были испытаны (оксоплатин) или находятся на клинических испытаниях.



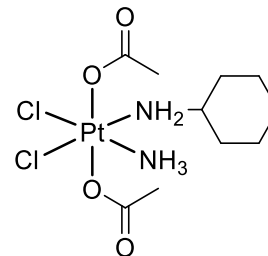
оксоплатин



ипроплатин



ормаплатин



сатраплатин

14.7. Все комплексы имеют одинаковую геометрию и степень окисления центрального атома Pt в них.

Укажите степень окисления Pt и геометрию комплексов.

14.8. Какой из комплексов Pt, цисплатин или сатраплатин, является кинетически более инертным в реакциях замещения?

14.9. Оксаплатин является одним из изомеров комплекса состава $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2(\text{OH})_2]$. **Изобразите** все стереоизомеры и **укажите** хиральный (хиральные).

Комплексы платины (оксоплатин, ипроплатин, ормаплатин и сатраплатин) могут рассматриваться как пролекарства, которые активируются биологическими восстановителями, такими как тиолы, аскорбиновая кислота и глутатион (GSH) для уничтожения раковых клеток.

В одном из опытов, например, восстановление *цис,транс,цис*-[PtCl₂(OCOCH₃)₂(NH₃)₂] (**G**, пролекарство) схожей с сатраплатином структуры водным экстрактом из раковых клеток (A2780, A2780cisR и HT-29) приводит к образованию цисплатина (**D**, лекарство) и свободного ацетат-иона по схеме ниже.



14.10. Изобразите структурную формулу **G**.

14.11. Покажите расщепление d-орбиталей иона металла в **G** и **запишите** его электронную конфигурацию.

14.12. Выберите, каким комплексом является **G**: парамагнитным или диамагнитным.

14.13. Комплексное соединение **G** образует моноклинную кристаллическую решетку со следующими параметрами: длины ребер элементарной ячейки: $a = 14,9973$, $b = 8,57220$, $c = 11,1352$ Å, угол β в элементарной ячейке = $126,7690^\circ$, количество формульных единиц в элементарной ячейке (Z) = 4, $M = 436,16$ г/моль (в кристаллическом виде в состав комплекса входит одна молекула воды).

Найдите плотность (ρ) комплексного соединения.

Подсказка: объем элементарной ячейки в моноклинной кристаллической решетки равен $V = a \times b \times c \times \sin \beta$.

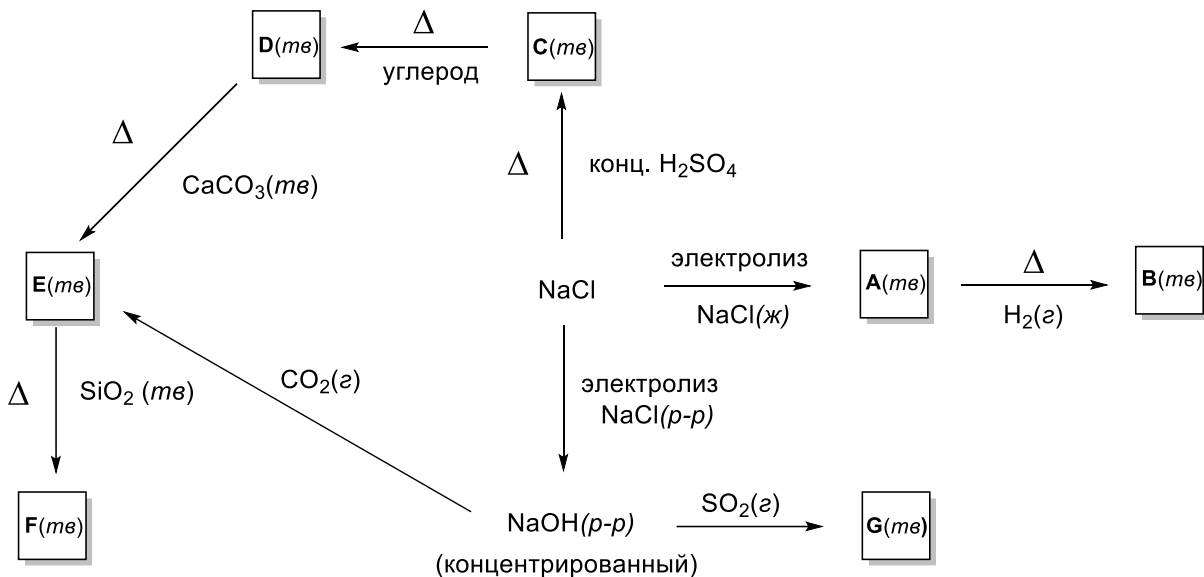
Задача 15. Соединения натрия из соли

Бассейн Соленого озера в Турции имеет большое значение для сохранения биологического разнообразия и по международной классификации является водно-болотными угодьями. Это также одно из самых населенных птицами озер Турции. Здесь живут 85 видов птиц, 129 видов насекомых (4 из них эндемики), 15 видов млекопитающих и 38 эндемичных видов растений. Этим озером удовлетворяется около 40 % нужд Турции в соли (в виде поваренной соли). Соль в Соленом озере появляется из-за дождей, которые под землей иссыкают и плавят ранее сформированные соляные купола, вынося соль на тектонические линии. Соль на Соленом озере получают выпариванием озерной воды под солнцем. Система резервуаров используется в производстве соли и солнечной энергии.



Соленое озеро

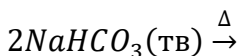
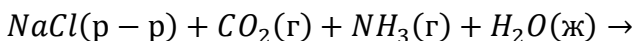
Поваренная соль — одно из самых распространенных домашних химических веществ. Она состоит на 97-99 % из хлорида натрия — ионного соединения с формулой NaCl , показывающей соотношение ионов натрия и хлорид-ионов 1:1. NaCl — вещество, вносящее наибольший вклад в солевой состав морской воды и внеклеточной жидкости многоклеточных организмов. В пригодном к употреблению виде хлорид натрия используется как пищевая добавка и консервант. Другое важное применение хлорид натрия находят в предотвращении гололеда на дорогах. Большие количества хлорида натрия используются и во многих промышленных процессах, например, в производстве щелочи и хлора, соды, а также в таких отраслях, как умягчение воды, медицина, сельское хозяйство, пожаротушение и очистка поверхностей. NaCl используется прямо или косвенно для получения многих соединений натрия, которые потребляются в большинстве производств мира. Приведенная схема показывает получение некоторых соединений натрия из NaCl .



15.1. Запишите формулы продуктов А–Г.

Карбонат натрия (Na_2CO_3 , кальцинированная сода) применяется преимущественно в производстве стекла, которое получают в основном из природных ресурсов, например, минерала троны $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Он также может быть получен из NaCl , CaCO_3 и NH_3 с использованием метода, изобретенного бельгийским химиком Эрнестом Сольве в 1863 году. Ключевая стадия включает в себя реакцию $\text{NH}_3(\text{г})$ и $\text{CO}_2(\text{г})$ в насыщенном $\text{NaCl}(\text{р-р})$. Из возможных ионных соединений, которые могут осаждаться из такой смеси (NaCl , NH_4Cl , NaHCO_3 и NH_4HCO_3), наименее растворимый — *гидрокарбонат натрия* (бикарбонат натрия, NaHCO_3). Его отделяют от раствора фильтрованием и затем превращают в карбонат натрия (Na_2CO_3) нагреванием. Исходя из данного объяснения:

15.2. Допишите уравнения реакций ниже.



15.3. Как, используя CaCO_3 (известняк), добыть CO_2 , нужный для получения NaHCO_3 ?

15.4. Изобразите структуру CaCO_3 по Льюису со всеми резонансными формами и покажите формальные заряды каждого атома в структуре.

15.5. Опишите геометрию и **предложите** подходящую схему гибридизации центрального атома в ионе CO_3^{2-} .

15.6. Сравните длины связей в CO_3^{2-} , CO и CO_2 и расположите их в порядке возрастания.

NaCl кристаллизуется в гранцентрированной кубической структуре (fcc). Плотность NaCl равна 2180 кг/м^3 , ионный радиус Na^+ равен 99 пм.

15.7. Сколько атомов находится в элементарной ячейке? **Какие атомы** занимают октаэдрические пустоты?

15.8. Вычислите длину ребра элементарной ячейки NaCl и ионный радиус Cl^- (в пм).

15.9. Щелочные металлы быстро реагируют с кислородом с образованием нескольких различных оксидов металлов. При определенных условиях, обычно при тщательном контроле подачи кислорода, оксид M_2O может быть получен для любого из щелочных металлов. Литий реагирует с избытком кислорода с образованием ...**(А)**... и небольшого количества ...**(В)**.... Натрий реагирует с избытком кислорода, преимущественно давая ...**(С)**... и небольшое количество ...**(D)**.... Калий, рубидий и цезий реагируют с избытком кислорода с образованием ...**(Е)**..., ...**(F)**... и ...**(G)**....

Заполните пропуски **(А–G)** соответствующими формулами оксидов металлов.

15.10. Изобразите структуры оксид-, пероксид- и супероксид-ионов по Льюису.

15.11. Изобразите энергетическую диаграмму молекулярных орбиталей пероксид- и супероксид-ионов и **сравните** длины и энергии их связей.

При кристаллизации LiClO_4 , NaClO_4 и KClO_4 из водного раствора, который содержит (или не содержит) молекулы воды, называемые кристаллизационной водой как часть структур твердых веществ (впрочем, простых правил для предсказания, останутся ли ионы с их гидратными оболочками в твердом состоянии, нет), катионы с высокой плотностью заряда обычно сохраняют свои гидратные оболочки в твердом состоянии. Когда катионы имеют низкую плотность заряда, они обычно теряют свои гидратные оболочки, следовательно, образуют безводные соли. Ионные радиусы Li^+ , Na^+ и K^+ равны соответственно 76 пм, 102 пм и 138 пм.

15.12. Вычислите плотности зарядов ионов в $\text{Кл}\cdot\text{мм}^{-3}$.

15.13. Какой из перхлоратов будет наиболее склонен образовывать безводную соль?

Задача 16. Термальные источники Турции и химия серы

Турция — одна из 7 стран мира, богатых термальными источниками: их почти 1300 по всей Анатолии. В таких городах, как Анкара, Бурза, Балыкесир, Ялова, Эрзурум, Сивас и Афьонкарахисар, находятся термальные отели. Афьонкарахисар, находящийся в Эгейском регионе, — самый известный своими термальными источниками город Турции. Термальные воды Афьонкарахисара содержат более 42 различных минералов и множество элементов в следовых количествах. Наибольшую концентрацию имеют сера, кальций, хлориды, натрий и карбонаты. Среди всех минералов сера имеет значение как “элемент природной красоты”, поскольку человеческому организму она необходима для синтеза коллагена, который поддерживает кожу эластичной, красивой и молодо выглядящей. Более того, сера используется для смягчения симптомов многих кожных заболеваний, в том числе дерматита, экземы, перхоти и бородавок. Люди с артритом могут облегчить свою боль, приняв успокаивающую ванну в термальном серном источнике. Минеральные воды, содержащие соединения серы, понижают уровень холестерина и кровяное давление. Поэтому химия серы – важный предмет для обсуждения. В этой задаче вы изучите химию серы, рассматривая ее разные реакции и соединения.



Горячий источник

Сера добывается в виде простого вещества из подземных залежей. Она имеет сложную аллотропию с множеством аллотропных модификаций, однако самой распространенной модификацией являются зигзагообразные кольца S_8 (орторомбическая сера, α -форма).

16.1. Изобразите структуру молекулы S_8 и **укажите**, имеет ли эта молекула горизонтальную плоскость симметрии или нет.

При горении S_8 в кислороде образуется соединение **A**. Дальнейшее каталитическое окисление соединения **A** дает вещество **B**. Реакция **A** и **B** с водой (гидролиз) приводит к образованию **C** и **D**. Соединение **D** — оксокислота, которая является одним из основных веществ мировой химической промышленности.

16.2. Запишите формулы соединений **A–D**.

16.3. Изобразите геометрию этих соединений по названиям образуемых ими структур.

16.4. Укажите степени окисления атомов серы в **C** и **D**.

16.5. Напишите уравнения химических реакций получения **A–D**.

Соединение **A** может быть также получено нагреванием сульфида щелочного или щелочноземельного элемента, такого как CaS , в избытке воздуха.

16.6. Запишите уравнение химической реакции синтеза **A** из CaS .

Во время реакции **D** и **B** образуется соединение **E**, которое является тяжелой и коррозионной жидкостью и используется как стандартный реактив для сульфирования.

16.7. Напишите уравнение химической реакции получения **E** из **D**.

16.8. Приведите молекулярную формулу и **изобразите** структуру **E**.

16.9. Определите степени окисления атомов серы в **E**.

Реакция S_8 со стехиометрическим количеством хлора дает вещество **F**, а дальнейшая реакция **F** с избытком хлора приводит к образованию **G**, которое используется как прекурсор для синтеза серных красителей и синтетического каучука. В реакции **G** с **B** получают соединения **H** и **A**. **H** — ядовитое вещество, применяется как хлорирующий агент в органическом синтезе.

16.10. Запишите молекулярные формулы и изобразите структуры **F**, **G** и **H**.

16.11. Приведите уравнения химических реакций синтеза **F**, **G** и **H**.

Один из наиболее часто встречающихся серных минералов — пирит (FeS_2 , дисульфид железа(II)), называемый золотом дураков из-за своего латунно-желтого цвета, из-за которого многие люди и считают, что это золотая руда. Обработка пирита хлороводородной кислотой приводит к образованию бесцветного, горючего, водорастворимого газа с запахом “тухлых яиц” — соединения **I**. Соединение **I** растворяют в термальных водах для спа-процедур, поскольку известно, что терапевтические эффекты термальных вод прямо коррелируют с концентрацией серы в них. Соединение **I** чуть тяжелее воздуха и может быть обнаружено с помощью бумажной полоски с нанесенным ацетатом свинца(II), на которой происходит реакция между ацетатом свинца(II) и **I**, образуя вещество **J**. Кроме того, при окислении **I** может быть получено вещество **A**.

16.12. Запишите молекулярные формулы **I** и **J**.

16.13. Изобразите структурную формулу **I** и **укажите** ее геометрию.

16.14. Напишите уравнения реакций получения **I** и **J**.

Оксокислоты серы — вещества, содержащие атомы серы, кислорода и водорода. У серы есть несколько оксокислот. Одна из них — тиосерная кислота с молекулярной формулой $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Она может быть получена реакцией сульфитов с **I**. Контролируемое окисление триоксида серы с помощью MnO_2 в кислом растворе дает другую оксокислоту серы, называемую дитионовой кислотой, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$.

16.15. Запишите уравнения реакций получения $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$.

16.16. Изобразите структурные формулы $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$.

Тиосульфат-ион ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) — очень хороший комплексообразующий агент для Ag^+ , поэтому он применяется в фотографии для удаления непрореагировавшего AgBr с экспонированной пленки. При реакции тиосульфата натрия с AgBr образуется натриевая соль комплексного соединения с координационным числом 2.

16.17. Запишите уравнение химической реакции AgBr с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

16.18. Приведите структурную формулу полученного комплекса с учетом его геометрии.

16.19. Напишите электронную конфигурацию иона серебра в координационном соединении.

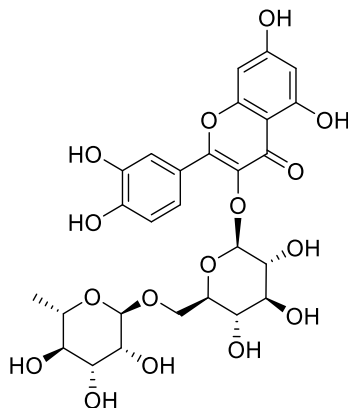
Определение содержания H_2S в термальных водах важно для спа-процедур. Для этой цели может быть использовано иодометрическое титрование. В стандартном эксперименте собирается 500 мл образца из источника термальных вод, через него пропускается $\text{N}_2(\text{г})$ для переноса всего H_2S в 50 мл 0,010 М раствора NaOH , находящегося в закрытой системе. После установления pH раствора на отметке 6,0 добавляется 12,5 мл 0,300 М раствора I_2 и 1,0 г KI . Получившийся раствор отстаивают в темноте 15 минут после закрытия колбы парафильмом. После добавления 1,0 мл раствора крахмала концентрацией 20 мг/мл, раствор титруют 0,0500 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до конечной точки. Объем затраченного $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ зафиксирован на уровне 95,62 мл.

16.20. Запишите уравнения всех химических реакций в этом эксперименте.

16.21. Вычислите концентрацию H_2S в источнике термальных вод в ppm (миллионных долях по массе), предполагая, что в источнике не было затрудняющих анализ примесей и весь H_2S из термальных вод перешел в раствор NaOH .

Задача 17. Электрохимические методы определения рутина

Флавоноиды — класс природных полифенолов, которые присутствуют во многих фруктах и овощах. Флавоноиды широко используются в повседневной жизни благодаря своим антиоксидантным и антиканцерогенным свойствам. Рутин — это вещество класса флавоноидов, состоящее из флавонола кверцетина и дисахарида рутинозы.



Структурная формула рутина.

Он обладает очень низкой токсичностью для человека, и известно, что рутин может поставлять электроны активным свободным радикалам, что дает более стабильные и «здоровые» структуры. Рутин также известен как витамин Р (Р от англ. *permeability* — проницаемость). Рутин является электрохимически активным веществом, и многие исследователи широко изучали его электрохимическое поведение, используя различные электрохимические методы.

Циклическая вольтамперометрия — часто используемый метод электрохимического анализа вещества, находящегося в растворе электролита. В раствор электрохимической ячейки помещаются три электрода: рабочий, противозлектрод и электрод сравнения (эталонный). Вспомогательный электрод вместе с рабочим электродом обеспечивает цепь, по которой ток либо подается, либо измеряется. Здесь потенциал вспомогательного электрода обычно не измеряется и регулируется таким образом, чтобы уравновесить реакцию, происходящую на рабочем электроде. Эта конфигурация позволяет измерять потенциал рабочего электрода по сравнению с известным электродом сравнения без ущерба для стабильности этого электрода путем пропускания тока через него. Данные вольтамперометрии выводят в виде графика (вольтамперограммы) зависимости тока от сканируемого потенциала. Существует два важных параметра для оценки вольтамперограммы: пиковый потенциал и пиковый ток. Пиковый потенциал и максимальный ток вычисляется графически в пике максимума соответственно.

Циклическая вольтамперометрия (ЦВ) поведения рутина при 25 °С была проведена с использованием стекловидного углеродного электрода, насыщенного каломельного электрода (НКЭ) и проволоки из платины в качестве рабочего, эталонного и противоэлектрода соответственно. В данном исследовании данные ЦВ для растворов 0,0001 М рутина при различных значениях рН были получены при измерении потенциала в диапазоне от 0,00 до 0,80 В со скоростью измерения 100 мВ/с. Значения анодного пикового потенциала (E_{pa}), катодного пикового потенциала (E_{pk}), анодного пикового тока (I_{pa}) и катодного пикового тока (I_{pk}), полученные из соответствующих ЦВ в зависимости от рН, представлены в следующей таблице 1.

Таблица 1. Параметры ЦВ 0,0001 М раствора рутина в зависимости от рН.

рН	E_{pa} , мВ	E_{pk} , мВ	I_{pa} , мкА	I_{pk} , мкА
1.5	643	614	0.105	-0.104
2.0	609	578	0.118	-0.119
3.0	544	514	0.116	-0.117
4.0	499	470	0.104	-0.104
5.0	441	410	0.093	-0.092
6.0	372	344	0.099	-0.100

17.1. Дополните предложение:

В трехэлектродной системе электрохимическое окисление или восстановление аналита в электрохимической ячейке происходит на _____, поскольку его потенциал измеряется по _____.

- рабочем электроде / электроду сравнения
- противоэлектроде / рабочему электроду
- электроду сравнения / рабочему электроду
- рабочем электроде / противоэлектроду

17.2. Дополните предложение:

Как анодный, так и катодный пиковые потенциалы смещаются к отрицательным значениям потенциала при увеличении рН, поскольку электрохимическая реакция рутина включает в себя ионы _____.

- Na^+
- K^+
- H^+
- I^-

17.3. Дополните предложение:

Реакция электрохимического окисления рутина _____, так как отношение I_{pa}/I_{pk} составляет около 1, а ΔE_p — почти $0,0592/n$ В.

- a) необратима
- b) обратима
- c) квази-обратима
- d) катализируется

17.4. Сколько времени требуется для получения каждого значения ЦВ?

17.5. Рассчитайте количество электронов, принимающих участие в электрохимической реакции рутина с $2 H^+$.

17.6. Предложите электрохимический механизм окислительно-восстановительной реакции для рутина.

17.7. На каломельном электроде протекает реакция $Hg_2Cl_2(тв) + 2e^- \rightarrow 2Hg(ж) + 2Cl^-$ в насыщенном растворе КСl, приготовленном путем растворения 342 г соли в 1,0 л воды. Как изменится потенциал НКЭ (*уменьшится или увеличится*), если взять 1,0 М КСl?

Для определения количества рутина в таблетке витамина Р были проведены следующие манипуляции:

i) Таблетку витамина Р массой 500 мг растворили в дистиллированной воде, рН довели до 2,0, а общий объем — до 500 мл в мерной колбе. Аликвоту раствора объемом 10 мл поместили в трехэлектродную ячейку. Была получена циклическая вольтамперограмма со значением пикового анодного тока (I_{pa}) 2,26 мкА.

ii) Был приготовлен контрольный раствор без рутина, также доведенный до рН 2,0. После помещения электродов в раствор были записаны три измерения, перед каждой новой процедурой электроды промывались дистиллированной водой. Были получены значения пикового анодного тока (I_{pa}), равные 0,16, 0,11 и 0,18 мкА соответственно.

iii) Приготовили стандартные растворы рутина концентрацией 1,0, 5,0, 10,0, 20,0, 30,0, 50,0 мМ и измерили I_{pa} этих растворов. Данные циклической вольтамперограммы приведены в таблице 2.

Таблица 2. Значения I_{ra} для разных стандартных растворов рутина.

<u>Срутин, мМ</u>	<u>I_{ra}, мкА</u>
1,0	1,11
5,0	6,43
10,0	12,62
20,0	24,73
30,0	36,20
50,0	58,55

Учтите, что все циклические вольтамперограммы были записаны с использованием одного и того же рабочего электрода в течение всего эксперимента.

17.8. Нарисуйте калибровочную кривую для данного метода определения рутина.

17.9. Приведите математическое уравнение для калибровочной кривой.

17.10. Рассчитайте массовую долю рутина в таблетке витамина Р.

17.11. Вычислите калибровочную чувствительность и предел обнаружения (ПО) этого метода для отношения сигнал/шум (С/Ш), равного 3,0.

Примечание: Предел обнаружения: $ПО = \frac{k \times S_{\text{чист}}}{m}$

Задача 18. Задача о частице в ящике: модель свободного электрона

Частица в одномерном ящике является грубым приближением для сопряженных молекул. В данной модели считается, что π -электроны свободно перемещаются по всей длине углеродного скелета из сопряженных связей. Соответственно, эта модель также называется моделью свободного электрона (МСЭ, *англ.* FEM — free electron model). Длина ящика может быть приближенно выражена как $L = n_c \cdot 1,40 \text{ \AA}$, где L — длина ящика и n_c — число атомов углерода. Помимо этого, когда электроны заполняют энергетические уровни, применяется принцип Паули. Энергия частицы в одномерном ящике может быть записана как:

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

где m — масса частицы, h — постоянная Планка и n — положительное целое число.

Используя МСЭ, для молекулы октатетраена-1,3,5,7:

18.1. Изобразите энергетическую диаграмму, заполните ее электронами и рассчитайте энергии орбиталей.

18.2. Вычислите суммарную энергию π -системы молекулы.

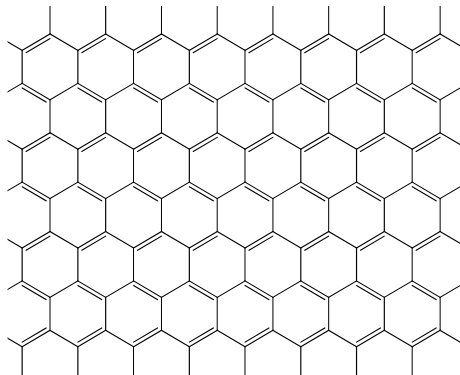
18.3. Определите длину волны света (в нм), необходимую для возбуждения электрона с высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) на низшую свободную молекулярную орбиталь (НСМО).

Для двумерных сопряженных систем можно использовать модель частицы в двумерном ящике. В таком случае энергия может быть записана как:

$$E_{n_1, n_2} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} \right),$$

где L_1 и L_2 — длины сторон ящика, а n_1 и n_2 — квантовые числа для первого и второго направления соответственно.

Графен — лист из атомов углерода в форме двумерной гексагональной решетке, в которой вершинами являются атомы.



Для квадратного листа графена с $L_1 = L_2 = 11 \text{ \AA}$:

18.4. Расстояние между двумя соседними атомами углерода в гексагональной б-углеродной ячейке примерно равно $1,4 \text{ \AA}$. **Вычислите** количество электронов в листе графена размером $(11 \text{ \AA} \times 11 \text{ \AA})$. В данной задаче вы можете пренебречь электронами на краях листа. Площадь правильного шестиугольника со стороной L равна $A = \frac{3\sqrt{3}}{2} L^2$.

18.5. **Вычислите** энергию ВЗМО.

18.6. **Вычислите** энергию НСМО.

18.7. Разность между энергиями НСМО и ВЗМО называется запрещенной зоной (E_g). **Найдите** значение запрещенной зоны.

Модели частицы в одно- и двумерном ящике могут быть расширены до трехмерного ящика прямоугольной формы со сторонами L_1 , L_2 и L_3 , что дает следующее выражение для разрешенных энергетических уровней:

$$E_{n_1, n_2, n_3} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_1^2}{L_1^2} + \frac{n_2^2}{L_2^2} + \frac{n_3^2}{L_3^2} \right),$$

где n_1 , n_2 и n_3 — квантовые числа для первого, второго и третьего направления соответственно. Для частицы в кубическом ящике длины L :

18.8. **Дайте** выражения для пяти различных по значению наименьших энергий.

18.9. **Изобразите** диаграмму, показывающую все эти пять энергетических уровней. **Покажите** вырождение для каждого уровня.

Задача 19. Модели гармонического осциллятора и жесткого ротатора

Колебание двухатомной молекулы напоминает два тела на пружине с потенциальной энергией, являющейся функцией смещения от равновесия. Поэтому модель гармонического осциллятора используется для расчета колебательных частот. Эти частоты называются гармоническими колебательными частотами. Энергия гармонического осциллятора может быть записана как:

$$E_n = h \nu \left(n + \frac{1}{2} \right),$$

где ν — гармоническая колебательная частота, h — постоянная Планка и n — неотрицательное целое число. Гармоническая колебательная частота может быть рассчитана как:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}},$$

где k — силовая константа и μ — приведенная масса:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2},$$

где m_1 и m_2 — массы первого и второго атома соответственно.

Для молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ значение силовой постоянной 1902,4 Н/м. В этой задаче атомные массы изотопов могут быть взяты приближенно равными их массовым числам.

- 19.1. **Рассчитайте** гармоническую колебательную частоту молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ в Гц.
- 19.2. **Выразите** гармоническую колебательную частоту молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ в см^{-1} .
- 19.3. **Рассчитайте** энергию нулевых колебаний (ZPVE) молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ в ккал/моль.
- 19.4. **Рассчитайте** гармоническую колебательную частоту молекулы $^{13}\text{C}^{16}\text{O}$ в см^{-1} .
- 19.5. **Рассчитайте** гармоническую колебательную частоту молекулы $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ в см^{-1} .

Модель гармонического осциллятора может быть легко применена к многоатомным молекулам. В таком случае суммарная колебательная энергия молекулы с n_{freq} колебательных частот может быть выражена как:

$$E_{n_1 n_2 \dots n_{n_{freq}}} = h \sum_{i=1}^{n_{freq}} \nu_i \left(n_i + \frac{1}{2} \right),$$

где ν_i — гармонические частоты колебаний, h — постоянная Планка, n_i — неотрицательные целые числа.

Для молекулы воды гармонические колебательные частоты составляют 1649, 3832 и 3943 см^{-1} . Используя модель гармонического осциллятора, для молекулы воды:

19.6. Рассчитайте значение ZPVE (в Дж и см^{-1}).

19.7. Рассчитайте энергии первых пяти колебательных уровней (в см^{-1}).

Для описания вращательного движения двухатомной молекулы используется модель жесткого ротатора. В этой модели длина связи (R) в двухатомной молекуле сохраняется постоянной во время вращательного движения. С использованием модели жесткого ротатора вращательная энергия двухатомной молекулы записывается как:

$$E_l = \frac{h^2}{8 \pi^2 I} l(l + 1),$$

где I — момент инерции и l — неотрицательное целое число. Момент инерции равен:

$$I = \mu R^2,$$

где μ — приведенная масса и R — длина связи в двухатомной молекуле.

В микроволновом спектре молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ значение частоты самого низкоэнергетического перехода равно 115,270 ГГц.

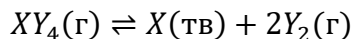
19.8. Вычислите длину связи в молекуле $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ в Å .

19.9. Для молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ **предскажите** частоту следующих двух поглощений (выбирать можно переходы с $\Delta l = \pm 1$).

19.10. Для молекулы $^{12}\text{C}^{17}\text{O}$ **вычислите** частоту поглощения наименьшей энергии.

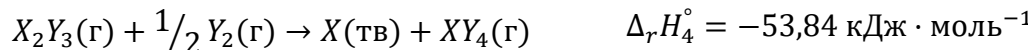
Задача 20. Путешествие к разным планетам, похожим на Землю

В будущем человечество, скорее всего, потребит все ресурсы, являющиеся необходимыми для жизни, и ему придется переселиться на планету, похожую на Землю. Представьте, что вы начали жить на новой планете, где стандартное давление — 2 бар, стандартная концентрация — 1 моль·дм⁻³, и все газы ведут себя как идеальные газы. На этой планете вас попросили определить условия равновесия для реакции ниже:



$$\Delta_r S^\circ = 80 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \text{ при } 298 \text{ К}$$

20.1. Вычислите стандартное изменение энтальпии реакции при 298 К, используя следующую информацию:



20.2. Вычислите $\Delta_r G^\circ$ реакции при 298 К.

20.3. Вычислите K° для реакции при 298 К.

20.4. Примите, что $\Delta_r H^\circ$ реакции не зависит от температуры. **Найдите** K для реакции при 50 °С.

20.5. Вычислите степень диссоциации XY_4 при 298 К (в %) и общем давлении 0,2 бар.

20.6. Что бы вы выбрали **увеличить** для того, чтобы повысить выход продуктов (если вы выбираете оба варианта, поставьте крестик напротив их обоих):

<input type="checkbox"/>	давление
<input type="checkbox"/>	температуру реакционного сосуда

Более того, в этом будущем на Земле будет очень нестабильный климат. Температура поверхности может внезапно увеличиться или уменьшиться. Предположим, что вы пере-

местились во времени в эпоху, в которой климат Земли крайне нестабилен. Вашей задачей в этой эпохе будет рассмотреть термодинамику фазовых переходов воды — самой драгоценной субстанции, в которой зародилась вся жизнь. Примите, что температура неожиданно упала до $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Один моль воды становится переохлажденной жидкостью при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ и давлении 1 бар, после чего превращается в лед при той же температуре (обратите внимание, что температура окружающей среды остается неизменно $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Используйте следующую информацию для воды:

Теплота плавления ($\Delta_m H^{\circ}$) льда при $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ и 1 бар равна $6020\text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}(\text{ТВ})) = 37,7\text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$$

$$C_{p,m}(\text{H}_2\text{O}(\text{Ж})) = 75,3\text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$$

Для превращения переохлажденной жидкой воды в лед при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$:

20.7. Вычислите полное изменение энтропии в системе.

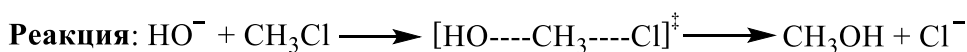
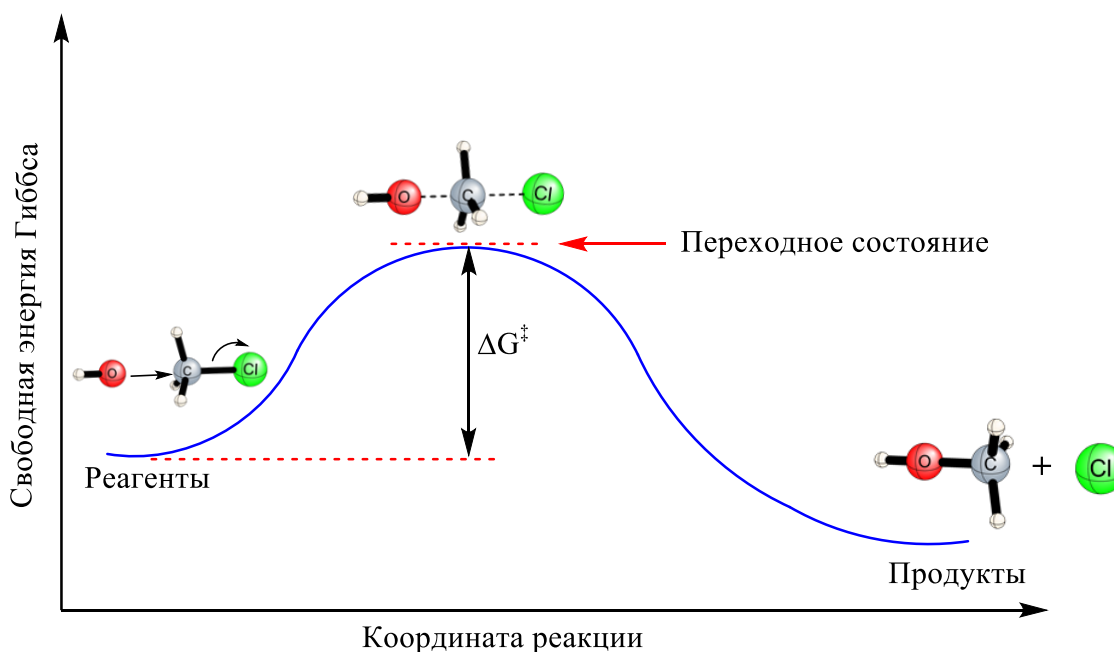
20.8. Вычислите полное изменение энтропии в окружающей среде.

20.9. Вычислите полное изменение энтропии во Вселенной.

$$\Delta S = C_p \ln \frac{T_{\text{конечная}}}{T_{\text{начальная}}}; \Delta S = - \frac{q_{\text{перехода}}}{T}$$

Задача 21. Математические модели константы скорости реакции и кинетический изотопный эффект

Теория переходного состояния (ТПС) является очень полезной моделью, с помощью которой можно рассчитывать скорость элементарных химических реакций. В основе ТПС лежит утверждение о том, что между реагирующими соединениями и переходным состоянием устанавливается квазиравновесие.



ТПС похожа на модель Аррениуса и предлагает следующее выражение для расчета константы скорости реакции, которая зависит от температуры:

$$k_{\text{ТПС}} = \frac{k_B T}{h} \exp \left[-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT} \right],$$

где k_B — это постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, ΔG^\ddagger — свободная энергия активации.

В выражении для константы скорости, представленном выше, вместо аррениусовского (предэкспоненциального) множителя A введен более простой для понимания множитель, зависящий от температуры. Также ТПС-модель делает более понятной концепцию энергии активации и позволяет находить взаимосвязь между теорией и экспериментом. Более

того, свободная энергия активации в ТПС является параметром, зависящим от температуры, в отличие от E_a в уравнении Аррениуса.

Для разложения органического соединения, подчиняющегося кинетике реакций первого порядка, получены следующие константы скорости при различных температурах:

t (°C)	10	30	50	70
$k/10^{-4}$ (с ⁻¹)	1,1408	17,2075	185,5042	1515,7157

21.1. Используя модель Аррениуса, **рассчитайте** энергию активации.

21.2. **Рассчитайте** аррениусовский множитель A .

21.3. **Рассчитайте** период полуразложения органического соединения при температуре 75 °С.

21.4. Предположите, что приведенные константы скорости подчиняются ТПС-модели, а не модели Аррениуса. **Вычислите** свободную энергию активации при температуре 30 °С.

21.5. Примите, что константа скорости, рассчитанная и по модели Аррениуса, и по ТПС-модели, одинаковы. **Выведите** выражения для расчета энтальпии и энтропии активации через энергию активации и аррениусовский множитель A .

21.6. Используя выведенные вами выражения, **рассчитайте** энтальпию активации при температуре 80 °С.

Под кинетическим изотопным эффектом (КИЭ) подразумевают изменение в скорости химической реакции, когда один из атомов реагентов, обычно водород, замещается своим изотопом, обычно дейтерием. КИЭ широко применяется в органической химии в процедуре, называемой дейтериевым мечением, в ходе которой один или несколько атомов водорода в реагенте заменяют на атом(ы) дейтерия.

Один из распространенных теоретических подходов объясняет КИЭ следующим образом. Предполагается, что разница в скорости химической реакции является квантово-химическим эффектом, который следует из того, что тяжелые изотопы имеют более низкую частоту колебаний по сравнению со своими легкими собратьями. Отсюда можно предположить, что ТПС-модель справедлива и что изменение в свободной энергии активации является сугубо следствием разницы в энергиях нулевых колебаний (*англ.* zero-point vibrational energies — ZPVEs). Поэтому справедливо написать следующее уравнение:

$$\frac{k_H}{k_D} = \frac{\exp [(ZPVE(R, H) - ZPVE(TS, H))/RT]}{\exp [(ZPVE(R, D) - ZPVE(TS, D))/RT]}$$

где k_H и k_D — это константы скорости реакций, включающих водород и дейтерий соответственно; $ZPVE(R, H)$ и $ZPVE(R, D)$ — значения энергий нулевых колебаний реагентов, содержащих водород и дейтерий соответственно; $ZPVE(TS, H)$ и $ZPVE(TS, D)$ — значения энергий нулевых колебаний переходных состояний (TS — transition state), включающих водород и дейтерий соответственно.

Для реакции термического разложения органического соединения разница между значениями $ZPVE$ для включающих дейтерий (TS-D) и водород (TS-H) переходных состояний составляет $-2,3$ кДж/моль. Значение $ZPVE$ для водород-содержащего реагента (R-H) на $3,0$ кДж/моль больше, чем для дейтерий-содержащего реагента (R-D).

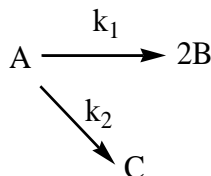
21.7. Рассчитайте значение $\frac{k_H}{k_D}$ при температуре $298,15$ К.

21.8. Рассчитайте значение $\frac{k_H}{k_D}$ при температуре $330,0$ К.

21.9. Если константы скорости равны $k_H = 2,5 \cdot 10^2$ и $k_D = 2,0 \cdot 10^2$, то при какой температуре проводились эти реакции?

Задача 22. Кинетика параллельных реакций

Химические реакции, в которых реагент претерпевает одновременно два или более независимых превращения, называются параллельными или конкурирующими реакциями. Примерами параллельных реакций являются дегидратация этанола, нитрование фенола и нитрование бензола. Ниже на рисунке приведена схема параллельной реакции первого порядка.



22.1. Для параллельной реакции превращения **A** первого порядка, приведенной выше, **найдите** выражения зависимости концентраций **B** и **C** от исходной концентрации **A** и прошедшего после начала реакции времени. **Найдите** соотношение концентраций продуктов **B** и **C**.

$$\text{Подсказка: } \int e^{ax} dx = \frac{1}{a} e^{ax} + c$$

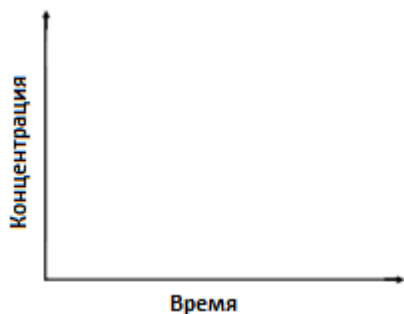
22.2. Эффективная константа (k_{eff}) реакции разложения **A** может быть определена как $(k_1 + k_2)$. Примите, что эффективная константа скорости подчиняется уравнению Аррениуса. **Запишите** выражение для эффективной энергии активации ($E_{\text{A,eff}}$) через k_1 , k_2 , $E_{a,1}$ и $E_{a,2}$. **Оцените** значение $E_{\text{A,eff}}$ при условии, что даны следующие значения констант: $k_1 = 6,2 \text{ мин}^{-1}$, $k_2 = 3,2 \text{ мин}^{-1}$, $E_{a,1} = 35 \text{ кДж/моль}$ и $E_{a,2} = 60 \text{ кДж/моль}$.

$$\text{Подсказка: } \frac{d}{dx} e^{ax} = a \cdot e^{ax}$$

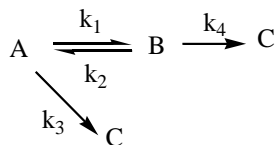
Рассчитайте период полураспада для эффективной константы скорости ($t_{1/2}(\text{eff})$).

22.3. Значения k_1 и k_2 для данной параллельной реакции превращения **A** первого порядка при температуре 278 К равны соответственно 6,2 и 3,2 мин^{-1} . **Найдите** значение температуры, при которой продукты реакции **B** и **C** будут иметь одинаковые концентрации. (E_a образования **B** и **C** равны соответственно 35 кДж/моль и 60 кДж/моль).

22.4. Нарисуйте схематически кривые изменения концентраций для [A], [B] и [C], если $k_1 > k_2$.



22.5 Ниже приведен пример каскада параллельно-последовательных реакций первого порядка с одной обратимой стадией.



Также приведены следующие данные касательно этой реакции:

$$k_1 = 0,109 \text{ мин}^{-1}, k_2 = 0,0752 \text{ мин}^{-1}, k_3 = 0,0351 \text{ мин}^{-1}, k_4 = 0,0310 \text{ мин}^{-1}.$$

Время (мин)	$\theta_{A,t}$ (мин)	$\theta_{B,t}$ (мин)
12,9	6,89	3,79

$$\theta_{A,t} = \int_0^t \frac{[A]}{[A]_0} dt \quad \theta_{B,t} = \int_0^t \frac{[B]}{[A]_0} dt$$

Найдите значения концентраций [A], [B], [C] через 12,9 мин с начала реакции, если $[A]_0 = 5 \text{ моль/дм}^3$.

Задача 23. Кинетика реакции с измерением поглощения

Часто экспериментально удобно использовать аналитический метод, который дает инструментальный сигнал, пропорциональный концентрации, а не показывающий абсолютную концентрацию. Примерами такого типа сигнала являются поглощение, интенсивность флуоресценции и проводимость. Требования заключаются в том, чтобы реагенты и продукты давали сигнал, прямо пропорциональный их концентрации, и изменение наблюдалось по мере превращения реагентов в продукты. В этом эксперименте можно использовать абсорбционную спектроскопию и закон Бугера — Ламберта — Бера.

A — реагент, а **B** — единственный продукт ($A \rightarrow B$), и они оба поглощают свет при заданной длине волны пропорционально своей концентрации. В данном эксперименте $\epsilon_A \neq \epsilon_B$, где ϵ — показатель поглощения.

Для гидролиза **A** в **B** в водном растворе данные о времени поглощения приведены в таблице ниже. Условия эксперимента: pH среды 7,0, температура 25 °C. Начальная концентрация **A** равна $4,0 \cdot 10^{-6}$ М, измерения регистрируются при 400 нм в 5-сантиметровой кювете.

t, c	A _t
0	0,0840
20	0,1090
60	0,1515
120	0,2010
160	0,2255
200	0,2440
∞	0,3170

23.1. **Рассчитайте** показатели поглощения для **A** и **B** в приведенных условиях.

23.2. **Найдите** константу скорости реакции.

23.3. **Найдите** период полураспада ($t_{1/2}$).

23.4. Через **сколько** секунд [A] будет равна $1,0 \cdot 10^{-6}$ М?

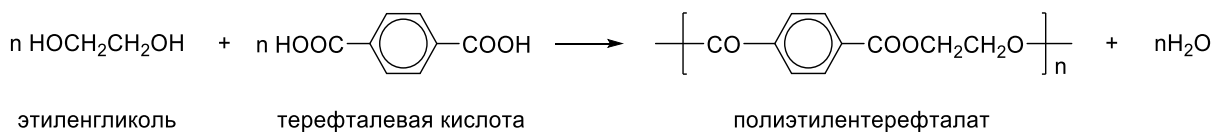
23.5. **Рассчитайте** E_a , если $k = 0,01029 \text{ c}^{-1}$ при 30 °C.

23.6. Считая, что константа скорости образования переходного состояния равна константе, полученной из экспериментальных данных, **рассчитайте** свободную энергию активации.

$$k_{\text{ТПС}} = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^\ddagger/RT},$$

где k_B — постоянная Больцмана, h — постоянная Планка, R — универсальная газовая постоянная.

Реакция конденсации этиленгликоля и терефталевой кислоты, катализируемая кислотой, описывается через функцию степени превращения (отношение конденсированного $[A]$ к $[A]_0$) и имеет второй порядок. Концентрации обоих мономеров равны $[A]_0 = 4,8$ моль·дм⁻³.



Время (ч)	Степень превращения
0	0
0,5	0,636
1,5	0,839
2,5	0,897

23.7. **Найдите** константу скорости.

23.8. **Найдите** $t_{1/2}$ реакции.

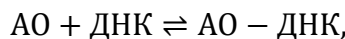
23.9. **Какой** будет концентрация мономера через час?

Задача 24. Акридиновый оранжевый / взаимодействия с ДНК

Акридиновый оранжевый (АО) является флуоресцентным красителем, который способен интеркалировать между азотистыми основаниями ДНК. Интеркаляционные взаимодействия АО и ДНК хорошо изучены, а процесс комплексообразования можно изучать спектрофотометрическим титрованием посредством изменения соотношения АО / ДНК. Исходный раствор ДНК стандартизируют спектрофотометрически, причем молярную концентрацию ДНК выражают через концентрацию азотистых оснований, $C_{\text{ДНК}}$ ($\varepsilon = 13200 \text{ моль} \cdot \text{дм}^{-3} \cdot \text{см}^{-1}$ при $\lambda = 260 \text{ нм}$).

24.1. Приведите выражение для расчета концентрации ДНК при изучении поглощения содержащего ДНК раствора при 260 нм из УФ-спектра (длина кюветы равна 1,0 см).

Уравнение образования комплекса АО — ДНК при интеркаляции АО в ДНК имеет вид:



константа равновесия которого:

$$K = \frac{[\text{АО-ДНК}]}{[\text{АО}][\text{ДНК}]} \quad (1)$$

где $[\text{ДНК}]$, $[\text{АО}]$ и $[\text{АО-ДНК}]$ — равновесные концентрации.

24.2. Выведите выражение для материального баланса по АО ($C_{\text{АО}}$) при равновесных условиях.

Эффективность взаимодействия АО и ДНК определяется по интенсивности флуоресценции (F). АО и АО–ДНК имеют максимум испускания на длине волны $\lambda_{\text{исп}} = 520 \text{ нм}$. В разбавленных растворах интенсивность флуоресценции пропорциональна концентрации:

$$F = \sum_i \varphi_i \times C_i,$$

где φ_i — константа флуоресценции, C_i — концентрация i -го вещества.

24.3. Выведите выражение для F в зависимости от φ и концентраций АО и ДНК в состоянии равновесия.

В исходном растворе флуоресцирует исключительно АО ($\lambda_{\text{исп}} = 520 \text{ нм}$), а в конечном растворе при наступлении равновесия и АО, и АО–ДНК испускают свет на одной длине волны, причем $F - \varphi_{\text{АО}} C_{\text{АО}} = \Delta F$ и $\varphi_{\text{АО–ДНК}} - \varphi_{\text{АО}} = \Delta\varphi$.

24.4. Докажите, что $\Delta F = [\text{АО} - \text{ДНК}]\Delta\varphi$.

Константа равновесия для процесса интеркаляции АО в ДНК может быть определена по следующему уравнению (пренебечь агрегацией и димеризацией АО):

$$\frac{C_{\text{АО}}}{\Delta F} = \frac{1}{\Delta\varphi} + \frac{1}{\Delta\varphi K} \frac{1}{[\text{ДНК}]} \quad (2)$$

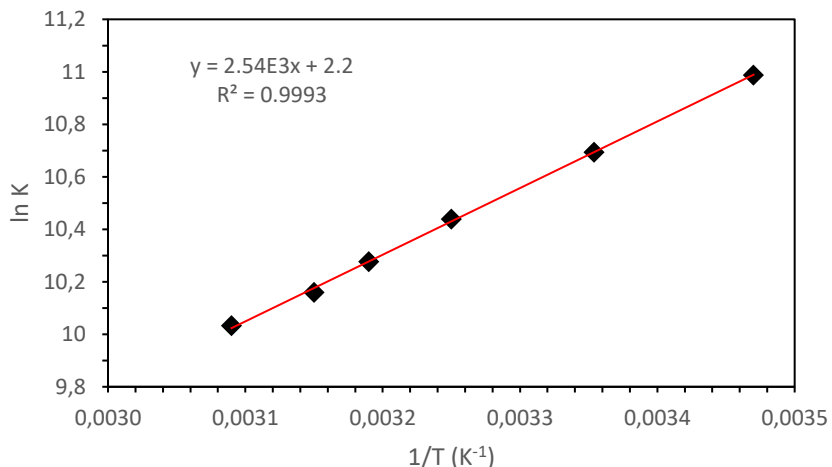
24.5. Выведите выражение (2), начиная с уравнения (1).

При спектрофотометрическом титровании в кювету с раствором АО постепенно добавляют раствор ДНК. После каждого добавления ДНК измеряется интенсивность флуоресценции на длине волны 520 нм, где оптическую активность проявляют только АО и АО–ДНК.

$C_{\text{АО}}$ (моль·дм ⁻³)	$C_{\text{ДНК}}$ (моль·дм ⁻³)	F_{520} (отн. ед.)*
$1,857 \cdot 10^{-7}$	$6,535 \cdot 10^{-6}$	162
$1,832 \cdot 10^{-7}$	$1,032 \cdot 10^{-5}$	188
$1,800 \cdot 10^{-7}$	$1,521 \cdot 10^{-5}$	210
$1,725 \cdot 10^{-7}$	$2,671 \cdot 10^{-5}$	240
$1,604 \cdot 10^{-7}$	$4,516 \cdot 10^{-5}$	260

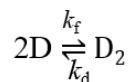
* отн. ед. — относительные единицы

24.6. Рассчитайте константу равновесия образования комплекса АО–ДНК, используя данные таблицы. Считайте, что АО не подвергается процессам агрегации и димеризации. Примите, что $\varphi_{\text{АО}} = 5,00 \cdot 10^8$ моль·дм⁻³, а $[\text{ДНК}] \cong C_{\text{ДНК}}$.



24.7. Считая, что $K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}}$, и используя график, приведенный выше, **рассчитайте** значения $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ$, и $\Delta_r G^\circ$ для процесса комплексообразования АО с ДНК при температуре 25 °С. (Считайте, что $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры.)

АО при высоких концентрация агрегирует (димеризуется). Количественное описание процесса димеризации описывается выражением:



где D — концентрация мономера АО, D_2 — концентрация димера АО, k_f и k_d — константы скорости образования и диссоциации димера. Согласно реакции, выражение для времени релаксации τ — время, за которое система приходит в состояние равновесия при ее резком выведении из него — имеет вид:

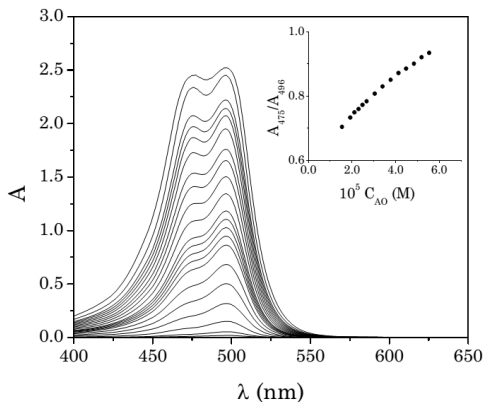
$$\frac{1}{\tau} = k_d + 4k_f C_{AO}.$$

Экспериментальные данные для процесса димеризации АО при 25 °С приведены в таблице.

$10^6 C_{AO}$ (моль·дм ⁻³)	10^5 время релаксации, τ (s)
2,50	2,32
4,50	2,27
8,00	2,18
11,0	2,11

24.8. **Рассчитайте** значения констант k_d and k_f .

Спектр поглощения АО при различных концентрациях (от 0 до $7,3 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot дм $^{-3}$) показан на рисунке. На спектре показано, что АО имеет два максимума поглощения на длинах волн 496 и 475 нм. Внутренний график показывает зависимость отношения максимумов поглощения (A_{475}/A_{496}) как функцию концентрации АО.



24.9. Выберите правильное утверждение (утверждения) на основании приведенных спектра и графика.

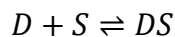
- Полоса поглощения на 496 нм соответствует димеру АО.
- Если бы отсутствовал процесс димеризации, то соотношение A_{475}/A_{496} оставалось бы постоянным.
- Чтобы уменьшить количество димера, необходимо разбавить раствор АО.

24.10. Если начальная концентрация АО равна $1,0 \cdot 10^{-5}$ моль \cdot дм $^{-3}$, **рассчитайте** долю димера при наступлении равновесия.

Задача 25. Спектрофотометрическое определение антигистаминного препарата

Спектрофотометрические методы используются для определения лекарственных препаратов из-за своей простоты, скорости и точности. Методы основаны на комплексообразовании двух реагентов, причем комплекс чаще всего окрашен и поглощает свет в видимой области.

Антигистаминный препарат D является донором электронов и образует комплекс с π -акцептором S . Максимум поглощения образованного комплекса находится на длине волны $\lambda = 460$ нм, а зависимость поглощения от концентрации является линейной с коэффициентом корреляции, близким к единице.



$$K = \frac{[DS]}{[D][S]}$$

где $[DS]$, $[D]$ и $[S]$ — равновесные концентрации комплекса DS , D и S соответственно.

$$C_D = [D] + [DS],$$

где C_D — общая концентрация препарата.

В максимуме поглощения комплекса DS выражение для поглощения имеет вид:

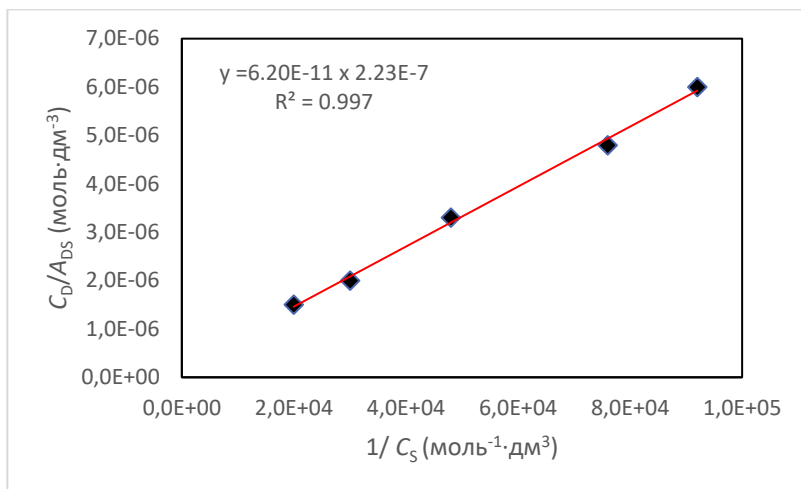
$$A = \varepsilon_{DS} l [DS],$$

где l — длина кюветы.

Константа равновесия комплексообразования может быть рассчитана по методу Бенеша — Хильдебранда, в котором один из компонентов комплекса присутствует в большом избытке, и его концентрация фактически не изменяется при образовании комплекса.

$$\frac{C_D}{A_{DS}} = \frac{1}{\varepsilon_{DS}} + \frac{1}{\varepsilon_{DS} K} \times \frac{1}{C_S},$$

где C_S и C_D — общие концентрации S и D соответственно, A_{DS} — поглощение комплекса, ε_{DS} — коэффициент экстинкции и K — константа равновесия.



25.1. Используя зависимость Бенеси — Хильдебранда, полученную при 25 °С, **определите** константу образования и молярный коэффициент поглощения комплекса.

25.2. Начальные концентрации D и S равны по $9 \cdot 10^{-5}$ моль·дм⁻³. **Рассчитайте** выход реакции при наступлении равновесия в системе. Считайте, что соотношение реагентов при образовании комплекса равно 1:1.

25.3. **Рассчитайте** значение $\Delta_r G^\circ$ в кДж·моль⁻¹ при 25 °С для описанной реакции.

Кинетика комплексообразования изучалась при температурах 25, 45 и 60 °С. В таблице сведены данные о константе скорости процесса при различных температурах.

T (°C)	k (с ⁻¹)
25	0,0200
45	0,0504
60	0,0944

25.4. **Рассчитайте** энергию активации реакции, E_a .

25.5. **Рассчитайте** энтальпию активации (ΔH^\ddagger), энтропию активации (ΔS^\ddagger) и энергию Гиббса активации (ΔG^\ddagger) реакции при 25 °С, считая, что константа скорости согласно теории переходного состояния рассчитывается по формуле

$$k_{\text{ТПС}} = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}}$$

**Часть II:
Практические
задания**

Безопасность

Участники олимпиады должны быть подготовлены к работе в химической лаборатории и ознакомлены со всеми соответствующими правилами и мерами предосторожности. Организаторы во время олимпиады будут строго соблюдать правила безопасности, приведенные в *Приложении А* регламента Международной химической олимпиады.

Подготовительные задания предназначены для выполнения **только** в оборудованных для этого лабораториях под компетентным надзором. Для каждого реактива приведены краткие характеристики опасности. Мы не включали специфические и детальные меры предосторожности и утилизации, поскольку они различны для каждой страны. Менторы должны тщательно адаптировать задачи в соответствии с данными правилами.

Паспорт безопасности материала (MSDS)

Паспорт безопасности материала (MSDS) — это технический документ, содержащий исчерпывающе подробную информацию об опасности, связанной с химикатом и мерах безопасности при работе с химическим продуктом. Вы обязаны знать об опасности работы с реактивами при проведении эксперимента.

Дресс-код

Во время выполнения работы участники обязаны носить:

- штаны, полностью покрывающие ноги;
- закрытую обувь без каблуков;
- лабораторный халат с длинными рукавами;
- длинные волосы при необходимости должны быть завязаны в пучок.

Защитные очки будут выданы и должны быть надеты во время всей работы, даже если участник носит корректирующие очки. Контактные линзы запрещены.

Любой участник, нарушивший эти правила, не будет допущен к работе в лаборатории.

Характеристики опасности GHS (H-фразы), которые относятся к используемым материалам, приведены в заданиях. Их значения указаны ниже.

Расшифровка характеристик опасности GHS:

Опасность для физического состояния

H224 Чрезвычайно легко воспламеняющаяся жидкость и пар.

H225 Легковоспламеняющаяся жидкость и пар.

H226 Воспламеняющаяся жидкость и пар.

H272 Может усилить горение; окислитель.

H290 Может вызвать коррозию металлов.

Опасность для здоровья человека

H301 Токсично при проглатывании.

H302 Вредно при проглатывании.

H302 + H312 + H332 Опасно при проглатывании, при контакте с кожей или при вдыхании.

H304 Может быть смертельно при проглатывании и вдыхании.

H311 Токсично при контакте с кожей.

H312 Наносит вред при контакте с кожей.

H312 + H332 Опасно при контакте с кожей и при вдыхании.

H314 Вызывает серьезные ожоги кожи и повреждения глаз.

H315 Вызывает раздражение кожи.

H317 Может вызывать аллергическую кожную реакцию.

H318 Вызывает серьезные повреждения глаз.

H319 Вызывает серьезное раздражение глаз.

H330 Смертельно при вдыхании.

H334 При вдыхании может вызывать аллергические или астматические симптомы или затруднение дыхания.

H335 Может вызывать раздражение дыхательных путей.

H336 Может вызывать сонливость или головокружение.

H340 Может вызывать генетические дефекты.

H350 Может вызывать рак.

H360FD Может нанести ущерб плодовитости или плоду.

H372 Наносит вред органам в результате длительного или многократного воздействия.

Опасность для окружающей среды

H400 Весьма токсично для водных организмов.

H410 Весьма токсично для водных организмов с долгосрочными последствиями.

H411 Токсично для водных организмов с долгосрочными последствиями.

H412 Вредно для водных организмов с долгосрочными последствиями.

Меры предосторожности

P201 Перед использованием получить специальные инструкции.

P210 Беречь от тепла, горячих поверхностей, искр, открытого огня и других источников воспламенения. Не курить.

P221 Принять все меры предосторожности в целях избежания смешения с легковоспламеняющимися веществами, соединениями тяжелых металлов, кислот и щелочей.

P260 Не вдыхать газ или туман вещества.

P261 Избегать вдыхания пыли/дыма/газа/тумана/паров/вещества в распыленном состоянии.

P264 После работы тщательно вымыть кожу.

P273 Не допускать попадания в окружающую среду.

P280 Пользоваться защитными перчатками.

P280 Пользоваться защитными перчатками/защитной одеждой/средствами защиты глаз/лица.

P301 + P310 + P331 ПРИ ПРОГЛАТЫВАНИИ: Немедленно обратиться в ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР/к врачу. НЕ вызывать рвоту.

P301 + P312 + P330 ПРИ ПРОГЛАТЫВАНИИ: Обратиться в ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР/к врачу при плохом самочувствии. Прополоскать рот.

P301 + P330 + P331 ПРИ ПРОГЛАТЫВАНИИ: Прополоскать рот. НЕ вызывать рвоту.

P302 + P352 ПРИ ПОПАДАНИИ НА КОЖУ: Промыть большим количеством воды.

P302 + P352 + P312 ПРИ ПОПАДАНИИ НА КОЖУ: Промыть большим количеством воды. Обратиться в ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР/к врачу при плохом самочувствии.

P303 + P361 + P353 ПРИ ПОПАДАНИИ НА КОЖУ (или волосы): Немедленно снять всю загрязненную одежду. Промыть кожу водой.

P304 + P340 ПРИ ВДЫХАНИИ: Вынести пострадавшего на свежий воздух и обеспечить ему полный покой в удобном для дыхания положении.

P304 + P340 + P310 ПРИ ВДЫХАНИИ: Вынести человека на свежий воздух и обеспечить удобство для дыхания. Немедленно обратиться в ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР/к врачу.

P304 + P340 + P312 ПРИ ВДЫХАНИИ: Вынести человека на свежий воздух и обеспечить удобство для дыхания. Обратиться в ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР/к врачу при плохом самочувствии.

P305 + P351 + P338 ПРИ ПОПАДАНИИ В ГЛАЗА: Осторожно промыть глаза водой в течение нескольких минут. Снять контактные линзы, если вы пользуетесь ими и если это легко сделать. Продолжить промывание глаз.

P305 + P351 + P338 + P310 ПРИ ПОПАДАНИИ В ГЛАЗА: Осторожно промыть глаза водой в течение нескольких минут. Снять контактные линзы, если вы пользуетесь ими и если это легко сделать. Продолжить промывание глаз. Немедленно обратиться в ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР/к врачу.

P308 + P310 ПРИ оказании воздействия или беспокойности: Немедленно обратиться в ТОКСИКОЛОГИЧЕСКИЙ ЦЕНТР/к врачу.

P314 Обратиться за медицинской помощью при плохом самочувствии.

P337 + P313 Если раздражение глаз не проходит: Обратиться за медицинской помощью.

P370 + P378 При пожаре: для тушения использовать сухой песок, сухой огнетушитель или спиртоустойчивую пену.

P403 + P233 Хранить в хорошо вентилируемом месте. Держать крышку контейнера плотно закрытой.

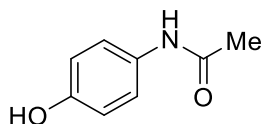
P403 + P235 Хранить в хорошо вентилируемом месте. Хранить в прохладном месте.

Факторы риска и указания по безопасности

R51/53 Токсично для водных организмов, может вызывать продолжительные неблагоприятные изменения в водной среде.

S61 Не допускать попадания в окружающую среду. Смотрите специальные инструкции/паспорт безопасности материала.

Задача Р1. Высвобождение лекарственного препарата из полимерного гидрогеля



Структурная формула парацетамола



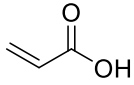
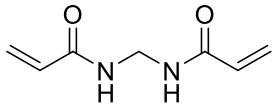
В настоящее время медицина преследует следующие задачи: сведение дозы лекарственного препарата к минимуму, расширение границ дозировки и улучшение биосовместимости, что означает снижение побочных эффектов. Одним из оптимальных решений поставленных задач являются системы с контролируемым высвобождением. Система с контролируемым высвобождением может быть приготовлена в мембранной и матричной форме. Контролируемое высвобождение лекарства из таких систем, как гидрогелевые пленки или сферы, делает препарат более эффективным.

Парацетамол является лекарственным средством с противовоспалительными и болеутоляющими свойствами. Это одно из наиболее распространенных средств, используемых для уменьшения болевых ощущений и снижения температуры.

В данной задаче вам необходимо исследовать контролируемое высвобождение парацетамола из полимерного гидрогеля.

Реактивы

Вещество	Название	Состояние	Опасность
<chem>CC(=O)Nc1ccc(O)cc1</chem>	парацетамол	твердое вещество	H302, H315, H317, H319, P280, P301 + P312 + P330, P305 + P351 + P338

Фосфатно-солевой буфер (ФСБ)	фосфатно-солевой буфер, раствор pH 7,4	раствор	H319, P305 + P351 + P338
	акриловая кислота (АК)	жидкость	H226-H302 + H312 + H332-H314-H335-H400, P210, P261, P273, P280, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338
	<i>N,N'</i> -метиленабисакриламид (МБАА)	твердое вещество	H302, P301 + P312 + P330
$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$	персульфат аммония (ПСА)	твердое вещество	H272, H302, H315, H317, H319, H334, H335, P210, P280, P301 + P312 + P330, P302 + P352, P305 + P351 + P338
Дистиллированная вода	деионизированная вода	жидкость	не опасна

Посуда и оборудование

- химический стакан, 100 мл, 1 шт.
- мерный цилиндр, 100 мл, 1 шт.
- мерная пипетка, 5 мл, 1 шт.
- колба мерная, 250 мл, 1 шт.
- колба мерная, 10 мл, 5 шт.
- груша для пипеток с тремя клапанами, 1 шт.
- шпатель, 1 шт.
- пробирка с пластиковой крышкой, 6 шт.
- лодочка для взвешивания, 1 шт.
- чашка Петри, 1 шт.
- стеклянная палочка, 1 шт.
- промывалка, 1 шт.
- магнитная мешалка с якорем, 1 шт.
- секундомер, 1 шт.

- пластиковые пипетки Пастера, 3 мл, 15 шт.
- два листа миллиметровой бумаги
- линейка, 1 шт.
- маркер для стеклянной посуды, 1 шт.
- спектрофотометр, 1 шт.
- кварцевая кювета (или пластиковая с поглощением <200 нм), 2 шт.
- весы, 1 шт.
- термометр, 1 шт.
- шейкер, 1 шт.
- фен технический, 1 шт.
- виалы, 20 мл
- водяная баня, 1 шт.
- шприц
- пластиковые палочки

Приготовление ФСБ с рН 7,4: Налейте 150 мл дистиллированной воды в колбу на 250 мл, добавьте 1,6 г NaCl, 0,4 г KCl, 288 мг Na_2HPO_4 и 48 мг NaH_2PO_4 . Доведите раствор до метки. Перемешайте раствор до растворения всех солей.

Синтез гидрогеля

1. Поместите в виалу 5 мл (72,9 ммоль) мономера АК, 0,026 г (0,17 ммоль) МБАА (выступает в роли кросс-линкера), навеску парацетамола известной массы, 0,1 г (0,44 ммоль) инициатора ПСА и 5 мл деионизированной воды.
2. Используйте шейкер или магнитную мешалку с магнитом, чтобы растворить содержимое виалы.
3. Запаяйте носики пипеток Пастера с помощью фена. Заполните пипетки с помощью шприца.
4. Поместите пипетки с реакционной смесью для полимеризации в водяную баню при температуре 60 °С.
5. Извлеките гель из пипеток и разделите его на две равные части.

Часть А. Построение калибровочного графика

В этой части работы вам необходимо приготовить серию стандартных растворов парацетамола согласно Таблице 1. На спектрофотометре измерьте поглощение каждого из растворов и заполните Таблицу 1.

Таблица 1. Данные поглощения стандартных растворов парацетамола.

С парацетамола (мг/л)	Поглощение при 243 нм
2	
4	
6	
8	
10	

Ход работы

1. **Возьмите** миллиметровую бумагу.
2. По оси x **отложите** значения концентраций растворов, а по оси y — значения поглощения. Подпишите единицы измерения каждой оси.
3. **Проведите** прямую линию через точки и **определите** тип полученной вами зависимости. Если вы получили нелинейную зависимость поглощения от концентрации, то повторите эксперимент до тех пор, пока не получите линейный график.
4. **Определите** уравнение калибровочного графика.

Часть В. Высвобождение парацетамола из полимерного гидрогеля**Ход работы**

1. **Поместите** в химический стакан на 250 мл якорь, **добавьте** 100 мл ФСБ, **поставьте** на магнитную мешалку и, используя термометр, установите температуру таким образом, чтобы в растворе она была 37 °С.
2. **Перемешивайте** раствор на скорости 250 об/мин.
3. **Поместите** выданный Вам образец гидрогеля в стакан. **Постоянно перемешивайте** содержимое стеклянной палочкой для равномерного высвобождения парацетамола в раствор.
4. По истечении определенного количества времени (0, 10, 20, 30, 40 и 50 мин), **отберите** по 2 мл раствора в пробирки и **добавьте** 2 мл раствора ФСБ.
5. **Измерьте** поглощение полученных вами растворов из пробирок на длине волны 243 нм. **Используйте** раствор ФСБ в качестве раствора сравнения.
6. **Заполните** таблицу 2.

Таблица 2. Данные высвобождения парацетамола из гидрогеля в зависимости от времени.

Время (мин)	Поглощение (А)
0	
10	
20	
30	
40	
50	

Расчеты и анализ

В этой части работы вам необходимо изучить данные по высвобождению парацетамола из гидрогеля. Используйте значения поглощения из Таблицы 2 и уравнение калибровочного графика.

Р1.1. Рассчитайте общее количество высвобожденного лекарства, используя уравнение:

$$\text{Общее количество высвобожденного лекарства} = \frac{v_1 \times c_i + v_2 \times \sum (c_{i-1})}{m} \cdot 100 \%,$$

где v_1 — общий объем ФСБ (100 мл);

c_i — концентрация высвобожденного парацетамола за определенный промежуток времени;

v_2 — объем исследованного раствора (2 мл);

m — масса парацетамола в гидрогеле.

Таблица 3. Экспериментальные данные.

Время (мин)	Концентрация парацетамола	Общее количество высвобожденного лекарства (%)
0		
10		
20		
30		
40		
50		

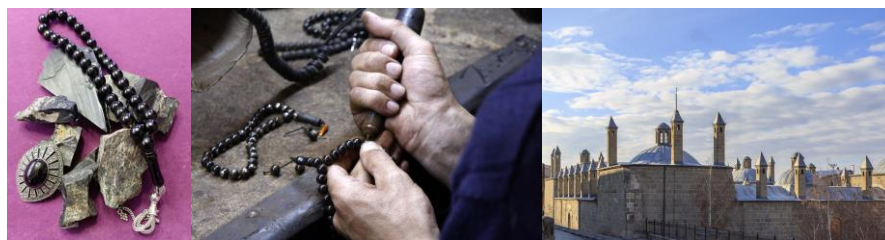
Р1.2. На втором листе миллиметровой бумаги **отложите** по оси x время высвобождения ($t = 0, 10, 20, 30, 40, 50$ мин), а по оси y — общее количество высвобожденного лекарства.

Проведите через точки прямую линию.

Р1.3. Используя калибровочный график Р1.2, **рассчитайте** время (мин), необходимое для высвобождения 20 % парацетамола из гидрогеля. Данного количества препарата достаточно, чтобы облегчить боль человека.

Задача Р2. Определение общего содержания углерода в образцах камня олту (черного янтаря)

Эрзурум — город в северо-восточной части Анатолии, который называют “вершиной Турции” из-за того, что он находится на высоте 1900 м. В Эрзуруме есть уникальный черный камень, камень олту, или черный янтарь. Этот камень добывают с XVIII в. для создания ювелирных изделий и разных сувениров. Различные предметы из камня олту, такие как кольца, серьги, ожерелья, браслеты, булавки, курительные трубки, мундштуки и четки, изготавливают путем шлифования и продают на Ташханском базаре (**каравансарай Rüstem Pasha**), возникшем в Эрзуруме в 1561 году.



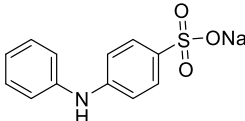
Существует около 600 разрабатываемых месторождений камня олту. Его слои имеют толщину около 80 см и формируются путем диастрофизма и образования складок из окаменелых деревьев. При добыче камень олту мягкий, но начинает отвердевать при нахождении на воздухе. Обычно он черного цвета, но может быть также темно-коричневым, серым или зеленоватым. Камень олту является важным материалом для электроники благодаря своей графитоподобной углеродистой природе. Соответственно, камень Олту содержит много элементарного углерода.

Цель этого задания — количественно определить содержание углерода в образцах камня олту путем обратного титрования с использованием раствора дихромата. Углерод в виде простого вещества сначала окисляется дихроматом до $\text{CO}_2(\text{г})$, а затем дихромат титруется стандартным раствором сульфата железа(II).

Примечание: Этот эксперимент можно также провести с использованием вместо камня олту другого богатого углеродом материала, например, угля или стержня карандаша.

Внимание: Дихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) — очень сильный окислитель и является коррозионным агентом. Его контакт с другими материалами может вызвать возгорание. Поэтому данный эксперимент должен проводиться под тягой со стеклянной посудой в халате и перчатках. По окончании эксперимента отработанные растворы и реактивы должны быть помещены в специальный контейнер.

Реактивы

Вещество	Название	Состояние	Опасность
$K_2Cr_2O_7$	дихромат калия	твердое вещество	H340, H350, H360FD, H272, H301, H312, H314, H317, H330, H334, H335, H372, H410, P201, P221, P273, P280, P301 + P330 + P331, P302 + P352, P304 + P340, P305 + P351 + P338, P308 + P310
H_2SO_4	серная кислота	жидкость	H290, H314, P280, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338 + P310
H_3PO_4	фосфорная кислота	жидкость	H290, H302, H314, P260, P280, P301 + P312 + P330, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338 + P310
$FeSO_4$	сульфат железа(II)	твердое вещество	H302, H315, H319; P302 + P352, P305 + P351 + P338, P301 + P312 + P330
	4-дифенил-амино-сульфонат натрия	твердое вещество	H315, H319, H335

Посуда и оборудование

- 2 мерные колбы (с пробками), 1000 мл
- 1 мерная колба (с пробкой), 250 мл
- 2 мерные колбы (с пробками), 100 мл
- 1 мерная колба (с пробкой), 10 мл
- 1 мерный цилиндр, 100 мл
- 1 мерный цилиндр, 50 мл
- 1 колба Эрленмейера, 250 мл
- 1 бюретка, 50 мл
- 1 двугорлая поглотительная колба (колба Кьельдаля)
- 1 лодочка для взвешивания
- 1 шпатель
- 1 воронка
- 1 лабораторный штатив с зажимом для бюретки

- 1 гирька для весов (0,1 мг)
- 1 магнитная мешалка с подогревом
- 1 магнитный якорь
- 1 ледяная или водяная баня
- 1 термометр
- 1 секундомер
- Стаканы (для переноса)
- Зажимы
- Баня со льдом и водой
- Пипетки Пастера

Стандартные растворы и растворы реагентов

Раствор дихромата калия: Дихромат калия (8,825 г), заранее высушенный в печи при температуре около 140 °С в течение 1 часа, вносится в колбу на 100 мл, растворяется примерно в 90 мл дистиллированной воды, а затем доводится до метки дистиллированной водой (0,3 М $K_2Cr_2O_7$).

Раствор фосфорной и серной кислот: 1,5 мл концентрированной H_2SO_4 медленно добавляется к 5 мл дистиллированной воды при перемешивании в колбу на 10 мл. Затем приливается 1,5 мл 85 % фосфорной кислоты, смесь охлаждается до комнатной температуры и доводится до метки дистиллированной водой. Внимание: будьте осторожны при выполнении этой процедуры, процесс добавления кислоты к воде экзотермичен.

Стандартный раствор сульфата железа(II): Сульфат железа(II) (3,038 г) вносится в колбу на 100 мл и растворяется в 80 мл дистиллированной воды. Далее к этому раствору $FeSO_4$ медленно при перемешивании добавляется 2 мл концентрированной H_2SO_4 . Смесь охлаждается до комнатной температуры и разбавляется до метки (0,2 М $FeSO_4$).

Раствор индикатора 4-дифениламиносульфоната натрия: 20 мг 4-дифениламиносульфоната натрия растворяется в концентрированной H_2SO_4 в колбе на 10 мл.

Ход работы

1. **Взвесьте** около 10 мг образца камня олту, используя гирьку и **запишите** точную массу образца.

2. **Поместите** этот образец камня олту в поглотительную колбу на магнитной мешалке с подогревом и затем добавьте 5 мл 0,3 М $K_2Cr_2O_7$ под тягой.

- 3. Добавьте** медленно 20 мл концентрированной H_2SO_4 во время охлаждения колбы в бане со льдом и водой. Поместите магнитный якорь и перемешивайте при 200 оборотах в минуту.
- 4. Вставьте** термометр в пробку и быстро нагревайте до температуры в $160\text{ }^\circ\text{C}$.
- 5. Поддерживайте** температуру при $160 \pm 2\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 минут.
- 6. Перенесите** раствор в колбу Эрленмейера на 250 мл и **охладите** до комнатной температуры водопроводной водой.
- 7. Добавьте** к раствору 8 капель смеси фосфорной и серной кислот и 4 капли раствора индикатора 4-дифениламиносульфоната натрия.
- 8. Заполните** бюретку стандартным 0,2 М раствором FeSO_4 до нулевой отметки.
- 9. Титруйте** избыток $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,2 М раствором FeSO_4 . Переход цветов: с фиолетового на грязно-серый (конечная точка) и в конце на зеленый.
- 10. Повторите** при необходимости стадии 1–9 с другим образцом камня олту.
- 11. Проведите** тот же эксперимент, используя холостой раствор (без образца камня).

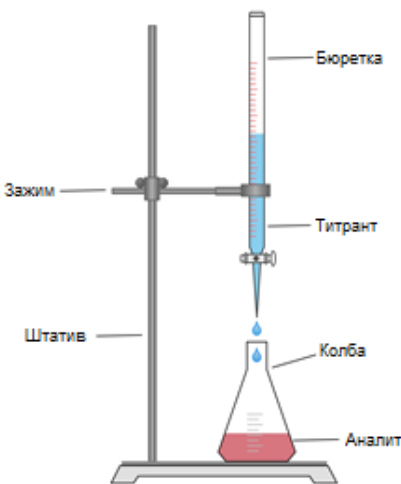


Рисунок P2-1. Установка для титрования

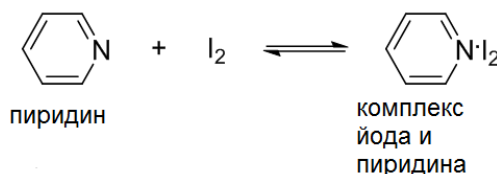
Расчеты и анализ полученных данных

P2.1. **Запишите** уравнения всех реакций, протекающих во время эксперимента.

P2.2. **Вычислите** усредненное общее содержание углерода в камне олту в масс. %.

Задача Р3. Спектрофотометрическое определение константы образования комплекса

В этой задаче вам необходимо определить константу образования (K) комплекса I_2 и пиридина (руг) спектрофотометрическим методом. I_2 и комплекс I_2 -руг поглощают свет в видимой области, а руг — нет, поэтому он не имеет окраски. Анализ спектральной зависимости поглощения от концентрации руг при постоянной концентрации I_2 дает возможность определить константу K комплексообразования.



Внимание: все операции, за исключением спектрофотометрических измерений, необходимо выполнять в вытяжном шкафу. После завершения эксперимента все растворы и/или вещества выбросить в контейнер для отходов.

Реактивы

Формула	Название	Состояние	Фразы риска
C_5H_5N	пиридин	жидкость	H225, H302 + H312 + H332, H315, H319; P210, P280, P301 + P312 + P330, P302 + P352 + P312, P304 + P340 + P312, P305 + P351 + P338
C_6H_{12}	цикло-гексан	жидкость	H225, H304, H315, H336, H410, P210, P273, P301 + P310 + P331, P302 + P352
I_2	иод	твердое вещество	H312 + H332, H315, H319, H335, H372, H400, P273, P280, P302 + P352 + P312, P304 + P340 + P312, P305 + P351 + P338, P314

Посуда и оборудование

- спектрофотометр
- кварцевая или пластиковая кювета, 2 шт.
- мерная колба, 50 мл, 1 шт.
- мерная колба, 25 мл, 6 шт.
- мерная пипетка, 1 мл, 1 шт.

- мерная пипетка, 10 мл, 1 шт.
- груша для пипеток с тремя клапанами, 1 шт.

Стандартные растворы

1. 0,050 М руг в циклогексане (50 мл на каждого участника, точная концентрация).
2. 0,010 М I₂ в циклогексане (25 мл на каждого участника, точная концентрация).

Ход работы

1. **Отберите** в шесть мерных колб, обозначенных в таблице как F-0, F-1, F-2, F-3, F-4 и F-5, стандартные растворы иода и пиридина. Доведите растворы до метки циклогексаном и перемешайте.

Колба	Объем раствора пиридина, мл	Объем раствора I ₂ , мл
F-0	0,0	1,0
F-1	1,0	1,0
F-2	2,0	1,0
F-3	3,0	1,0
F-4	4,0	1,0
F-5	5,0	1,0

2. **Используйте** две кюветы с растворителем в ячейках для образца и раствора сравнения и **просканируйте** их в диапазоне от 350 до 800 нм для получения базовой линии.

3. **Запишите** спектры всех образцов, используя данную базовую линию.

4. **Определите** значения поглощения на двух длинах волн, соответствующих положению максимумов на спектре, по разностному спектру образца и базовой линии.

Константа процесса комплексообразования:

$$K = \frac{[I_2 \cdot pyr]}{[I_2][pyr]}$$

Рассмотрим серию растворов, в которых раствор руг добавляется к постоянному количеству I₂. Пусть I₂₍₀₎ — общая концентрация I₂ (в формах свободного I₂ и комплекса I₂·руг), тогда:

$$[I_2] = [I_{2(0)}] - [I_2 \cdot pyr].$$

Выражение для K может быть преобразовано следующим образом:

$$\frac{[I_2 \cdot pyr]}{[pyr]} = K[I_2];$$

$$\frac{[I_2 \cdot pyr]}{[pyr]} = K([I_{2(0)}] - [I_2 \cdot pyr]).$$

На основании последнего выражения можно заключить, что на графике зависимости $\frac{[I_2 \cdot pyr]}{[pyr]}$ от $[I_2 \cdot pyr]$ наклон линии равен $-K$.

Материальный баланс по руг через $[I_2 \cdot pyr]$ имеет вид:

$$pyr_0 = [total\ pyr] = [I_2 \cdot pyr] + [pyr]$$

Чтобы определить $[I_2 \cdot pyr]$, используют значения поглощения. Предположим, что I_2 и $I_2 \cdot pyr$ поглощают на длине волны λ , а руг — нет. Пусть длина оптического пути равна 1 см и при записи закона Бугера — Ламберта — Бера мы можем ее опустить. Тогда поглощение раствора есть сумма поглощений каждого из компонентов:

$$A = \varepsilon_{I_2 \cdot pyr}[I_2 \cdot pyr] + \varepsilon_{I_2}[I_2].$$

Заменим $[I_2] = [I_{2(0)}] - [I_2 \cdot pyr]$, и получаем выражение:

$$A = \varepsilon_{I_2 \cdot pyr}[I_2 \cdot pyr] + \varepsilon_{I_2}[I_{2(0)}] - \varepsilon_{I_2}[I_2 \cdot pyr].$$

В последнем выражении $\varepsilon_{I_2}[I_{2(0)}] = A_0$, т. е. поглощению исходного раствора до добавления руг. Отсюда следует, что:

$$A = [I_2 \cdot pyr](\varepsilon_{I_2 \cdot pyr} - \varepsilon_{I_2}) + A_0 \quad \text{и} \quad [I_2 \cdot pyr] = \frac{\Delta A}{\Delta \varepsilon},$$

где $\Delta \varepsilon = \varepsilon_{I_2 \cdot pyr} - \varepsilon_{I_2}$, а $\Delta A = A - A_0$ — наблюдаемое поглощение после добавления руг минус поглощение исходного раствора.

Заменяя $[I_2 \cdot pyr]$ в $A = \frac{\Delta A}{\Delta \varepsilon}(\varepsilon_{I_2 \cdot pyr} - \varepsilon_{I_2}) + A_0$, подставим в выражение $\frac{[I_2 \cdot pyr]}{[pyr]} = K([I_{2(0)}] - [I_2 \cdot pyr])$ и получим:

$$\frac{\Delta A}{[pyr]} = K\Delta \varepsilon[I_{2(0)}] - K\Delta A.$$

Последнее выражение известно как *уравнение Скэтчарда*.

Расчеты и рассуждения

Р3.1. Постройте зависимость $\frac{\Delta A}{[pyr]}$ от ΔA (*график Скэтчарда*).

Р3.2. Определите константу комплексообразования по углу наклона графика.

Р3.3. Определите значение $\Delta \epsilon$ по величине, отсекаемой по оси ординат.

Р3.4. Определите значение ϵ_{I_2} по полосе поглощения I_2 .

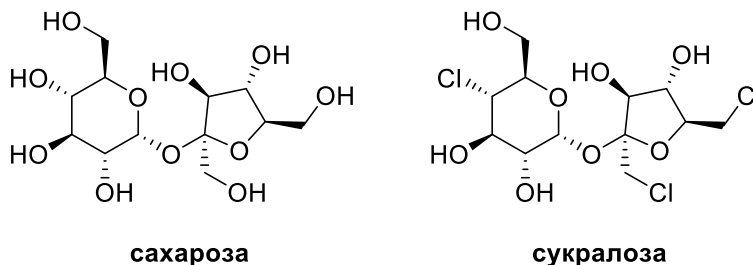
Р3.5. Рассчитайте значение $\epsilon_{I_2 \cdot pyr}$.

Р3.6. Покажите, наблюдается ли в вашем эксперименте изобестическая точка.

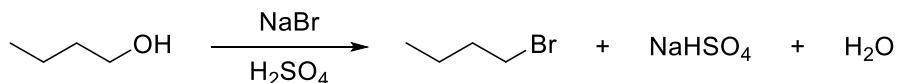
Р3.7. Если да, **объясните**, почему возникает изобестическая точка.

Задача Р4. 1-Бромбутан

Реакции нуклеофильного замещения являются одними из самых фундаментальных процессов взаимопревращения функциональных групп. В этих реакциях электроотрицательный атом или электроноакцепторная группа замещаются другим атомом или группой. Замещение гидроксильной группы особенно интересно, поскольку оно играет ключевую роль в химии углеводов. Например, сахароза находит применение в повседневной жизни, поскольку многие сахара, в том числе и она, на вкус сладкие. При употреблении сахарозы избыточные калории накапливаются в наших телах в виде жира. Чтобы избежать запасания жира вследствие избыточного потребления сахарозы, реакциями замещения ее превращают в синтетический подсластитель сукралозу. Сукралоза является более диетической и более сладкой, чем сахароза.



С учетом важной роли реакций замещения в повседневной жизни, в данной задаче вам необходимо синтезировать 1-бромбутан из бутанола-1 по реакции S_N2 . Из нескольких способов предпочтительным является обработка водным раствором бромида натрия и избытком серной кислоты.



Реактивы

Вещество	Название	Состояние	Опасность
$\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$	бутанол-1	жидкость	H226, H302, H315, H318, H335, H336, P210, P280, P301 + P312 + P330, P302 + P352, P305 + P351 + P338 + P310
H_2SO_4	серная кислота	водный раствор	H290, H314, P280, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338 + P310

NaBr	бромид натрия	твердое вещество	не опасен
NaOH	гидроксид натрия	водный раствор	H290, H314, P280, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338 + P310
CaCl ₂	хлорид кальция	твердое вещество	H319, P264, P280, P305 + P351 + P338, P337 + P313

Посуда и оборудование

- 1 мерный цилиндр, 10 мл
- 1 мерный цилиндр, 50 мл
- 1 чашка для взвешивания
- 1 весы (0,01 г)
- 1 шпатель
- 2 лабораторных штатива
- 1 термометр
- 1 магнитная мешалка
- лапки
- 1 холодильник
- 1 обратный холодильник
- 1 круглодонная колба, 100 мл
- 1 воронка для сыпучих веществ
- 1 насадка для перегонки
- 1 аллонж
- 1 колба Эрленмейера, 50 мл
- 1 делительная воронка, 100 мл
- ледяная баня

Методика

1. В 100 мл круглодонную колбу **внесите** 13,3 г бромида натрия, 15 мл воды и 10 мл бутанола-1.
2. **Охладите** смесь на ледяной бане.
3. Медленно **добавьте** 11,5 мл концентрированной серной кислоты при перемешивании и охлаждении реакционной смеси (осторожно обращайтесь с концентрированной серной кислотой).

4. **Поместите** колбу на плитку, надежно ее закрепите и снабдите коротким обратным холодильником. Нагрейте смесь до кипения. Отрегулируйте температуру для поддержания активного и постоянного кипения.

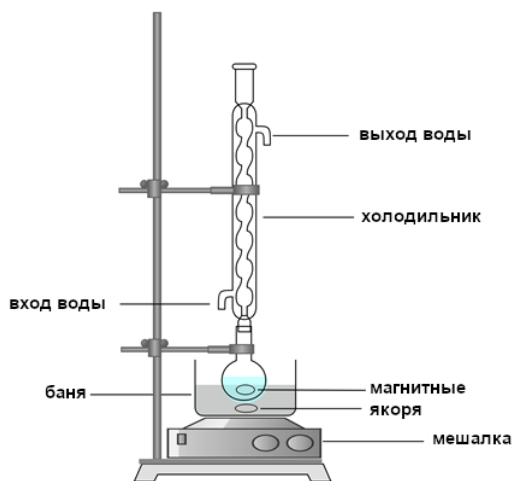


Рисунок Р4-1. Прибор для кипячения

5. **Кипятите** смесь в течение 45 минут, уберите плитку и дайте холодильнику просохнуть в течение нескольких минут.

6. **Уберите** холодильник, наденьте на колбу насадку для перегонки и установите холодильник для простой перегонки через аллонж в колбу Эрленмейера на 50 мл. Надежно закрепите шлифы в приборе.

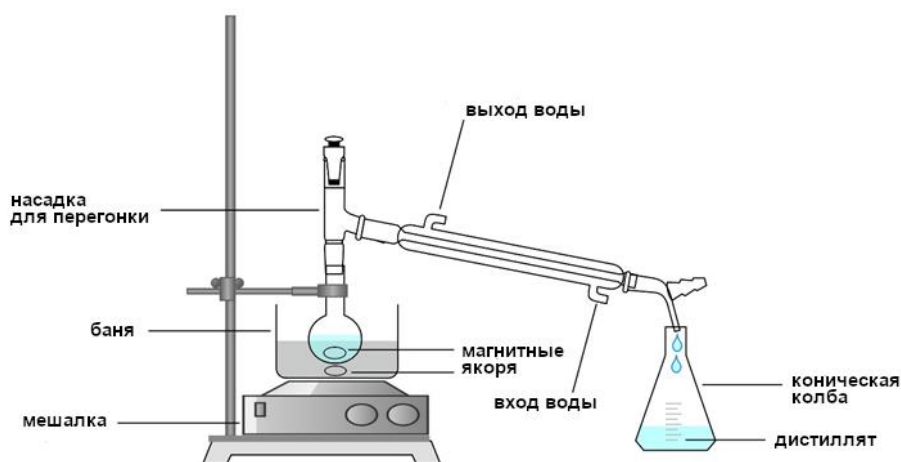


Рисунок Р4-2. Прибор для перегонки

7. **Перегоняйте** смесь, пока не покажутся прозрачные капли воды.

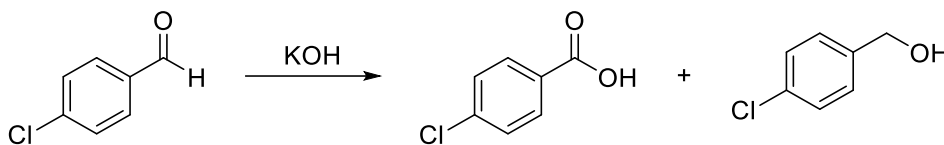
8. **Вылейте** дистиллят в делительную воронку, встряхните примерно с 10 мл воды и обратите внимание, что *n*-бутилбромид (1-бромбутан) теперь формирует нижний слой. Розовую окраску этого слоя можно убрать добавлением небольшого количества бисульфита натрия и повторным встряхиванием делительной воронки (см. P5.5, где приведено детальное объяснение использования делительной воронки и процесса экстракции).
9. **Вылейте** нижний слой 1-бромбутана в чистую колбу, помойте и высушите делительную воронку и снова налейте 1-бромбутан в чистую делительную воронку.
10. **Добавьте** в воронку 10 мл охлажденной концентрированной серной кислоты, **встряхните** воронку и подождите 5 минут, пока слои не разделятся (осторожно обращайтесь с концентрированной серной кислотой).
11. **Разделите** слои. **Промойте** 1-бромбутан 10 мл 3 М раствора гидроксида натрия, чтобы удалить остатки кислоты.
12. **Высушите** 1-бромбутан путем добавления безводного хлорида кальция (около 1 г) и перемешивания до тех пор, пока жидкость не станет прозрачной.
13. Через 5 минут **декантируйте** жидкость в 25 мл колбу или **отфильтруйте** осадок.
14. **Перегоните** и **соберите** продукт, кипящий в области 99–103 °С, с помощью прибора для простой перегонки.

Вопросы

- P4.1.** На шаге 8 органический слой обрабатывается небольшим количеством бисульфита натрия. **Объясните**, зачем это делается.
- P4.2.** **Объясните** роль NaBr и H₂SO₄ в реакции.
- P4.3.** **Возможна ли** эта реакция в отсутствие сильной кислоты?
- P4.4.** **Сравните** ¹H ЯМР-спектр бутанола-1 и 1-бромбутана в CDCl₃ с точки зрения числа сигналов и их мультиплетности.
- P4.5.** **Каких побочных** продуктов можно ожидать в этой реакции?

Задача Р5. Реакция Канниццаро

Альдегиды очень распространены в природе. Большинство из них известно своим сладким запахом. Соединения, содержащие альдегидную группу, часто используются в парфюмерии благодаря своему приятному аромату. Так, бензальдегид обладает выразительным запахом миндаля. Итальянский химик Станислао Канниццаро в 1853 г. обнаружил, что обработка бензальдегида основанием приводит к эквимольным количествам бензойной кислоты и бензилового спирта. В этой задаче вам необходимо синтезировать *n*-хлорбензойную кислоту и *n*-хлорбензиловый спирт из *n*-хлорбензальдегида по реакции Канниццаро.



Реакция Канниццаро представляет собой процесс диспропорционирования, в котором между молекулами бензальдегида происходит окислительно-восстановительная реакция. Реакция альдегида с сильным основанием наблюдается только в том случае, если у альдегида нет атомов водорода в α -положении. Механизм реакции Канниццаро включает в себя перенос гидрид-иона (H^-), который происходит только в присутствии сильного нуклеофила.

Реактивы

Вещество	Название	Состояние	Опасность
$\text{ClC}_6\text{H}_4\text{CHO}$	<i>n</i> -хлорбензальдегид	твердое вещество	H302, H315, H317, H319, H411, P273, P280, P302 + P352, P305 + P351 + P338
KOH	гидроксид калия	твердое вещество	H290, H302, H314, P260, P280, P301 + P312 + P330, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338 + P310
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	диэтиловый эфир	жидкость	H224, H302, H336, H412, P210, P273, P301 + P312 + P330, P403 + P233

HCl	соляная кислота	водный раствор	H290, H314, H335, P260, P280, P303 + P361 + P353, P304 + P340 + P310, P305 + P351 + P338 + P310
NaHSO ₃	бисульфит натрия	водный раствор	H302, P301 + P312 + P330
NaHCO ₃	бикарбонат натрия	водный раствор	не опасен
Na ₂ SO ₄	сульфат натрия	твердое вещество	не опасен
C ₂ H ₅ OH	этанол	жидкость	H225, H319, P210, P305 + P351 + P338
CH ₃ OH	метанол	жидкость	H225, H301 + H311 + H331, H370
CH ₂ Cl ₂	хлористый метилен	жидкость	H315, H319, H336, H351
CH ₃ COCH ₃	ацетон	жидкость	H225, H319, H336
	петролейный эфир	жидкость	H225, H304, H315, H336, H411

Посуда и оборудование

- 1 двугорлая кругодонная колба, 50 мл
- 1 магнитная мешалка
- 1 мерный цилиндр, 50 мл
- 1 холодильник
- 1 делительная воронка, 100 мл
- 1 воронка Бюхнера, 250 мл
- 1 колба Бунзена
- 1 фильтровальная бумага
- 2 колбы Эрленмейера
- 1 воронка
- 1 камера для ТСХ
- пластинки для ТСХ
- 1 УФ-лампа
- 1 плитка

Методика

1. **Растворите** 2 г *n*-хлорбензальдегида в 6 мл этанола в 50 мл двугорлой круглодонной колбе при перемешивании магнитным якорем.

2. **Добавьте** к полученному раствору 6 мл воды, а затем порциями внесите 3.2 г КОН.

3. **Снабдите** реакционную колбу холодильником и нагревайте смесь до 60–70 °С.

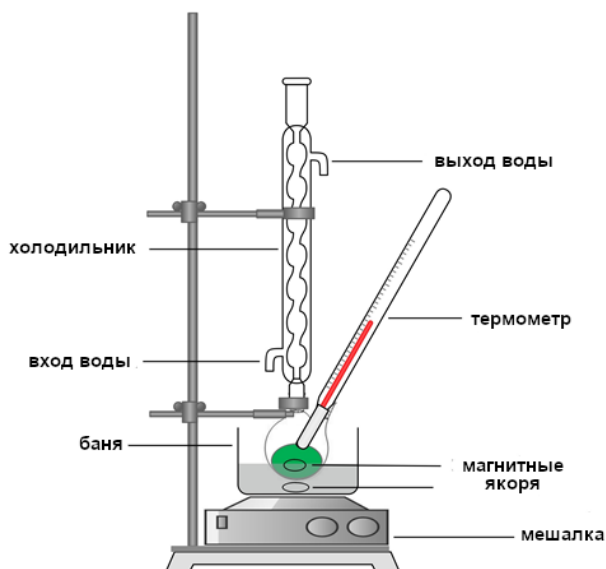


Рисунок P5-1. Прибор для проведения реакции.

4. Через 45 минут **выньте** колбу из водяной бани, **оставьте** реакционную смесь охлаждаться до комнатной температуры, **перенесите** ее в делительную воронку и **добавьте** 30 мл воды.

5. **Проведите** экстракцию 7 мл хлористого метилена (трижды). Для экстракции:

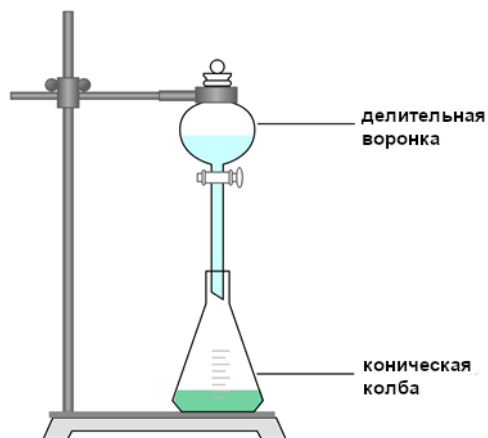


Рисунок P5-2. Прибор для экстракции.

- Перед добавлением в делительную воронку хлористого метилена проверьте кран.
- Не наполняйте воронку более чем на 3/4, чтобы у вас было достаточно места для встряхивания.

- При встряхивании закрытой воронки внутри повышается давление за счет испарения хлористого метилена.
- Воронку нужно держать так, чтобы одна рука придерживала на месте пробку, а другая — кран. После краткого встряхивания держите воронку в перевернутом состоянии и осторожно откройте кран, чтобы сбросить давление. Повторите это действие, при необходимости сбрасывая давление.
- Когда вещество распределится между слоями, необходимо дождаться разделения слоев.
- *n*-Хлорбензиловый спирт находится целиком или преимущественно в нижнем слое хлористого метилена, тогда как натриевая соль *n*-хлорбензойной кислоты, неорганические соли, кислоты и основания переходят в верхний водный слой.
- Разделите органический и водный слои, слив нижний органический слой.
- Повторите этот процесс трижды, соберите органические слои в колбу Эрленмейера.
- Водный слой вылейте в другую колбу Эрленмейера.

6. **Подкислите** щелочной водный раствор концентрированной соляной кислотой до кислой реакции (проконтролируйте среду раствора лакмусовой бумажкой). В результате *n*-хлорбензойная кислота выпадет в виде белого осадка.

7. После охлаждения раствора, **отфильтруйте** белый осадок на воронке Бюхнера.



Рисунок P5-3. Фильтрация под вакуумом.

8. **Перекристаллизуйте** полученную *n*-хлорбензойную кислоту из этанола. После высушивания на воздухе **взвесьте** продукт и **рассчитайте** выход. Для перекристаллизации: поместите *n*-хлорбензойную кислоту в колбу Эрленмейера (никогда не пользуйтесь стаканом), добавьте столько этанола, чтобы он покрыл кристаллы, и нагревайте колбу на

водяной бане. Постепенно добавляйте этанол, поддерживая его кипение, пока все не растворится (убедитесь, что поблизости нет открытого пламени). Когда горячий раствор будет насыщен *n*-хлорбензойной кислотой в точке кипения этанола, оставьте его медленно остывать до комнатной температуры. При медленном охлаждении немедленно начнется кристаллизация. Если она не началась, добавьте затравку либо потрите колбу внутри стеклянной палочкой. Когда кристаллизация завершилась, кристаллы *n*-хлорбензойной кислоты нужно отфильтровать на воронке Бюхнера и промыть охлажденным этанолом.

9. Органические слои, полученные на шаге 5, необходимо объединить в делительной воронке и **встряхнуть** с 15 мл 40 % раствора бисульфита. Смесь затем промывают насыщенным раствором бикарбоната натрия до получения нейтрального раствора.

10. Высушите органический слой сульфатом натрия, отфильтруйте его на фильтровальной бумаге и удалите растворитель простой перегонкой, что даст загрязненный *n*-хлорбензиловый спирт.

11. *n*-Хлорбензиловый спирт перекристаллизовывают из смеси ацетона и петролейного эфира (1:9).

12. Проведите анализ *n*-хлорбензойной кислоты, *n*-хлорбензилового спирта и исходного *n*-хлорбензальдегида методом ТСХ с использованием в качестве элюента смеси $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (9:1). Вычислите значения R_f . Анализ методом ТСХ проводят следующим образом:

- Пипеткой Пастера поместите элюент $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ (4:1, примерно 1 мл) в камеру для проведения ТСХ.
- Возьмите пластинку для ТСХ пинцетом, поместите ее в камеру, накройте камеру крышкой и дайте элюенту пройти до примерно 0,5 см от верхнего края пластинки.
- Выньте пластинку пинцетом, отметьте карандашом линию фронта и высушите ее на воздухе.
- Поместите пластинку под УФ-лампу. Карандашом отметьте проявившиеся пятна и рассчитайте значения R_f для *n*-хлорбензальдегида и других продуктов, как показано на рисунке P5-3.

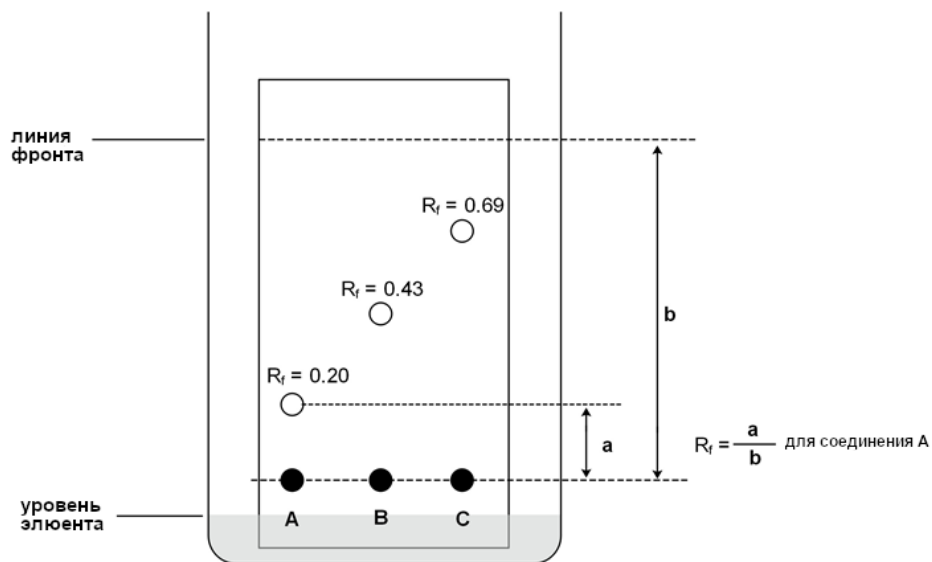


Рисунок P5-4. Образец пластинки и примерные значения R_f .

13. Измерьте температуры плавления продуктов и **установите** их чистоту, основываясь на температурах плавления и результатах ТСХ.

Вопросы

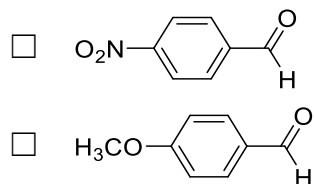
P5.1. Если бы альдегид в этой реакции имел α -водородный атом, какой реакции следовало бы **ожидать**?

P5.2. Напишите продукты данной реакции, если бы исходными веществами в ней были бутаналь и пивалиновый альдегид.

P5.3. Отметьте основания, которые могли бы использоваться в этой реакции вместо КОН.

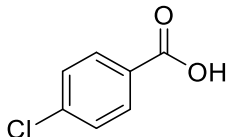
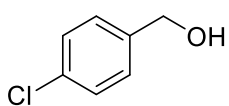
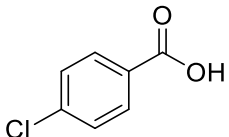
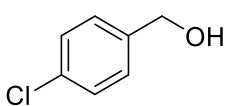
- K_2CO_3
- NaOH
- $NaHCO_3$
- Et_3N

P5.4. Какое вещество вступает в реакцию Канниццаро **быстрее**, если стадией, определяющей скорость, является первичная атака нуклеофила?



P5.5. Каков промежуточный интермедиат в данной реакции?

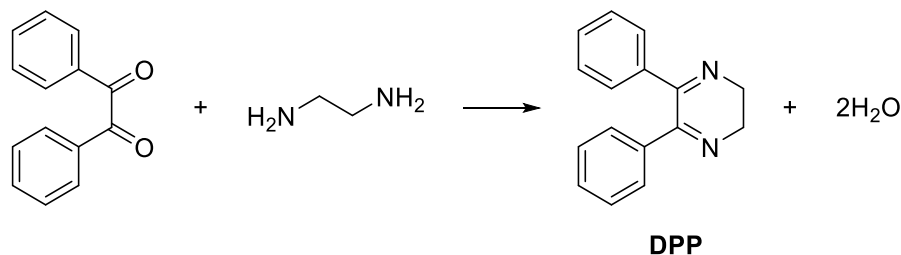
P5.6. Отметьте продукты окисления и восстановления в этой реакции.

Продукт окисления		Продукт восстановления	
<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
			

Задача Р6. 2,3-Дигидро-5,6-дифенилпиперазин

Имин — это соединение или функциональная группа, содержащие двойную связь C=N. Некоторые имины называют также основаниями Шиффа. Имины находят широкое применение в разных областях, в том числе в разработке противомикробных, противовирусных и противораковых соединений. Имины также являются частыми промежуточными соединениями в ферментативных реакциях и используются в качестве популярных лигандов в координационной химии. Их также применяют в нанотехнологии для обработки воды, инкапсулирования и функционализации магнитных наночастиц.

В этом эксперименте вам необходимо синтезировать 2,3-дигидро-5,6-дифенилпиперазин (DPP) по реакции образования имина из дибензоила и этилендиамина.



Реактивы

Вещество	Название	Состояние	Опасность
C ₁₄ H ₁₀ O ₂	дибензоил	твердое вещество	H315, H319, P302 + P352, P305 + P351 + P338
H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	этилендиамин	жидкость	H226, H302 + H332, H311, H314, H317, H334, H412, P210, P273, P280, P301 + P330 + P331, P302 + P352, P304 + P340, P305 + P351 + P338, P308 + P310
C ₂ H ₅ OH	этанол	жидкость	H225, H319, P210, P305 + P351 + P338

Посуда и оборудование

- 1 круглодонная колба, 250 мл
- 1 магнитный якорь
- 1 пипетка, 10 мл
- 1 обратный холодильник

- 1 стакан, 100 мл
- 1 кристаллизатор, 500 мл
- 1 воронка Бюхнера
- 1 колба Бунзена
- 1 фильтровальная бумага
- 1 камера для ТСХ
- 1 пластинка для ТСХ
- 1 УФ-лампа
- 1 магнитная мешалка с нагревом
- 1 ледяная баня

Методика

1. **Растворите** 10 г дибензоила в 30 мл этанола (95%) путем нагревания в 250 мл круглодонной колбе. **Добавьте** 4,5 мл 68 %-го этилендиамина (либо эквивалентное его количество в другой концентрации).
2. При перемешивании **нагревайте** смесь на водяной бане с обратным холодильником в течение 45 минут (см. прибор с обратным холодильником на рисунке P4.1).
3. Если кристаллы в колбе не образовались, немедленно **перенесите** горячий пересыщенный раствор в 100 или 150 мл стакан. В этом случае не придется с трудом изымать кристаллы из колбы.
4. Часто кристаллы выпадают сразу после переноса раствора в стакан, а выделяющаяся теплота приводит к закипанию спирта. **Охладите** смесь до комнатной температуры. Затем **поместите** стакан на ледяную баню (подробнее о перекристаллизации см. P5.8).
5. Потери из-за растворимости в холодном спирте незначительны. **Отфильтруйте** кристаллы и **промойте** их небольшим количеством спирта. **Высушите** продукт под вакуумом (прибор для фильтрации под вакуумом см. P5.7).
6. **Взвесьте** высушенный продукт и **рассчитайте** выход в процентах.
7. **Определите** температуру плавления (высокоочищенный DPP плавится при 161,5–162,5 °С). **Сохраните** небольшое количество продукта для анализа ТСХ.
8. **Проведите** анализ перекристаллизованного продукта методом ТСХ, используя дибензоил в качестве свидетеля. (подробнее о методике проведения ТСХ см. P5.12).
9. **Рассчитайте** значения R_f для каждого из веществ и оцените чистоту перекристаллизованного DPP.

Вопросы

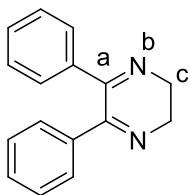
Р6.1. Какой продукт образуется при окислении DPP?

Р6.2. Является ли продукт окисления DPP ароматическим?

Р6.3. Какой из следующих реагентов или методов можно использовать для окисления DPP?

- 2,3-дихлор-5,6-дицианобензохинон (DDQ)
- нагревание на воздухе
- Et₃N
- Na₂CO₃
- легкое нагревание в вакууме

Р6.4. Какова гибридизация атома азота (**b**) и атомов углерода (**a** и **c**) в DPP?



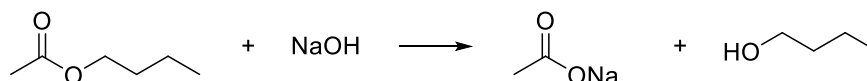
DPP

Р6.5. Изобразите структурные формулы продуктов, образующихся при использовании в данной реакции 1,3-пропандиамина и 1,4-бутандиамина вместо этилендиамина.

Задача Р7. Определение констант скорости гидролиза *n*-бутилацетата

Гидролиз — расщепление соединений на части молекулами воды — является одним из наиболее важных типов реакций, которые могут протекать со сложными эфирами. Реакция гидролиза сложного эфира может протекать в условиях кислотного либо основного гидролиза. Если в качестве катализатора выступает основание, то продуктами такой реакции являются соль карбоновой кислоты и спирт.

В этом эксперименте вам нужно определить константы скорости щелочного гидролиза *n*-бутилацетата, используя в качестве катализатора гидроксид натрия. Эта реакция является типичным примером реакций второго порядка.



Скорость реакции можно определить по следующему уравнению:

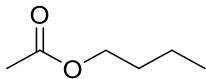
$$\text{Скорость реакции} = k[\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9][\text{OH}^-]$$

Тогда

$$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A]_0} = k \times t,$$

где $[A]$ — это концентрация реагента в момент времени t ($[A] = [B]$), $[A]_0$ — исходная концентрация, k — константа реакции второго порядка (единицы измерения — концентрация⁻¹·время⁻¹, л·моль⁻¹·с⁻¹). В этом случае, чтобы получить линейный график, нужно построить зависимость $1/[A]$ от времени t . Значение углового коэффициента такого графика численно равняется k .

Реактивы

Вещество	Название	Состояние	Опасность
	<i>n</i> -бутилацетат	водный раствор	H226, H336, P210
NaOH	гидроксид натрия	водный раствор	H290, H314, P280, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338 + P310

HCl	соляная кислота	водный раствор	H290, H314, H335, P260, P280, P303 + P361 + P353, P304 + P340 + P310, P305 + P351 + P338 + P310
	фенолфталеин	раствор	H226, H319, P210, P280, P303 + P361 + P353, P337 + P313, P370 + P378, P403 + P235

Посуда и оборудование

- Штатив с зажимом для бюретки — 1 шт.
- Пипетка мерная (20 мл) — 5 шт.
- Груша резиновая — 5 шт.
- Колба Эрленмейера (250 мл) — 5 шт.
- Колба мерная (250 мл) — 10 шт.
- Бюретка (50 мл) — 1 шт.
- Секундомер

Методика

1. **Наполните** бюретку раствором соляной кислоты (HCl) (0,02 М).

2. **Поместите** 60 мл раствора *n*-бутилацетата (0,02 М) в мерную колбу, 60 мл раствора гидроксида натрия (0,02 М) в другую колбу. Процедуру проводите при комнатной температуре. **Затем смешайте** растворы в колбе Эрленмейера.

3. Через 5 минут после перемешивания **отберите пипеткой** 20 мл реакционной смеси и поместите в другую колбу Эрленмейера. **Добавьте** к раствору 4 капли индикатора фенолфталеина.

4. **Оттитруйте** пробу 0,02 М раствором HCl. Титрование следует проводить до тех пор, пока раствор в колбе не станет прозрачным. **Запишите** количество израсходованной HCl. *Подсказка: изначально можете добавить в колбу сразу 6 мл HCl, затем начните титровать с большей осторожностью.*

5. Повторите шаги 3 и 4 через 10, 15, 20 и 25 минут после перемешивания. **Заполните** таблицу, приведенную ниже.

Подсказка: чтобы увеличить точность полученных данных, можете каждый шаг повторить несколько раз.

Расчеты и анализ полученных данных

Заполните пропуски в приведенной таблице данными, полученными в результате эксперимента.

Время (мин)	V_{HCl} (мл)
5	
10	
15	
20	
25	

P7.1. Рассчитайте концентрацию $[\text{OH}^-]$ в каждый зафиксированный вами момент времени.

P7.2. Постройте график зависимости $\frac{1}{[\text{OH}^-]}$ от времени.

P7.3. Вычислите константу скорости реакции.

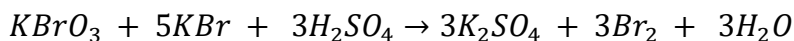
P7.4. Рассчитайте скорость реакции.

P7.5. Найдите начальный период полураспада для реакции гидролиза *n*-бутилацетата при начальных условиях реакции.

Задача Р8. Энергия активации бромид-броматной реакции

Энергия активации — это минимальное количество энергии, необходимое для протекания химической реакции. Энергия активации может быть определена также как разность энергии реагентов и активированного комплекса.

В этом эксперименте вам нужно вычислить энергию активации следующей реакции:



В данном случае порядки реакции по $KBrO_3$ и KBr одинаковы и равны 1. Уравнение Аррениуса:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ или } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Для реакции первого порядка, где $A \xrightarrow{k} products$;

$$\begin{aligned} -\frac{d[A]}{dt} &= k[A] \\ -\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]} &= k \int_0^t dt \\ \ln \frac{[A]_0}{[A]} &= k \times t = p \end{aligned}$$

$p = k \times t = const$. Прологарифмировав это выражение, получаем:

$$\begin{aligned} \ln p &= \ln k + \ln t \\ \ln k &= \ln p - \ln t \end{aligned}$$

Подставляя $\ln k = \ln p - \ln t$ в уравнение Аррениуса, находим:

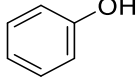
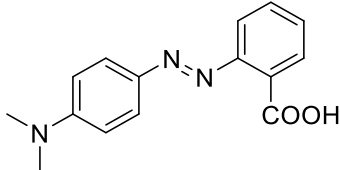
$$\begin{aligned} \ln p - \ln t &= \ln A - \frac{E_a}{RT} \\ -\ln t &= (\ln A - \ln p) - \frac{E_a}{RT} \end{aligned}$$

Учитывая, что $\ln A - \ln k = K$, получаем следующее выражение:

$$\ln t = \frac{E_a}{RT} - K$$

О завершении реакции можно судить по обесцвечиванию раствора. В ходе реакции образуется Br_2 , который сразу же реагирует с фенолом, образуя трибромфенол. Когда весь фенол израсходуется, избыток Br_2 обесцветит индикатор.

Реактивы

Вещество	Название	Состояние	Опасность
	фенол	раствор	H301 + H311 + H331, H314, H341, H373, P201, P260, P280, P301 + P310 + P330, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338 + P310
KBr	бромид калия	твердое в-во	H319, P280, P305 + P351 + P338, P337 + P313
KBrO ₃	бромат калия	твердое в-во	H271, H301, H350, P201, P210, P301 + P310 + P330
H ₂ SO ₄	серная кислота	водный раствор	H290, H314, P280, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338 + P310
	метиловый красный	раствор	R51/53, S61

Посуда и оборудование

- Пипетка мерная (10 мл) — 3 шт.
- Стеклянная пробирка (15 мл) — 10 шт.
- Промывалка
- Лабораторный штатив с соответствующими зажимами — 2 шт.
- Термостатированная водяная баня
- Секундомер

Методика

1. **Приготовьте** следующие растворы в двух разных пробирках:

Раствор I: 5 мл 0,01 М фенола, 5 мл раствора KBr-KBrO_3 (растворите 50 мг KBr и 14 мг KBrO_3 в 5 мл дистиллированной воды), пара капель индикатора метилового красного.

Раствор II: 2,5 мл 0,5 М H_2SO_4 .

2. **Поставьте** пробирки на термостатированную водяную баню с перемешиванием.

3. Когда температура достигнет 25 °С, **смешайте** два раствора, **запустите** секундомер и **остановите** его, когда красная окраска полностью исчезнет. **Запишите** полученное время.

4. **Повторите** шаги 1–3 при 35 °С, 45 °С, 55 °С, 65 °С.

Если у вас нет термостата, вместо проведения эксперимента при различных температурах выполните эксперимент в ледяной бане (или холодной воде) и при комнатной температуре, затем измерьте температуру, заполните таблицы в заданиях 8.2 и 8.3 соответствующим образом.

Расчеты и анализ полученных данных

Р8.1. Вычислите конечные концентрации H_2SO_4 , KBr и KBrO_3 .

Р8.2. Заполните таблицу.

T (°С)	25	35	45	55	65
t (с)					

Р8.3. Рассчитайте $\ln t$ и $1/T$ для каждого опыта и заполните таблицу.

$\ln t$					
$1/T$ (K^{-1})					

Р8.4. Постройте график зависимости $\ln t$ от $1/T$ и **определите** угловой коэффициент.

Р8.5. Рассчитайте E_a .

Конец

