



Общие указания



- Записывайте ответы только ручкой. Вы можете использовать только непрограммируемый калькулятор.
- Данный комплект включает **66 страниц**, не считая Общих указаний.
- Вам предложено **9 задач**.
- Продолжительность тура составляет **5 часов**.
- **Начинайте** работу только после того, как прозвучит команда **СТАРТ**.
- Все ответы должны быть записаны ручкой только в предназначенные для этого места **ЛИСТОВ ОТВЕТОВ**. Помните, что ответы записанные в любом другом месте, оцениваться не будут. Используйте обратную сторону листов заданий в качестве черновика.
- Приводите соответствующие расчеты везде, где это требуется. Только ответы, подкрепленные расчетами, будут оценены полным баллом.
- Проктор сделает объявление **за 30 минут** до окончания тура.
- Вы **обязаны прекратить работу**, как только прозвучит команда **СТОП**. Если Вы этого не сделаете, Ваш результат за весь тур будет аннулирован.
- Официальная версия комплекта на английском языке доступна по запросу для уточнения формулировок.
- Вам не разрешается покидать ваше рабочее место без разрешения. Если вам нужна помощь (сломался калькулятор, необходимо сходить в уборную и т.д.) поднимите руку и ждите, пока к вам подойдет проктор.

УДАЧИ!



Задачи и разбалловка

Задача №	Название	Всего	Вес (%)
1	Турецкие красавицы: ванская и ангорская кошки	24	8
2	Сказ о реактивном интермедиате	77	10
3	(±)-Коерулесцин	51	8
4	Симметрия имеет значение	66	10
5	Конья, Морковка, Бета-каротин, Витамин-А, Им- мунная Система, Зрение	100	14
6	Термодинамика в межзвездном путешествии	80	12
7	Фталоцианины	85	12
8	Соединения бора и хранение водорода	58	14
9	Количественное определение ионов тяжелых металлов	100	12
	ВСЕГО	641	100

Theory IChO 2020



G0-3

Kazakhstan Russian (Kazakhstan)

Авторы

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

Редактор

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Физические константы и уравнения

Постоянная Авогадро	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Постоянная Больцмана	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8.3145 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = 0.08205 \text{ atm L K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
Скорость света	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$
Постоянная Планка	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J s}$
Постоянная Фарадея	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ C mol}^{-1}$
Масса электрона	$m_e = 9.1093 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Стандартное давление	$P = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Атмосферное давление	$P_{atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg} = 760 \text{ torr}$
Нуль по шкале Цельсия	273.15 K
1 пикометр (пм)	$10^{-12} \text{ m}; 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$
1 нанометр (нм)	10^{-9} m
	$1 \text{ eV} = 1.6021 \times 10^{-19} \text{ J}$
	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J}$
	$1 \text{ аем} = 1.6605 \times 10^{-27} \text{ kg}$
Заряд электрона	$1.6021 \times 10^{-19} \text{ C}$
Уравнение идеального газа	$PV = nRT$



Энтальпия	$H = U + PV$
Энергия Гиббса	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta_r G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Изменение энтропии	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, где q_{rev} — теплота обратимого процесса
Изменение энтропии	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (для изотермического расширения идеального газа)
Уравнение Нернста	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{oxidation}}{C_{reduction}}$
Энергия фотона	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Кинетические законы 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 линейной калибровочной прямой	$y = mx + n$
Закон Бугера-Ламберта-Бера	$A = \varepsilon lc$



Периодическая таблица элементов

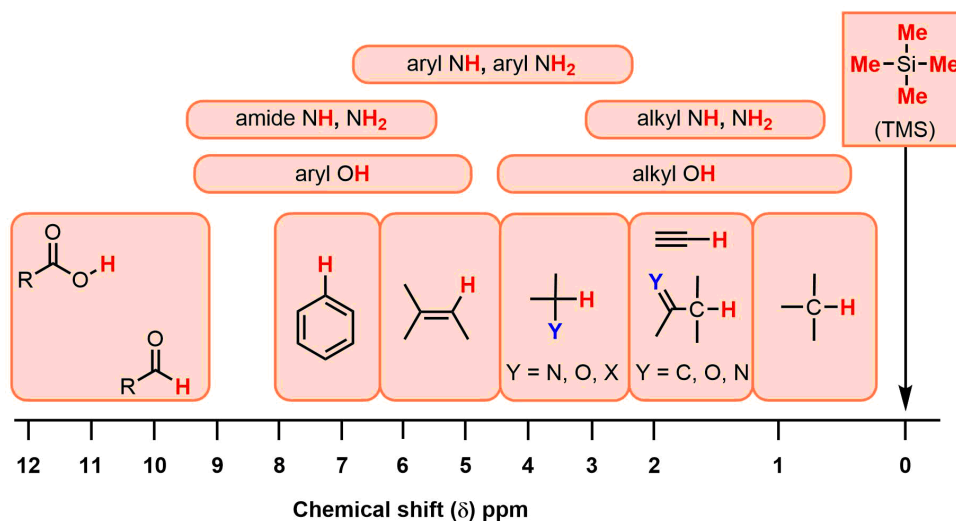
1																		18																																																																																																							
1 H 1.008	2																	atomic number Symbol atomic weight																		13																	14																	15																	16																	17																	2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

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

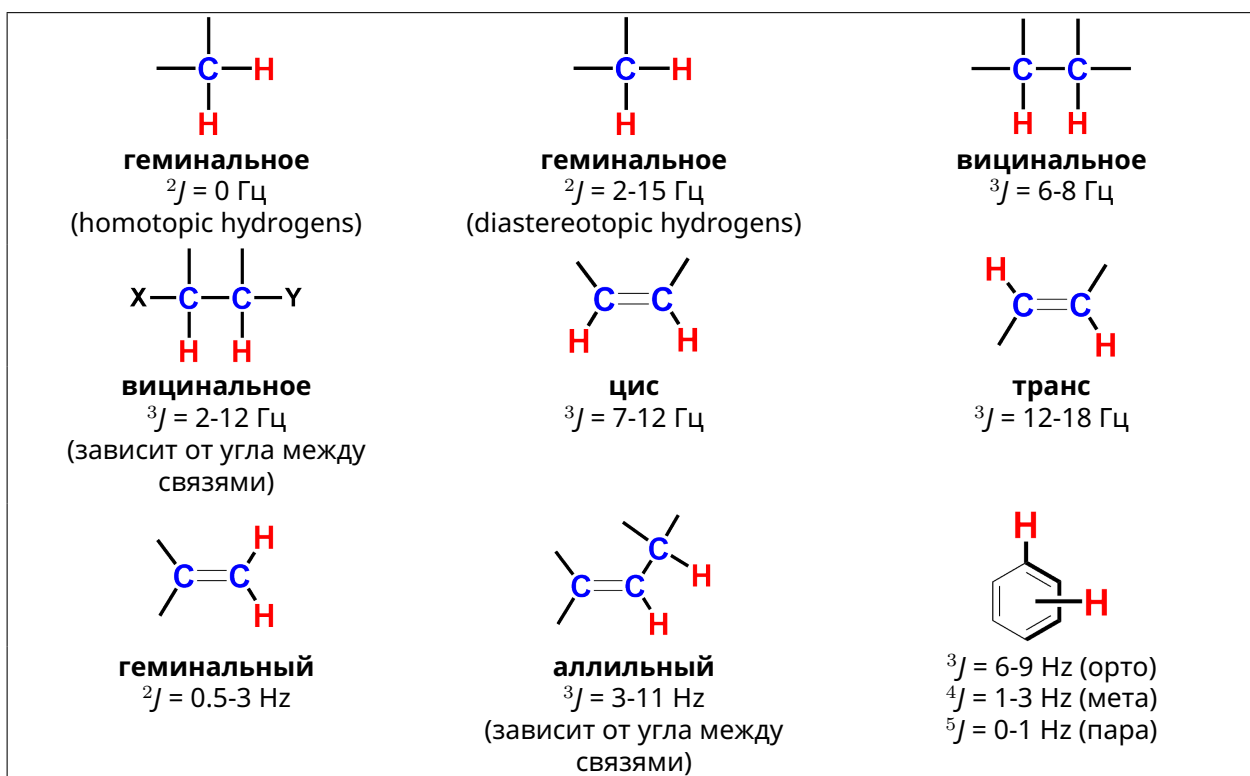




Химические сдвиги в



Константы спин-спинового взаимодействия





Химические сдвиги

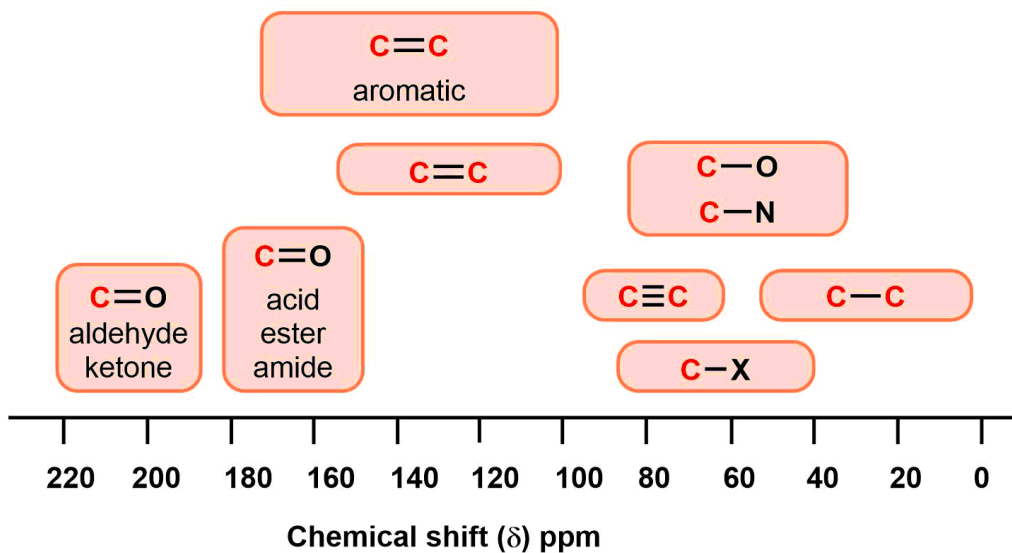




Таблица поглощений ИК (IR)

Функциональная группа	Вид колебаний	Регион частоты поглощения (см ⁻¹)	Интенсивность
Спирт			
O-H	(растяжение, образующий водородную связь)	3600-3200	сильная, широкая полоса
	(растяжение, свободны)	3700-3500	сильная, острая полоса
C-O	(растяжение)	1150-1050	сильная
Алканы			
C-H	растяжение	3000-2850	сильная
	сгибание	1480-1350	переменная
Алкен			
=C-H	растяжение	3100-3010	средняя
	сгибание	1000-675	сильная
C=C	растяжение	1680-1620	переменная
Галогеналканы			
C-F	растяжение	1400-1000	сильная
C-Cl	растяжение	800-600	сильная
C-Br	растяжение	600-500	сильная
C-I	растяжение	500	сильная
Алкин			
C-H	растяжение	3300	сильная, острая полоса
C≡C	растяжение	2260-2100	переменная, отсутствует в симметричных алкинах



Таблица поглощений ИК (IR)

Амины			
N-H	растяжение	3500-3300	средняя (у первичных амина две полосы; у вторичных амин одна, зачастую очень слабая)
C-N	растяжение	1360-1080	средняя-слабая
N-H	сгибание	1600	средняя
Ароматические соединения			
C-H	растяжение	3100-3000	средняя
C=C	растяжение	1600-1400	средняя-слабая, несколько полос
Карбонильные соединения			
C=O	растяжение	1820-1670	сильная
Кислота			
C=O	растяжение	1725-1700	сильная
O-H	растяжение	3300-2500	сильная, очень широкая полоса
C-O	растяжение	1300-1210	сильная
Альдегиды			
C=O	растяжение	1740-1720	сильная
C-H	сильная	285-2820 и 2750-2720	средняя, две полосы
Амиды			
C=O	растяжение	1690-1640	сильная
N-H	растяжение	3500-3100	две полосы для незамещенных
	сгибание	1640-1550	

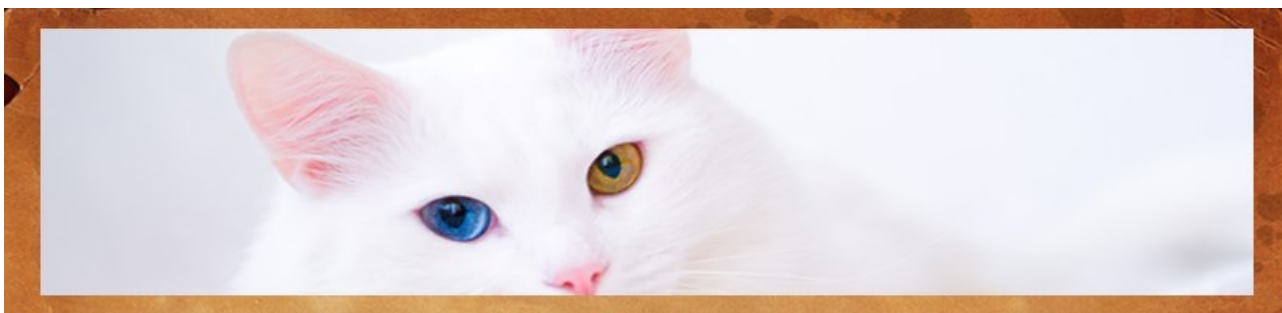


Таблица поглощений ИК (IR)

Ангидриды			
C=O	растяжение	1830-1800 & 1775-1740	два пика
Сложные эфиры			
C=O	растяжение	1750-1735	сильная
C-O	растяжение	1300-1000	две полосы или больше
Кетоны			
не циклические	растяжение	1725-1705	сильная
циклические	растяжение	3-членник - 1850	сильная
	растяжение	4-членник - 1780	сильная
	растяжение	5-членник - 1745	сильная
	растяжение	6-членник - 1715	сильная
	растяжение	7-членник - 1705	сильная
α, β -ненасыщенные	растяжение	1685-1665	сильная
сопряжение уменьшает частоту поглощения			
арил кетоны	растяжение	1700-1680	сильная
Эфиры			
C-O	растяжение	1300-1000 (1150-1070)	сильная
Нитрилы			
C \equiv N	растяжение	2260-2210	средняя
Нитро соединения			
N-O	растяжение	1560-1515 & 1385-1345	сильная, две полосы



Турецкие красавицы: ванская и ангорская кошки



Пожалуй, самые красивые представители кошачьих – ванская и ангорская кошки – обитают в бассейне озера Ван. Их отличительными чертами являются разноцветные глаза.

Van cat



Ankara cat

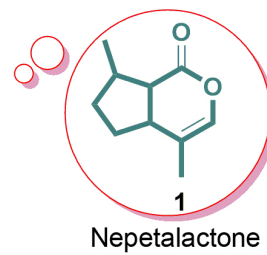
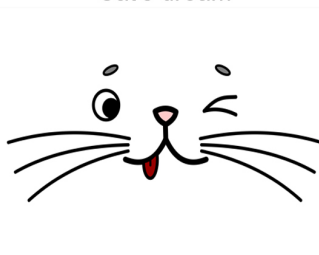
*Nepeta cataria* (catnip)

Так же как и люди, кошки могут испытывать стресс и даже быть сердитыми. Точно так же, как людей можно умиротворить мелатонином, котят можно осчастливить с помощью природного органического соединения непеталактона, выделяемого из растения "кошачья мята" (*Nepeta cataria*). Непеталактон – бициклическое монотерпеноид, содержащий 10 атомов углерода и полученный из изопрена путем сочленения циклопентана и лактона.

Cat eating catnip in the garden

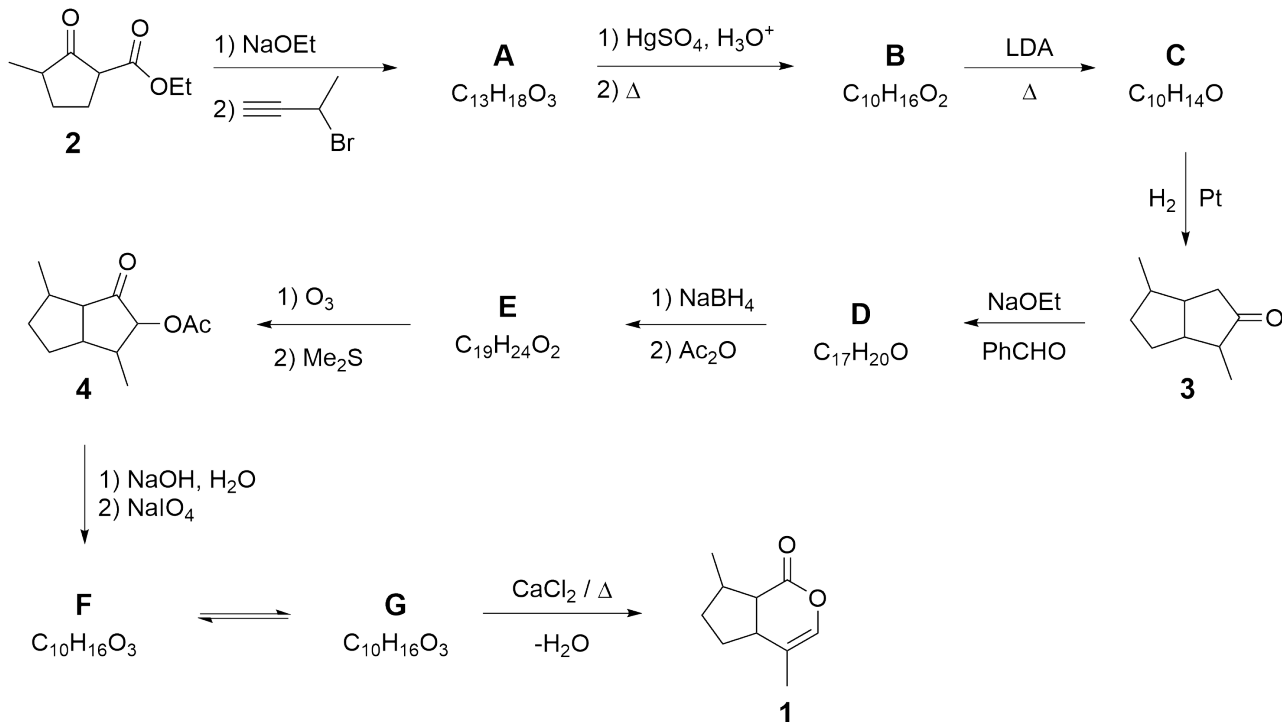


Cat's dream





Полный синтез непеталактона:



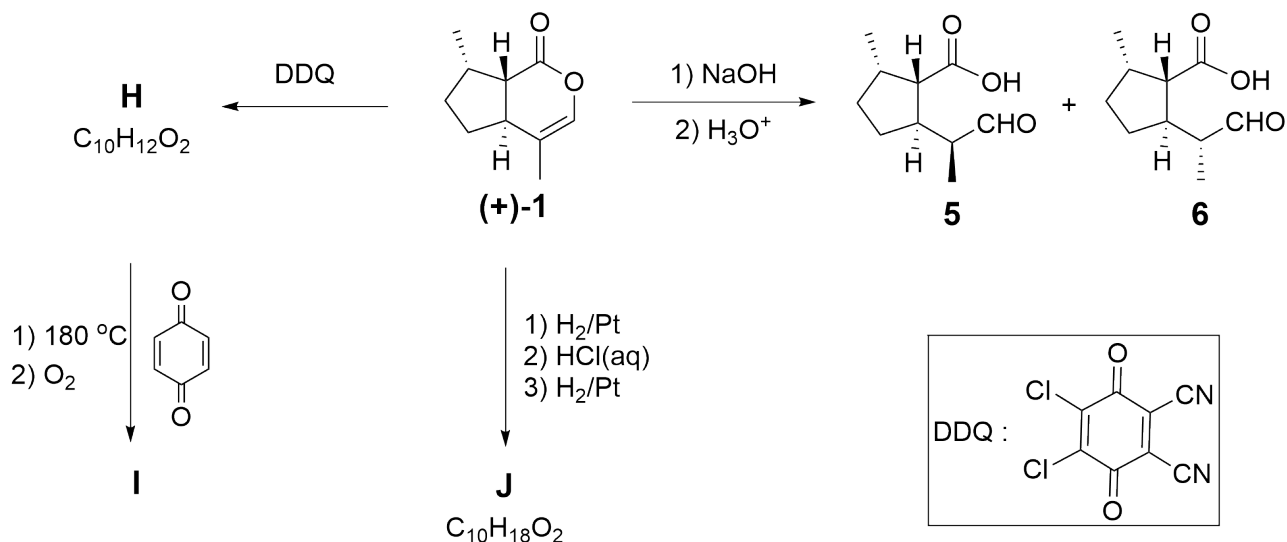
1.1 На схеме выше указан полный синтез непеталактона. Нарисуйте структуры **A-G** без указания стереохимии 14.0пт

Подсказки:

- В ИК спектре соединения **A** есть широкая полоса с сильной интенсивностью на 3300 cm^{-1}
- **A**, **B**, и **F** содержат один цикл, а **C**, **D**, **E**, и **G** содержат два цикла.
- В 1H -NMR спектре соединения **F** есть один дублет со сдвигом около 9.8 ppm.



Реакции непеталактона:



На схеме выше показаны несколько реакций одного из энантиомеров непеталактона **1**. Три продукта (**5**, **6** и **J**) используются в промышленности в составе средств от насекомых.

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

Реакция **1** с DDQ дает соединение **H** с длинной сопряженной системой. Также, термальная реакция соединения **H** с 1,4-бензохиноном дает **I** с молярной массой 226.28 г/моль.

1.3 Нарисуйте структуры **H**, **I**, и **J** с учетом стереохимии. 6.0pt

Подсказки:

- В процессе образования **I** протекают последовательные перициклические реакции и реакция окисления (из-за присутствия O₂). В процессе образования **I** выделяется широко известный газ.
- В ИК спектре соединения **J** видна широкая полоса с сильной интенсивностью в регионе между 3300 и 2500 см⁻¹.



Турецкие красавицы: ванская и ангорская кошки

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	
G	



1.2 (4.0 pt)

- Энантимеры
- Диастереомеры
- Идентичные соединения
- Stereoизомеры

1.3 (6.0 pt)

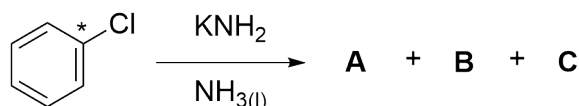
H	I
J	



Сказ о реактивном интермедиате

Арины (Arynes) – это особый класс реактивных интермедиатов. Первое экспериментальное подтверждение структуры арина (benzynes) было получено в 1953 году в серии элегантных экспериментов John D. Roberts и его коллег.

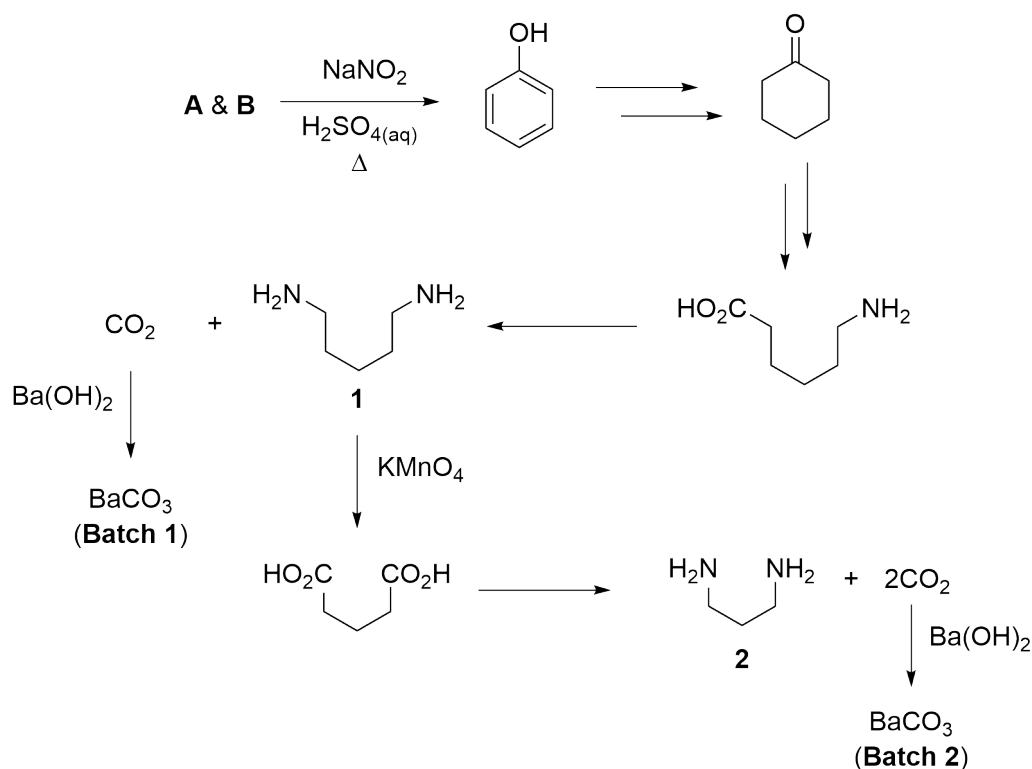
В одном из таких экспериментов, хлорбензол, атом углерода которого в положении 1 был помечен радиоактивным изотопом ^{14}C , прореагировал с KNH_2 в жидком NH_3 с образованием почти равных количеств изотопных изомеров **A** и **B**, а также неорганическую соль **C**. Эта реакция протекает через образование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



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

Анализ ^{14}C -меченых продуктов был проведен после проведения следующих реакций.

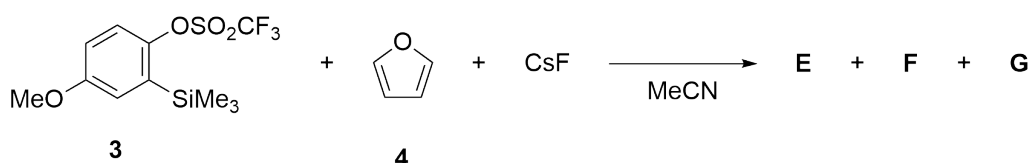
(^{14}C -меченые атомы не указаны на структурах). Анализу подверглись радиоактивности интермедиатов и финальных продуктов (Batch - порция).





2.2 **Поставьте галочки** в соответствующих квадратиках на листе ответов для тех интермедиатов и продуктов, у которых, по вашему мнению, будет проявляться радиоактивность. 9.0pt

Кобаяси с сотрудниками разработали фторид-индуцированный метод для упрощения генерации аринов. С использованием этого метода, производное бензола **3** реагирует с фураном (**4**) в присутствии CsF, образуя **E**, **F**, и **G**.



- Элементный анализ вещества **E** показал следующий состав: 75.8% углерод, 5.8% водород, и 18.4% кислород.
- В **E** нет протона, который мог бы заменяться в присутствии D_2O в 1H -NMR спектроскопии.
- Соединение **F** ионное.

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

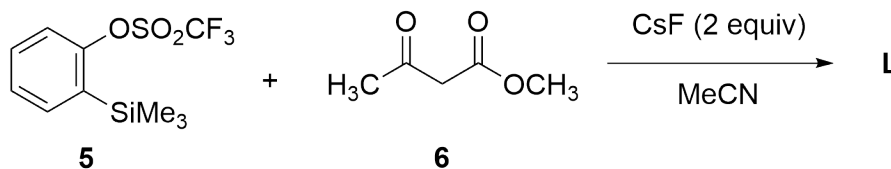
В отсутствие нуклеофила или другого перехватывающего агента, а также в соответствующих условиях, арины могут претерпевать реакции [2+2]-циклодимеризации или [2+2+2]-циклотримеризации. Производное арина, полученное обработкой соединения **3** с одним эквивалентом CsF в MeCN может привести, в теории, к образованию четырех продуктов димеризации и тримеризации. (**H-K**).

- В соединении **H** есть две плоскости симметрии.
- В ^{13}C -NMR спектре **I** наблюдается 21 сигнал.
- В масс-спектрах **I** и **J** наблюдаются сигналы со значением m/z 318.1.

2.4 **Определите** структуры соединений **H-K**. 16pt

Когда соединение **5** реагирует с β -кетоестером **6** в присутствии двух эквивалентов CsF при $80^\circ C$, образуется основной продукт **L**. 1H -NMR и ^{13}C -NMR спектры соединения **L**, записанные в $CDCl_3$, указаны ниже:

- 1H -NMR: δ 7.79 (dd, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 1H), 7.47-7.33 (m, 2H), 7.25-7.20 (m, 1H), 3.91 (s, 2H), 3.66 (s, 3H), 2.56 (s, 3H) ppm.
- ^{13}C -NMR: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.



2.5 Определите структуру **L**.

5.0pt

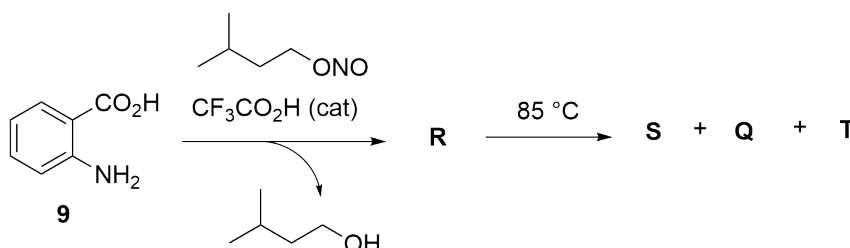
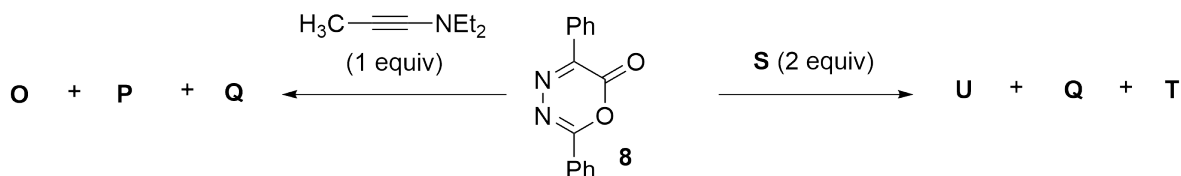
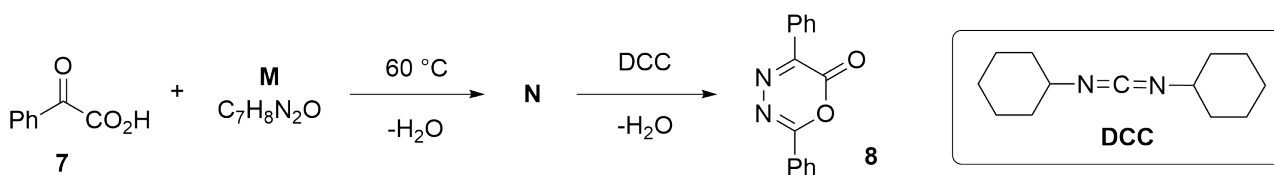
2.6 Какое(ие) из утверждений на листах ответов правильно описывают роль CsF в реакции из пункта 2.5,?

4.0pt

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

Производное диазопирона **8** является полезным реагентом для создания различных циклических структур. Способ получения этого производного из бензилглиоксиловой кислоты (**7**) и его применение в двух реакциях описано ниже.

- **Q** и **T** – газы при комнатной температуре.
- **O** и **P** – структурные изомеры.
- **Q** не содержит сигналов в ИК спектре.
- Нагревание 1 моль **R** при $85\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию 1 моль реактивного интермедиата **S**.
- Реакция соединения **8** с двумя эквивалентами **S** приводит к образованию **U**, **Q**, и **T**.



Theory IChO 2020



Q2-4

Kazakhstan Russian (Kazakhstan)

Note:

equiv= эквивалент

cat= катализатор

2.7 Определите структуры M-U

28.0pt

**Сказ о реактивном интермедиате****2.1** (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)

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



2.3 (8.0 pt)

E	F
G	

2.4 (16.0 pt)

H	I
J	K



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- F⁻ гидролизует трифторметансульфонатную (O₃SCF₃) группу в соединении **5**.
- F⁻ атакует -SiMe₃ в соединении **5**.
- F⁻ выступает в качестве основания, депротонирующего **6**.
- F⁻ выступает в качестве нуклеофила и атакует эстерную группу в соединении **6**.



2.7 (28.0 pt)

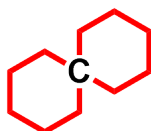
M	N
O и P	Q
R	S
T	U



(±)-Коерулесцин

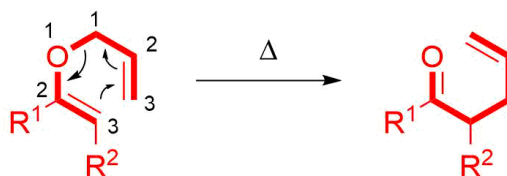
Спиросоединения – это органические соединения, которые содержат циклы, соединенные одним общим атомом (спироатомом). Spiроатомом выделен жирным на рисунке ниже.

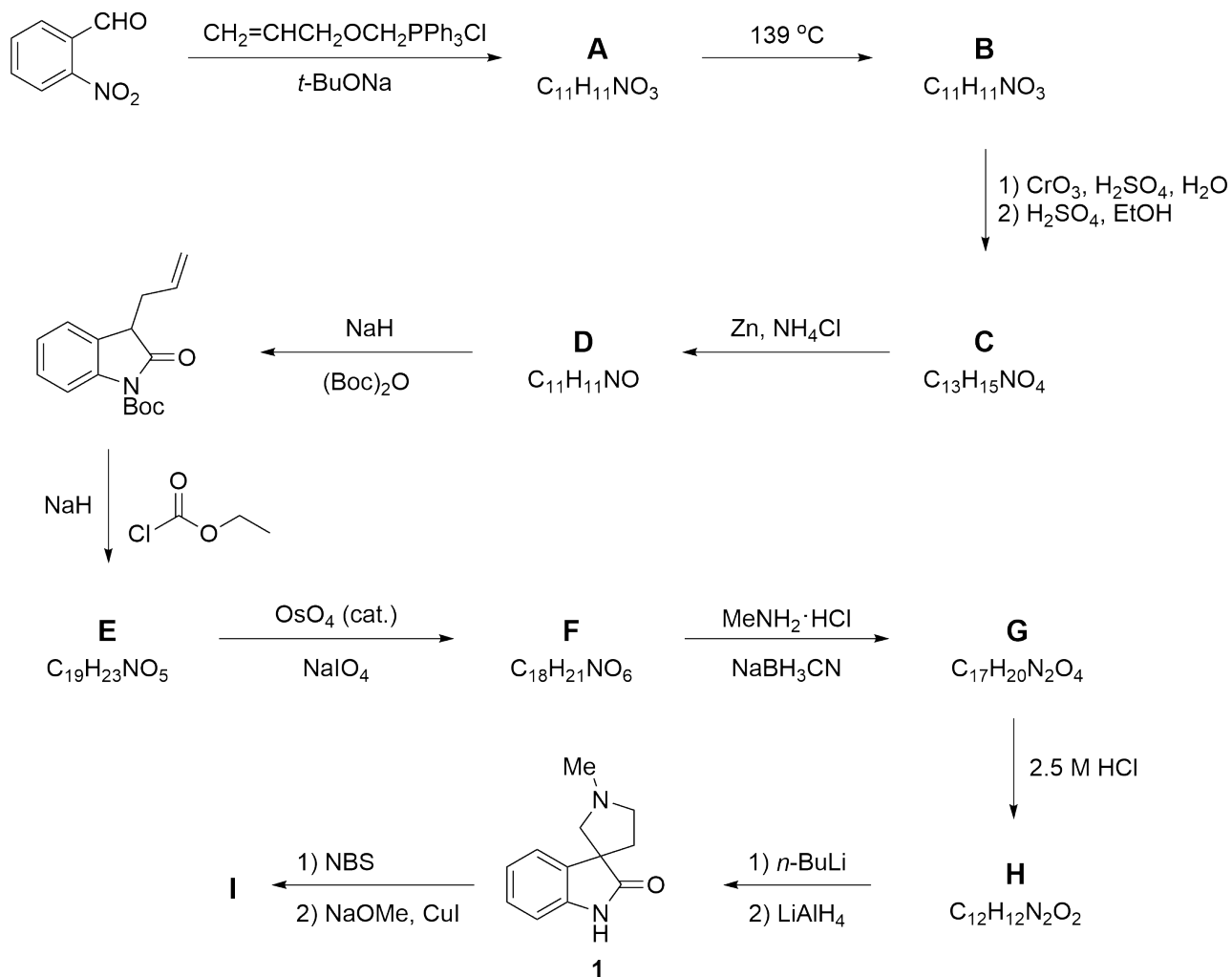
Циклическая структура соединения spiro[pyrrolidin-3,3'-oxindole] встречается в нескольких цитостатических алкалоидах и неприродных соединениях. Коерулесцин (**1**) и горсфилин – два простейших представителя этого семейства, которые проявляют разнообразную биологическую активность и могут быть синтезированы по схеме ниже.



Универсальным способом создания связей углерод-углерод является перегруппировка Кляйзена (или [3,3]-сигматропная перегруппировка). В такой реакции, аллил-виниловые эфиры превращаются в ненасыщенные карбонильные соединения в термальных условиях, как показано на схеме ниже. Так, при нагревании, соединение **A** претерпевает перегруппировку Кляйзена с образованием карбонильного соединения **B**.

В данной задаче, вы можете указывать ответы без стереохимии.







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

- 3.2 **Нарисуйте** структуры **C**, **D**, **E**, и **F**. 16.0pt
- **D-F** представляют из себя бициклические структуры.

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

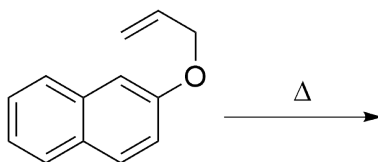
- 3.4 **Нарисуйте** структуры спиросоединений **G** и **H**. 8.0pt

- 3.5 **Нарисуйте** структуры интермедиата, который образуется при обработке *n*-BuLi на стадии превращения **H** → **коерулесцин (1)**. 5.0pt

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

- 3.6 **Выберите** правильную структуру соединения **I**, которая соответствует данным из $^1\text{H-NMR}$ спектра: δ : 7.05 (d, $J = 1.4\text{ Hz}$, 1H), 6.78 (d, $J = 8.0\text{ Hz}$, 1H), 6.72 (dd, $J = 8.0, 1.4\text{ Hz}$, 1H) ppm. 5.0pt

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





(±)-Коерулесцин

3.1 (8.0 pt)

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

3.2 (16.0 pt)

C	D
E	F



3.3 (4.0 pt)

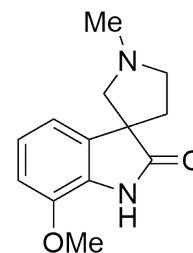
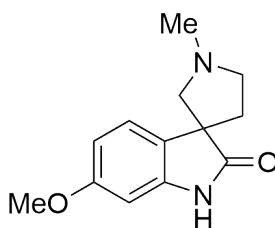
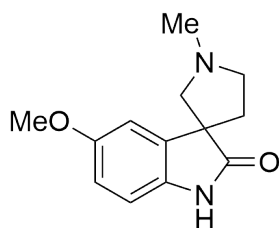
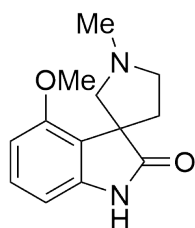
- Образование имида, затем восстановление и затем образование амида
- Образование амида, затем образование имида и затем восстановление
- Восстановление, затем образование амида и затем образование имида

3.4 (8.0 pt)

G

H

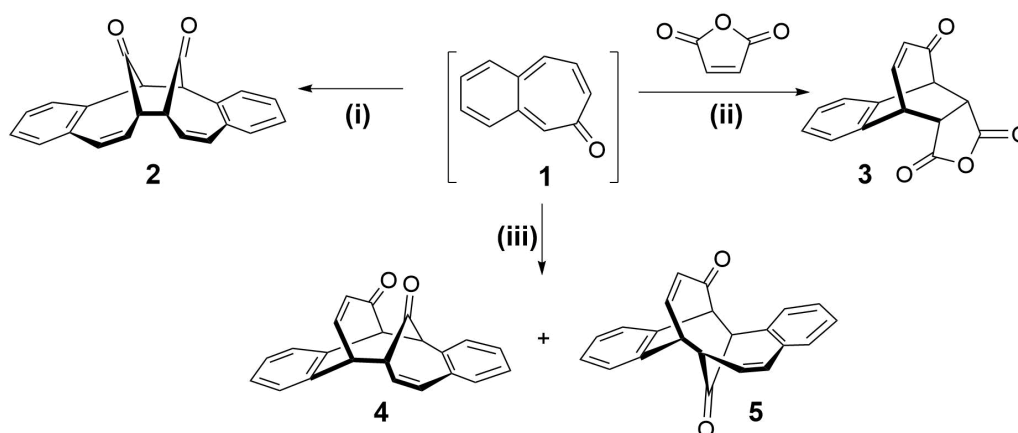
3.5 (5.0 pt)

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



Симметрия имеет значение!

В органической химии существует много реакций – называемых перициклическими – протекающих через циклические переходные состояния. Для объяснения стереохимии и энергии активации перициклических реакций используют правила, разработанные Робертом Вудвордом и Роландом Хоффманом.



Правила Вудворда-Хоффмана				
Количество электронов	Электроциклические реакции		Циклоприсоединения	
	Термальные (Δ)	Фотохимические ($h\nu$)	Термальные (Δ)	Фотохимические ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	Конротаторные (con)	Дисротаторные	Запрещено	Разрешено
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Дисротаторные (dis)	Конротаторные	Разрешено	Запрещено

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

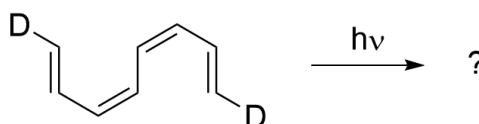
12.0pt

Существует три изомера бензотропона, два из которых были изолированы, а 3,4-бензотропон (**1**) так и не смогли выделить в чистом виде. Его нестабильность объясняется *o*-хиноидной структурой, поскольку в такой структуре нет шести электронов в бензольном кольце.

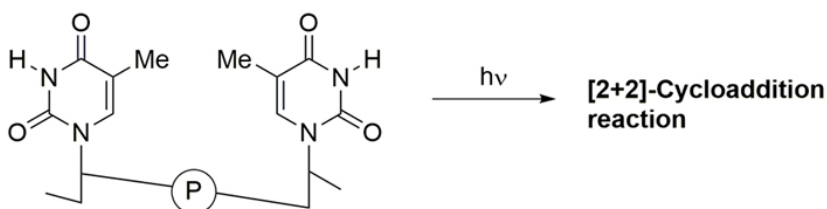
4.2 Нарисуйте структуры стабильных изомеров бензотропона: соединение **A** (6 сигналов в $^{13}\text{C-NMR}$) и **B** (11 сигналов в $^{13}\text{C-NMR}$). 6.0pt



- 4.3 Когда указанный тетраен реагирует при фотохимических условиях, в соответствии с правилами Вудворда-Хоффмана могут образоваться разрешенные по симметрии продукты с тремя различными размерами цикла. **Поставьте галочку** напротив правильного варианта в каждом ряду. 6.0pt

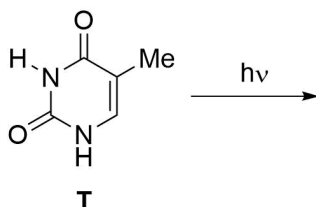


Prof. Dr. Aziz Sancar



Нобелевская премия по химии в 2015 году была присуждена турецкому ученому Азизу Санджару, шведскому ученому Томасу Линдалу и американскому ученому Полу Модричу за "изучение механизмов репарации молекул ДНК". Пиримидиновые основания в молекуле ДНК могут претерпевать фотохимические **[2+2] циклоприсоединения** (см. рисунок выше). Такие реакции происходят под действием УФ излучения, которое попадает на кожу человека, вызывая повреждение ДНК, что в итоге может привести к раку кожи. Исследования Профессора Азиза Санджара посвящены механизмам репарации ДНК при таком типе повреждений.

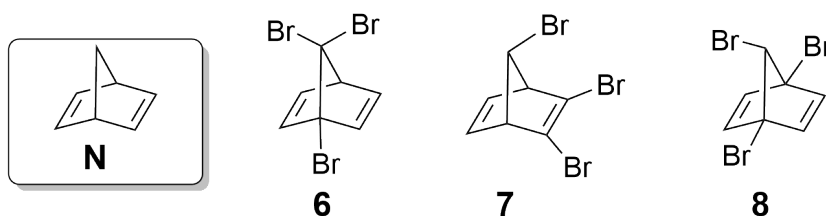
Одним из азотистых оснований, вступающих в фотохимическую реакцию под действием УФ излучения, является тимин (**T**). Предположим, у нас есть раствор свободного тимина, который подвергли УФ облучению.





- 4.4 Указывая стереохимию, **нарисуйте** структуры 16.0pt
всех возможных продуктов реакции между двумя молекулами тимина.
Обведите кружочком соединение(я), которое(ые) являются хиральными.
 Для каждой пары энантиомеров достаточно нарисовать один энантиомер.
 Пожалуйста, учтите, что в этой реакции участвуют только связи C=C.

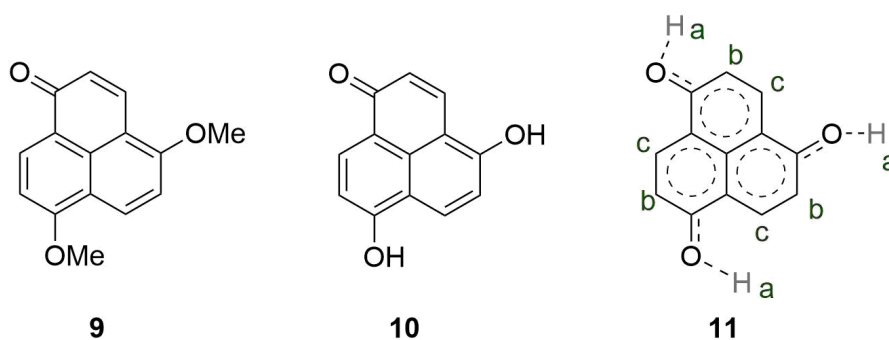
В литературе можно встретить большое количество галоген-производных норборнадиена (**N**). У трибром-норборнадиена ($C_7H_5Br_3$) есть шесть ахиральных (мезо) изомеров. Три из них (**6**, **7** и **8**) приведены ниже.



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

- 4.6 **Нарисуйте** структуры трех оставшихся ахиральных (мезо) изомеров 9.0pt
 трибром-норборнадиена ($C_7H_5Br_3$) (**C**, **D**, и **E**).

NMR спектр соединения **9** довольно сложный. Две MeO- группы не идентичны, также как и все атомы водорода в кольцах. Однако, NMR спектр дифенола **10** довольно прост и содержит всего три вида протонов (отмеченных как a, b, и c). Симметричная усредненная структура всех резонансных форм обозначена как **11**.

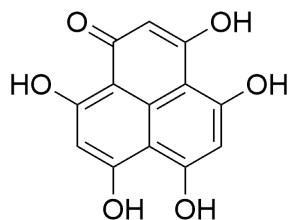


- 4.7 Сколько сигналов вы ожидаете увидеть в ^{13}C - и 1H -NMR спектре соединений **12** и **13**? 8.0pt

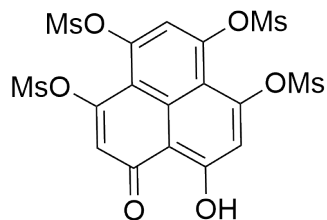


Q4-4

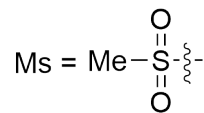
Kazakhstan Russian (Kazakhstan)



12



13



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

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

4.2 (6.0 pt)

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



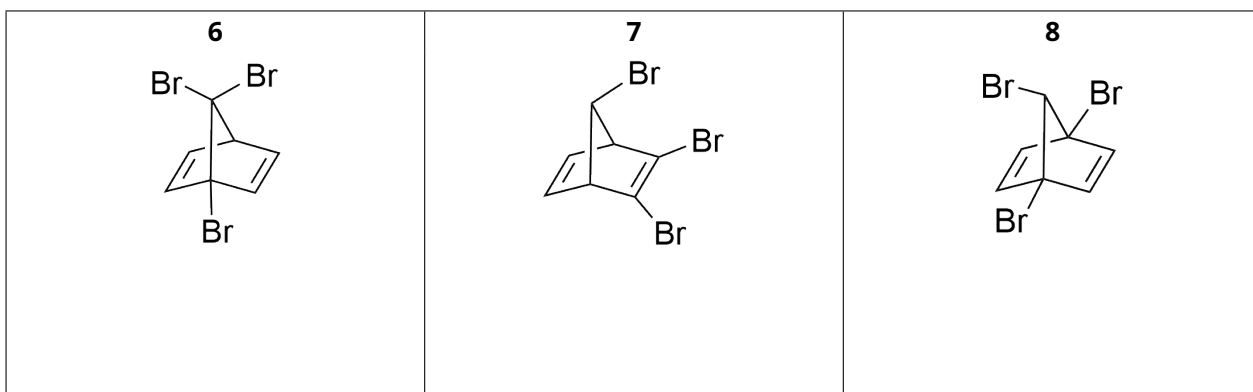
4.3 (6.0 pt)

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

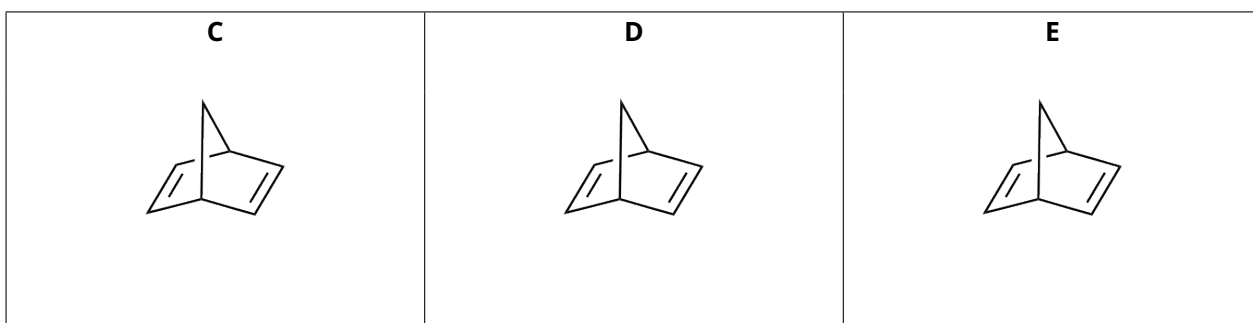
4.4 (16.0 pt)



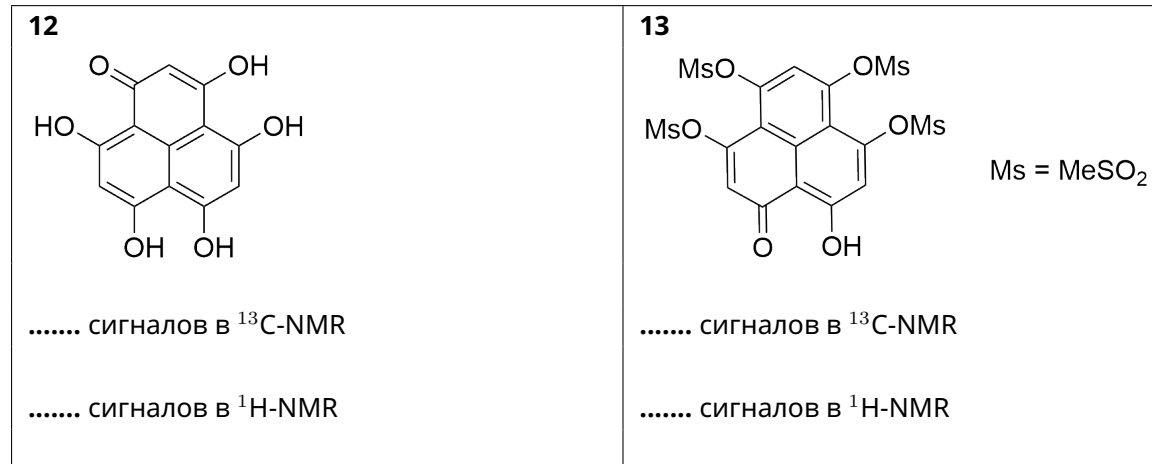
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)

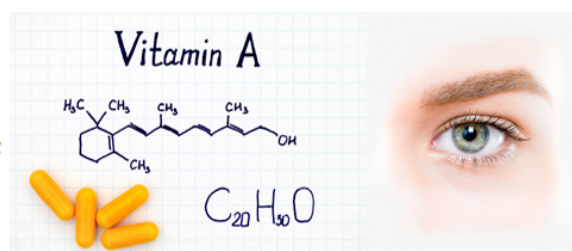


4.7 (8.0 pt)





Конья, Морковка, Бета-Каротин, Витамин-А, Иммунная система, Зрение



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

Морковка – важный источник β -каротина, дающий характерный оранжевый окрас. Это вещество из группы каротиноидов – пигмент красно-оранжевого цвета, который содержится в овощах и фруктах и является провитамином А. β -каротин превращается в витамин А, который участвует в работе иммунной системы и механизмах зрения.

π -электронная система β -каротина включает протяженную цепь сопряженных двойных связей, образованных 22 атомами углерода. Максимум в спектре поглощения (λ_{max}) равен 455 нм. Мы допускаем, что все связи между C_1 и C_{22} являются сопряженными. В молекуле 22 π -электрона (Рисунок 1).

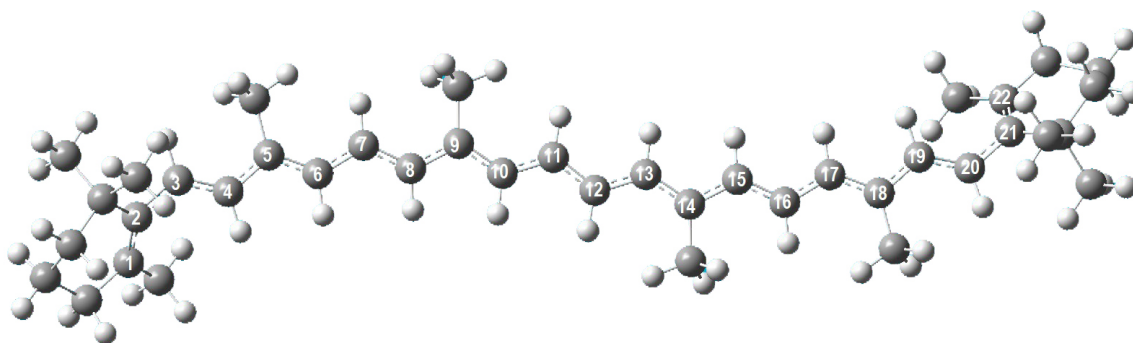


Рисунок 1. Модель молекулы β -каротина. Атомы углерода и водорода указаны серыми и белыми сферами соответственно. Пронумерованные атомы углерода образуют линейную сопряженную π -систему молекулы.

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

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

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



где n это квантовое число, $n = 1, 2, 3, 4, \dots \infty$, и L длина ящика.

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

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

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

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

5.1 Какие два из утверждений ниже являются верными? **Отметьте** правильный ответ на листе ответов. 13.0pt

Молекула β -каротина оранжевая, потому что::

- i) она поглощает в видимом диапазоне электромагнитного спектра.
- ii) переход *HOMO* \rightarrow *LUMO* происходит при поглощении ИК излучения.
- iii) расстояние между 22 и 23 уровнями энергии равно энергии ИК фотона, имеющего длину волны, соответствующей оранжевому цвету.
- iv) она поглощает синий и зеленый свет и пропускает желтый и оранжевый.
- v) каротин поглощает в УФ-видимом диапазоне из-за того, что молекула не имеет суммарного дипольного момента.

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

Используя эту модель, ответьте на вопросы 5.2-5.6.

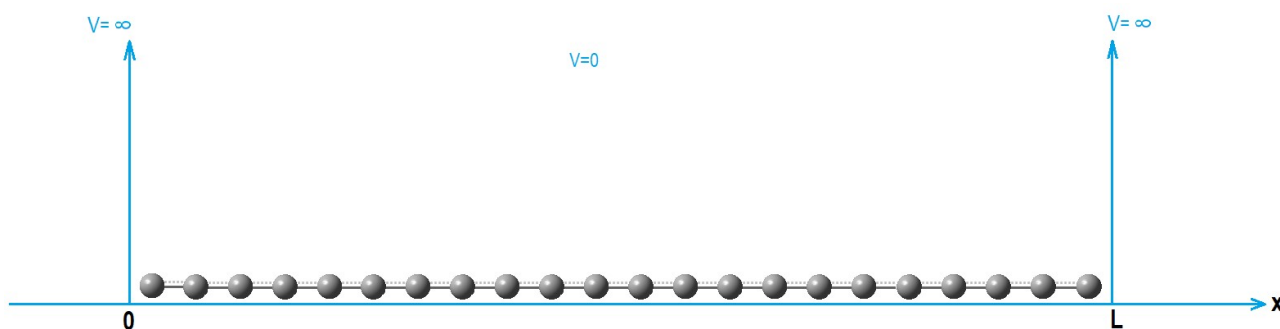


Рисунок 2. Схема сопряженной системы β -каротина – одномерного ящика шириной L

5.2 **Посчитайте** энергии (в Дж) первых двух уровней. 13.0pt



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

5.4 **Нарисуйте** диаграмму энергетических уровней до $n = 4$ с учетом расстояния между уровнями. 8.0pt

5.5 Чему равна общая энергия (в Дж) π -электронов в молекуле? 12.0pt

5.6 **Посчитайте** длину волны (в нм), при которой происходит переход между наивысшим заполненным и низшим свободным уровнями энергии. 10.0pt

Используйте модель частицы в двумерном ящике, чтобы ответить на вопросы 5.7-5.8.

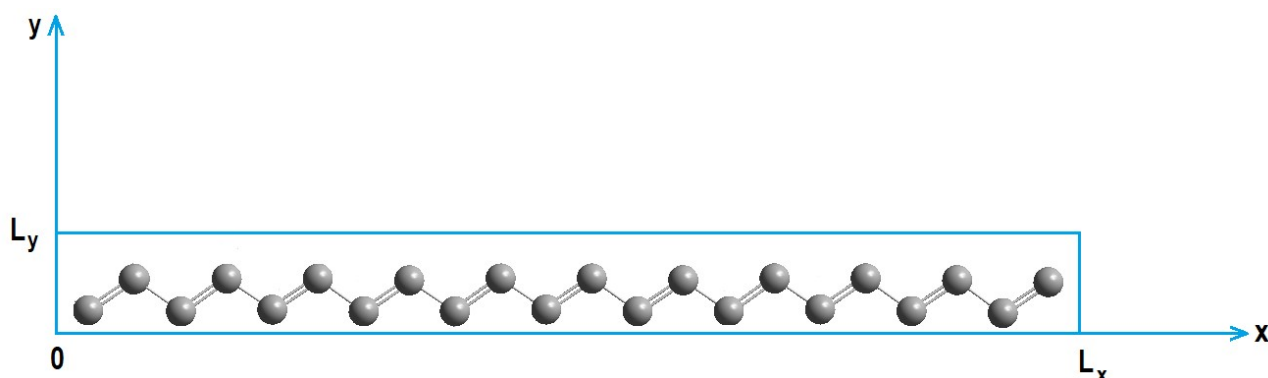


Рисунок 3. Схематическое изображение сопряженной системы β -каротина в двумерном ящике.

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

5.7 **Посчитайте** энергии (в Дж) высшего занятого и низшего свободного энергетического уровня и длину волны (в нм), при которой происходит переход между этими энергетическими уровнями. 17.0pt

5.8 Каким должно быть значение L_x (в \AA), чтобы молекула поглощала свет при $\lambda_{max} = 455 \text{ нм}$, считая L_y постоянным и равным 3.0 \AA . (Считайте, что квантовые числа для ВЗМО и НСМО такие же, как в вопросе 5.7) 12.0pt



Конья, Морковка, Бета-Каротин, Витамин А, Иммунная система, Зрение

5.1 (13.0 pt)

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

5.2 (13.0 pt)

Расчет:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



5.6 (10.0 pt)

Расчет:

5.7 (17.0 pt)

Расчет:



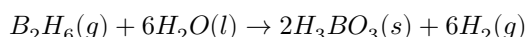
5.8 (12.0 pt)



Термодинамика в межзвездном путешествии

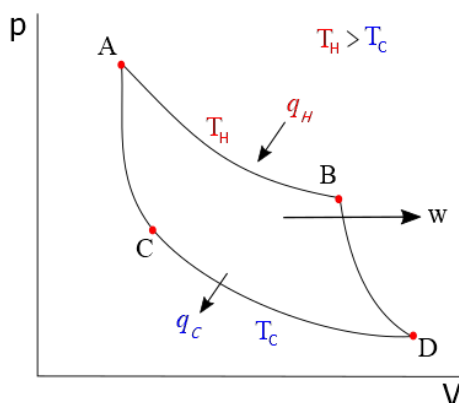
Часть 1

В одной из вселенных, неизвестное количество диборана участвует в следующей реакции:



В этой вселенной $H_3BO_3(s)$, полученный в ходе этой реакции полностью сублимировался при 300 К. Энергия, необходимая для сублимации, равна работе, полученной за **один цикл** идеального теплового двигателя, в котором один моль идеального одноатомного газа вступает в цикл, изображенный ниже на диаграмме давления (p) – объем (V):

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



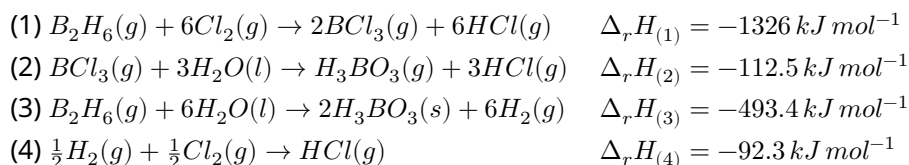
В результате цикла производится работа (w). Теплоты q_H и q_C связаны с температурами T_H и T_C соотношением:

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

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



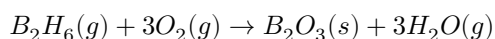
Вам даны энтальпии следующих реакций при 300 К.



6.1	Посчитайте молярную энтальпию сублимации (в кДж/моль) для H_3BO_3 при 300К.	5.0pt
6.2	Посчитайте $\Delta_r U$ (изменение внутренней энергии) в кДж/моль при 300К для реакций (2) и (4) (все газы считайте идеальными).	12.0pt
6.3	Посчитайте общую работу ($ w $) в Дж, производимую тепловым двигателем за один цикл, и теплоту ($ q_C $) в Дж, отдаваемую холодильнику за один цикл.	6.0pt
6.4	Посчитайте коэффициент полезного действия описанной тепловой машины.	3.0pt
6.5	Посчитайте изменение энтропии ΔS в Дж/К для процессов $A \rightarrow B$ и $D \rightarrow C$.	6.0pt
6.6	Посчитайте изменение энергии Гиббса ΔG в Дж для процессов $A \rightarrow B$ и $D \rightarrow C$.	6.0pt
6.7	Посчитайте отношение давления в точке А к давлению в точке В в цикле.	5.0pt
6.8	Посчитайте количество $H_2(g)$ (в молях), полученного в самой первой реакции за счет работы теплового двигателя в одном цикле.	3.0pt

Часть 2

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



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



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

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

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

6.10 Посчитайте $\Delta_r G^\circ$ реакции в кДж/моль при 8930 K и 9005 K. 6.0pt

(Если вы не смогли найти K_p , используйте следующие значения:
 $K_p(8930K) = 2$, $K_p(9005K) = 0.5$).

6.11 Посчитайте $\Delta_r G^\circ$ в кДж/моль, $\Delta_r H^\circ$ в кДж/моль и $\Delta_r S^\circ$ в Дж/(моль K) для реакции горения при 298 K. 6.0pt

(Если вы не смогли найти K_p , используйте следующие значения:
 $K_p(8930K) = 2$, $K_p(9005K) = 0.5$).

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

6.13 Посчитайте $\Delta_f H^\circ$ (кДж/моль) и S° (кДж/(моль K)) для H_2O (г) используя значения в таблице ниже. 6.0pt

$\Delta_f H^\circ$ – энтальпия образования, а S° – стандартная энтропия.

(Если вы не смогли найти $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ сгорания, используйте $\Delta H^\circ = 1000 \text{ kJ mol}^{-1}$ и $\Delta S^\circ = 150 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)

	$\Delta_f H$ (298 K)	S° (298 K)
$B_2H_6(g)$	$36.40 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.23 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$O_2(g)$	0.00 kJ mol^{-1}	$0.16 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$B_2O_3(s)$	$-1273 \text{ kJ mol}^{-1}$	$0.05 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$



Термодинамика в межзвездном путешествии

6.1 (5.0 pt)

Приведите ваши расчеты:

6.2 (12.0 pt)

Приведите ваши расчеты:

6.3 (6.0 pt)

Приведите ваши расчеты:



6.4 (3.0 pt)

Приведите ваши расчеты:

6.5 (6.0 pt)

Приведите ваши расчеты:

6.6 (6.0 pt)

Приведите ваши расчеты:



6.7 (5.0 pt)

Приведите ваши расчеты:

6.8 (3.0 pt)

Приведите ваши расчеты:



6.9 (8.0 pt)

Приведите ваши расчеты:



6.10 (6.0 pt)

Приведите ваши расчеты:

6.11 (6.0 pt)

Приведите ваши расчеты:



6.12 (8.0 pt)

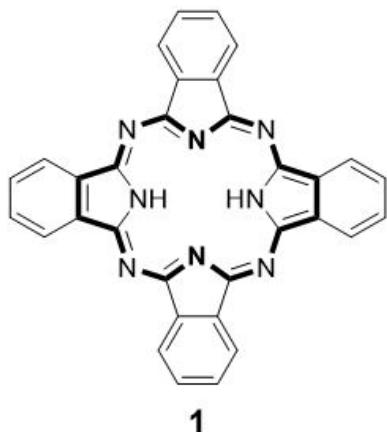
	Термодинамически возможная	Термодинамически невозможная
298 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
8930 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9005 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
9100 K	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>

6.13 (6.0 pt)

Приведите ваши расчеты:



Фталоцианины

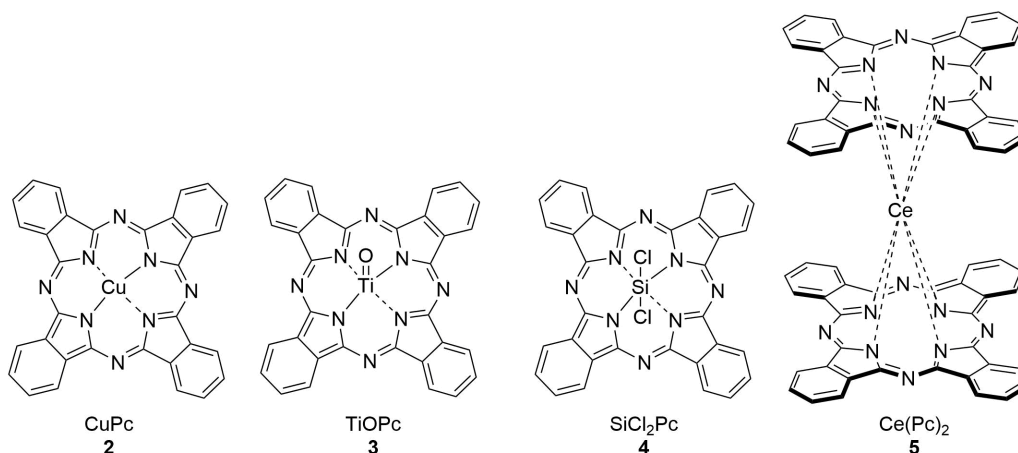


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

Термин фталоцианины (Pc) происходит от греческих *naphtha*, что означает каменное масло, и *cyanine*, что означает темно синий. Турецкого ученого Özer Bekaroğlu можно считать пионером химии Pc в Турции.

Фталоцианин без металла (**1**, H_2Pc) – это большое, плоское, макроциклическое соединение с формулой $(C_8H_4N_2)_4H_2$

7.1 Сколько π -электронов содержится в фрагменте H_2Pc , выделенном жирным 4.0pt на рисунке **1**?





Фталоцианины, содержащие один или два иона металлов, называются металло-фталоцианинами (MPC), и они могут иметь разные геометрии, как показано на рисунке выше.

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

7.3 Заполните таблицу на листе ответов, отметив степень окисления каждого металла (*Cu*, *Ti* и *Ce*) в соединениях **2, 3** и **5**. 6.0pt

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

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

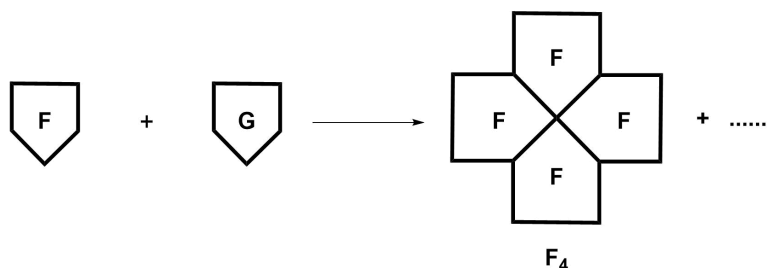
- Используйте букву "p" для парамагнитных соединений и "d" для диамагнитных соединений.

7.6 Запишите электронную конфигурацию иона кремния (*Si*) в соединении **4**. А также, определите все квантовые числа для 2p электронов. 14.0pt

Фталоцианин без металла, (**1**, H_2Pc) обычно образуется в результате циклотетрамеризации фталонитрилов. Фталоцианины с разными заместителями называются асимметричными и могут быть приготовлены циклизацией двух разных фталонитрилов. Такой метод не отличается селективностью и приводит к образованию всех возможных изомеров.

7.7 Нарисуйте продукты, образующиеся в результате циклизации соединений **F** и **G**. Если образуются стереоизомеры, укажите их как *cis*- или *trans*-. 19.0pt

- **F** и **G** – два разных симметричных фталонитрила.
- Один из продуктов F_4 указан ниже.
- Нарисуйте другие продукты в таком же формате, как F_4 .



Фталоцианины используются в качестве фоторецепторов в фотодинамической терапии (PDT) раковых заболеваний. PDT состоит из трех компонентов: **фоторецептор**, свет и кислород. По отдельности, ни один из компонентов не токсичен, но их комбинация приводит к образованию синглет-



ного кислорода (1O_2), который способен уничтожать раковые клетки.

(мультиплетность) 1O_2

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

7.8 **Нарисуйте** диаграмму молекулярных орбиталей (МО) для низшего по энергии состояния синглетного диоксида (1O_2) и посчитайте порядок связи. 12.0pt

- В этом состоянии нет неспаренных электронов!

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



Фталоцианины

7.1 (4.0 pt)

Количество π -электронов в H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

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

7.3 (6.0 pt)

Металл в соединениях	2	3	5
Степень окисления			

7.4 (8.0 pt)

Геометрия	Соединение
Октаэдрическая	
Квадратная призма	
Квадратная пирамида	
Плоский квадрат	



7.7 (19.0 pt)

Продукты:



7.8 (12.0 pt)

Диаграмма МО:

Порядок связи:

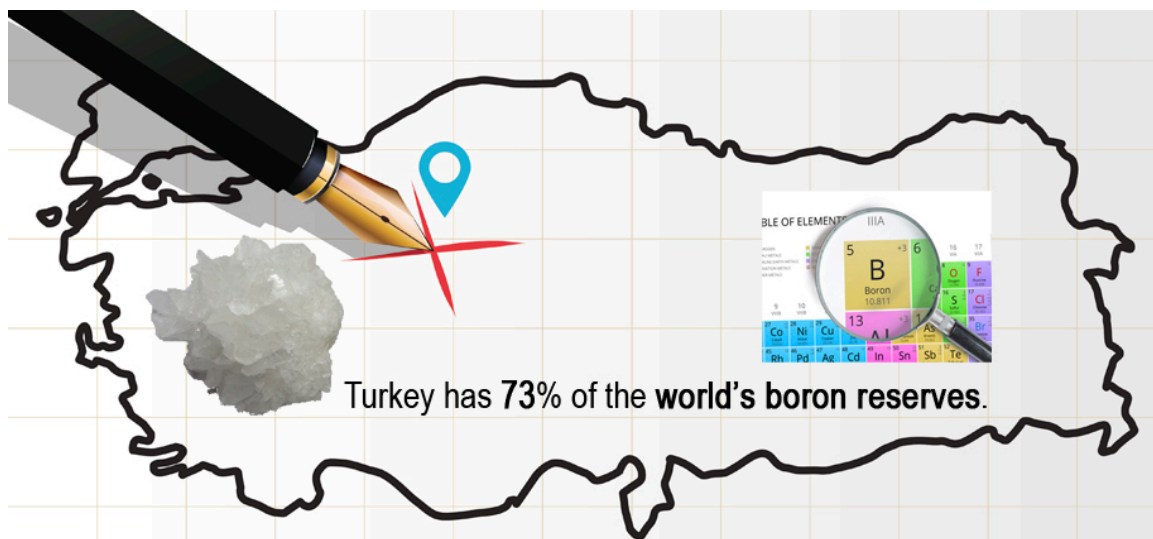
7.9 (6.0 pt)

Покажите ваши расчеты

Энергия = kJ/mol



Соединения Бора и Хранение Водорода



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

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

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

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

8.1 Напишите уравнение химической реакции (с коэффициентами) получения NaBH_4 из безводной буры. 3.0pt

8.2 Напишите уравнение химической реакции (с коэффициентами) получения боразана из NaBH_4 . 3.0pt

8.3 Нарисуйте молекулярную геометрию для иона BH_4^- и молекулы BNH_6 4.0pt

8.4 Посчитайте содержание водорода в NaBH_4 и BNH_6 в массовых долях (%). 4.0pt



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

8.5 **Напишите** уравнение химической реакции гидролиза гидролиза $NaBH_4$ и BNH_6 (с коэффициентами). 4.0pt

Одним из наиболее простых устойчивых производных борной кислоты является оксид бора (B_2O_3), но известны и сложные бораты, например $B_3O_6^{3-}$, представляющий собой циклическую структуру со связями В-О. Поскольку B_2O_3 имеет кислотный характер, он реагирует с водой с образованием борной кислоты (H_3BO_3). С другой стороны, нагревание B_2O_3 с аммиаком под давлением приводит к образованию нитрида бора, который состоит из плоских графитоподобных листов, сформированных чередующимися атомами В и N.

8.6 **Напишите** уравнение химической реакции (с коэффициентами) получения борной кислоты и нитрида бора. 4.0pt

8.7 **Нарисуйте** молекулярную структуру иона $B_3O_6^{3-}$, борной кислоты и одного двумерного листа нитрида бора (**Указание:** в структуре нитрида бора покажите не менее 10 атомов бора). 6.0pt

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

8.8 **Напишите** уравнение химической реакции (с коэффициентами) синтеза диборана из BF_3 и $LiBH_4$. (Подсказка: оба продукта реакция содержат бор) 3.0pt

8.9 **Нарисуйте** молекулярную геометрию молекулы диборана. (Подсказка: в молекуле нет связи В-В). 2.0pt

BH_3 (боран) – нестабильная и крайне реактивная молекула, что затрудняет ее изоляцию в обычных условиях. Однако, она может быть стабилизирована добавлением монооксида углерода, с образованием карбонилборана (BH_3CO), который является аддуктом борана. Приготовление BH_3CO играет важную роль в изучении химии боранов, т.к. оно указывает на возможность существования молекулы борана.

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

8.11 Какое утверждение относительно связи С–О в реакции CO с BH_3 верно? **Поставьте галочку** напротив правильной ячейки на листах ответов. 2.0pt



Боразол ($B_3N_3H_6$), изоструктурен бензолу и содержит одинарные и двойные связи $B-N$ в цикле, а также связанные с ними атомы водорода. Боразол может быть получен в двухстадийном синтезе, первой стадией которого является реакция хлорида аммония и трихлорида бора с образованием тризамещенного хлор-производного боразола ($B_3N_3H_3Cl_3$). На второй стадии происходит восстановление $B_3N_3H_3Cl_3$ с $LiBH_4$ в THF.

8.12 **Напишите** уравнение химической реакции (с коэффициентами) для двухстадийного синтеза боразола начиная с хлорида аммония в THF. (Подсказка: THF стабилизирует один из продуктов образуя аддукт основания и кислоты Льюиса). 4.0pt

8.13 **Нарисуйте** молекулярную структуру боразина и его симметричного тризамещенного хлор-производного. 4.0pt

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

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

Гидролиз 100.0 мМ раствора BNH_6 в 10.0 мл воды провели с добавлением 5.0 мг катализатора CuPt/C (наночастицы сплава CuPt на угле, содержание Pt – 8.2 масс.%). При этом выделилось 67.25 мл водорода за 5 минут.

8.14 Допуская, что каталитическая реакция происходит в нормальных условиях (1 атм и 273.15K), **посчитайте** значение TOF (мин^{-1}) для CuPt/C катализатора **в расчете только на атомы Pt**. Используйте в расчете объем выделившегося водорода. 4.0pt

Анализ кристаллографической структуры наночастиц сплава Cu_xPt_y (индексы указывают мольное соотношение атомов в сплаве), показал, что атомы Pt образуют гранецентрическую кубическую решетку (fcc). Атомы Pt на гранях этой решетки заменяются на атомы Cu с образованием Cu_xPt_y . Используя эту информацию, ответьте на вопросы ниже.

8.15 **Определите** состав наночастиц сплава Cu_xPt_y вычислив значения x и y . 2.0pt

8.16 **Начертите** элементарную ячейку кристалла Cu_xPt_y описанного выше. Укажите расположение атомов в этой ячейке. 2.0pt

8.17 Другой сплав имеет состав Cu_2Pt_1 . Считайте, что он также имеет гранецентрированную кубическую решетку (fcc) с длиной ребра 380 pm, а атомы Cu и Pt распределены случайным образом. **Посчитайте** плотность такого сплава в g/cm^3 4.0pt



Соединения бора и хранение водорода

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)



8.5 (4.0 pt)

8.6 (4.0 pt)

8.7 (6.0 pt)

$B_3O_6^{3-}$	Борная кислота	Нитрид бора



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)



A8-4

Kazakhstan Russian (Kazakhstan)

8.11 (2.0 pt)

- Связь становится длиннее за счет обратного π -донирования с BH_3 на CO .
- Связь становится длиннее, т.к. CO предоставляет электроны с π -связывающих орбиталей молекуле BH_3 .
- Изменение длины незначительно, т.к. CO предоставляет BH_3 электроны с несвязывающей орбитали.
- Связь становится короче, т.к. CO предоставляет BH_3 электроны с π^* -разрыхляющей орбитали.

8.12 (4.0 pt)

8.13 (4.0 pt)



8.14 (4.0 pt)

8.15 (2.0 pt)



8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)



Определение ионов тяжелых металлов

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

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

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

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

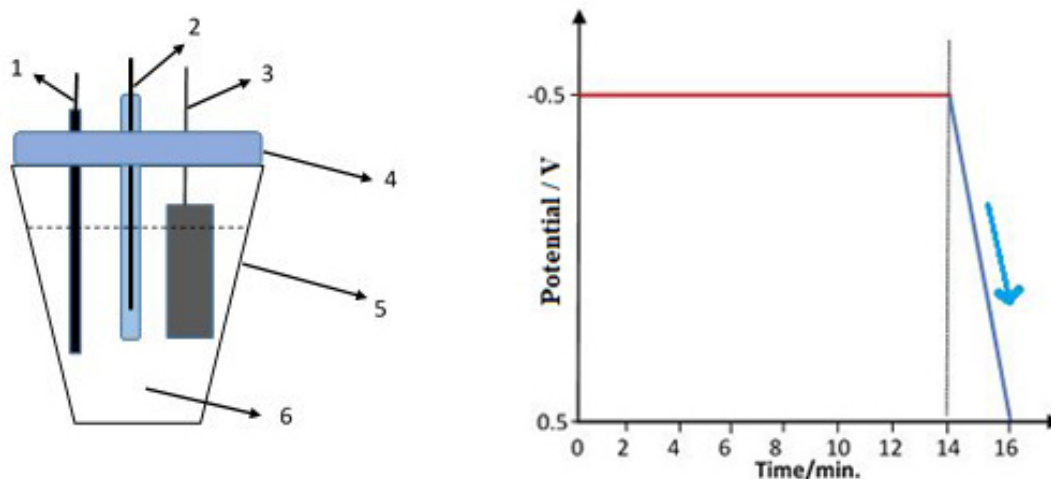


Рис 1. а) Устройство электрохимической ячейки; 1) Работаящий электрод (провод Pt), 2) электрод сравнения (Ag/AgCl, 3М KCl), 3) вспомогательный электрод (фольга Pt), 4) крышка ячейки, 5) сосуд 6) 10-мл исследуемого раствора. **б)** Изменение потенциала работающего электрода как функция времени. На оси y указан потенциал/V относительно Ag/AgCl, на оси x указано время в минутах.

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

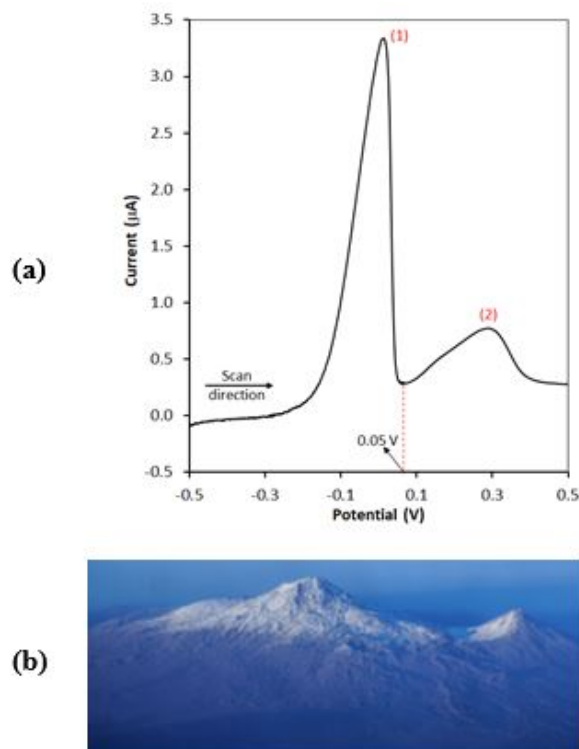
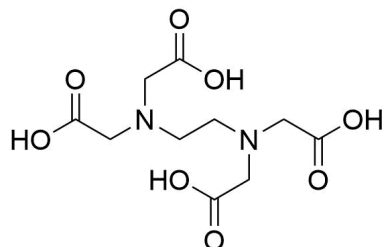


Рис 2. а) Потенциал рабочего электрода и соответствующий ток в 0.1 М растворе H_2SO_4 после выдерживания его в образце сточных вод объемом 10 мл при потенциале $-0.50V$ (горизонтальный участок на рис. 1b). Ось y : ток, μA , ось x : потенциал, В относительно $Ag/AgCl$, б) Вид на пики Большой и Малый Арарат.

Шаг 5) Другую аликвоту объемом 10 мл раствора из *шага 1* подвергли действиям, описанным в *шагах 2 и 3*. После этого, электроды промыли дистиллированной водой и поместили в 10 мл раствора 0.1 М H_2SO_4 . Затем потенциал рабочего электрода поддерживали равным $+0.05V$ в течение 14 минут. Считайте, что 14 минут достаточно для полного протекания всех необходимых реакций.

Шаг 6) Раствор, получившийся в результате *шага 5*, поместили в печь и выпарили при $150\text{ }^\circ C$ досуха.

Шаг 7) К твердому продукту из *шага 6* добавили 5 мл раствора этилендиаминтетрауксусной кислоты (EDTA, H_4Y) (рис. 3) и перемешивали до растворения. Известно, что 1 мл данного раствора EDTA эквивалентен раствору 3.85 мг/мл $BaCO_3$. Затем pH раствора довели до 10.0. Избыток EDTA титровали стандартным раствором 0.0010 М $Ni(NO_3)_2$, при этом было израсходовано 95.60 мл раствора $Ni(NO_3)_2$.

Рисунок 3. Химическая структура EDTA (H_4Y).

- В насыщенном водном растворе H_2S , равновесная концентрация $[H_2S]$ равна 0.1 М
- $K_{sp}(NiS) = 4.0 \cdot 10^{-20}$; $K_{sp}(CuS) = 1.0 \cdot 10^{-36}$
- $K_{a1}(H_2S) = 9.6 \cdot 10^{-8}$; $K_{a2}(H_2S) = 1.3 \cdot 10^{-14}$

Реакция	E°/V (при 298 К)
$2H_2O(l) + 2e^- \rightarrow H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Ni(s)$	-0.24
$2H^+(aq) + 2e^- \rightarrow H_2(g)$	0.00
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightarrow Cu(s)$	+0.34
$Ag^+(aq) + e^- \rightarrow Ag(s)$	+0.80
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightarrow 2H_2O(l)$	+1.23

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

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

9.3 Посчитайте скорость сканирования по данным рис. 2а в mV/s при 298 К. 8.0pt

Потенциал следующей ячейки равен 0.437V.

$Pt, H_2 (0.92 \text{ bar}) | HCl (1.50 \cdot 10^{-2} \text{ M}), AgCl(sat) | Ag$

9.4 Посчитайте стандартный электродный потенциал полуреакции $AgCl(s) + e^- \rightarrow Ag(s) + Cl^-(aq)$ при 298К. 16.0pt
Примечание: приведите все расчеты.

9.5 Какова основная цель шага 5? Поставьте галочку напротив правильного квадратика на листах ответов. 5.0pt



Q9-4

Kazakhstan Russian (Kazakhstan)

9.6 **Запишите** сокращенное ионное уравнение реакции комплексообразования и обратного титрования *шага 7* на листе ответов. 6.0pt

9.7 **Посчитайте** концентрацию Ni^{2+} в mg/L в сточных водах завода. *Примечание:* приведите все расчеты. 25.0pt

9.8 **Рассчитайте** минимальное значение pH, при котором может начаться выпадение Ni^{2+} из раствора, полученного на *шаге 5*, если через него пропускать H_2S до насыщения. 30.0pt

Если вы не в состоянии ответить на вопрос **9.7**, примите концентрацию Ni^{2+} равной 20 мг/л.

Указание: Приведите все расчеты.



Определение ионов тяжелых металлов

9.1 (5.0 pt)

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

9.2 (5.0 pt)

- выделение NO
- выделение NO_2
- выделение азота
- выделение кислорода
- выделение водорода

9.3 (8.0 pt)

Покажите ваши расчеты:

Скорость сканирования = mV/s



9.4 (16.0 pt)

Покажите ваши расчеты:

Стандартный электродный потенциал = V

9.5 (5.0 pt)

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

9.6 (6.0 pt)

Комплексообразование:

Обратное титрование:



9.7 (25.0 pt)

Покажите ваши расчеты:

Концентрация Ni^{2+} : mg/L:



A9-4

Kazakhstan Russian (Kazakhstan)

9.8 (30.0 pt)

Покажите ваши расчеты:

Минимальное значение pH: