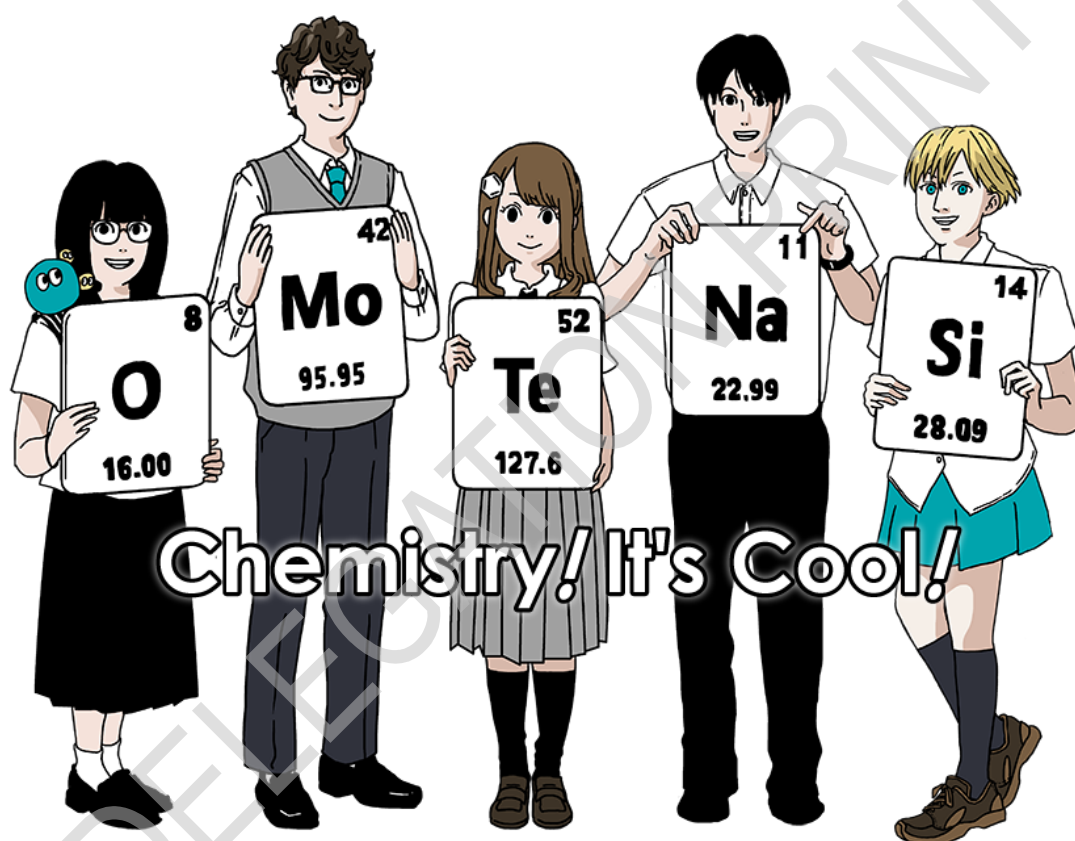


Международная химическая олимпиада 2021 Япония

53 МХО 2021 Япония

25 июля - 2 августа 2021

<https://www.icho2021.org>



Chemistry! It's Cool!



GO-2

Kazakhstani Russian (Kazakhstan)

Общие указания

- Записывать ответы можно только ручкой.
- Можно использовать только непрограммируемый калькулятор.
- Комплект состоит из **9 задач**.
- Решать задачи можно в любом порядке.
- Вам дается **5 часов** на решение всех задач.
- **Начинайте** работу только после команды **СТАРТ**.
- Все результаты должны быть записаны ручкой в соответствующих полях листов ответа. Для черновиков используйте обратную сторону листов с заданиями. Помните, что ответы, записанные за пределами отведенных для них мест, не будут оценены.
- Записывайте все вычисления. Полный балл за расчетные вопросы дается только, если правильный ответ подтвержден расчетами.
- Официальный наблюдатель предупредит Вас за **30 минут** до окончания тура.
- Когда прозвучит команда **СТОП**, Вы должны **прекратить** работу. Невыполнение этого требования приведет к дисквалификации.
- Если Вам что-то неясно в переводе, Вы можете попросить официальную английскую версию заданий.
- Нельзя покидать свое рабочее место без разрешения. Если Вам потребуется помощь (сломался калькулятор, нужно в туалет и т.п.), поднимите руку и подождите, пока к Вам не подойдет официальный наблюдатель.

УДАЧИ!

Задачи и баллы

| | Название | Общие баллы | Вес (%) |
|---|---|--------------|------------|
| 1 | Водород на поверхности металла | 24 | 11 |
| 2 | Изотопы в природе | 35 | 11 |
| 3 | Закон Бугера-Ламберта-Бера? | 22 | 8 |
| 4 | Редокс-химия цинка | 32 | 11 |
| 5 | Загадочный кремний | 60 | 12 |
| 6 | Химия твердых соединений переходных металлов | 45 | 13 |
| 7 | Ароматичность небензоидного типа | 36 | 13 |
| 8 | Динамические органические молекулы и их хиральность | 26 | 11 |
| 9 | Что капсулы любят, а что нет | 23 | 10 |
| | | Всего | 100 |

Физические константы, единицы и уравнения

Константы и единицы

| | |
|--|---|
| Скорость света в вакууме | $c = 2.99792458 \times 10^8 \text{ м с}^{-1}$ |
| Постоянная Планка | $h = 6.62607015 \times 10^{-34} \text{ Дж с}$ |
| Элементарный заряд | $e = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ Кл}$ |
| Масса электрона | $m_e = 9.10938370 \times 10^{-31} \text{ кг}$ |
| Диэлектрическая константа (диэлектрическая проницаемость вакуума) | $\varepsilon_0 = 8.85418781 \times 10^{-12} \text{ Ф м}^{-1}$ |
| Постоянная Авогадро | $N_A = 6.02214076 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ |
| Постоянная Больцмана | $k_B = 1.380649 \times 10^{-23} \text{ Дж К}^{-1}$ |
| Постоянная Фарадея | $F = N_A \times e = 9.64853321233100184 \times 10^4 \text{ Кл моль}^{-1}$ |
| Универсальная газовая постоянная | $R = N_A \times k_B = 8.31446261815324 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ $= 8.2057366081 \times 10^{-2} \text{ л атм К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ |
| Атомная единица массы | $u = 1 \text{ Да} = 1.66053907 \times 10^{-27} \text{ кг}$ |
| Стандартное давление | $p = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$ |
| Нормальное атмосферное давление | $p_{\text{атм}} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Па}$ |
| Ноль градусов Цельсия | $0^\circ \text{C} = 273.15 \text{ К}$ |
| Ангстрем | $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$ |
| Пикометр | $1 \text{ пм} = 10^{-12} \text{ м}$ |
| Электронвольт | $1 \text{ эВ} = 1.602176634 \times 10^{-19} \text{ Дж}$ |
| Миллионная доля | $1 \text{ ppm(м.д.)} = 10^{-6}$ |
| Миллиардная доля | $1 \text{ ppb} = 10^{-9}$ |
| Триллионная доля | $1 \text{ ppt} = 10^{-12}$ |
| Число "пи" | $\pi = 3.141592653589793$ |
| Основание натуральных логарифмов (число Эйлера) | $e = 2.718281828459045$ |

Уравнения

| | |
|------------------------------------|---|
| Уравнение идеального газа | $PV = nRT$ где P - давление, V - объем, n - число молей, T - абсолютная температура идеального газа. |
| Закон Кулона | $F = k_e \frac{q_1 q_2}{r^2}$ где F - сила электростатического взаимодействия, $k_e (\approx 9.0 \times 10^9 \text{ Н м}^2 \text{ Кл}^{-2})$ - постоянная Кулона, q_1 и q_2 - величины зарядов, r - расстояние между зарядами. |
| Первый закон термодинамики | $\Delta U = q + w$ где ΔU - изменение внутренней энергии, q - теплота, w - работа. |
| Энтальпия H | $H = U + PV$ |
| Формула Больцмана для энтропии S | $S = k_B \ln W$ где W - число микросостояний. |
| Изменение энтропии ΔS | $\Delta S = \frac{q_{\text{обр}}}{T}$ где $q_{\text{обр}}$ - теплота обратимого процесса. |
| Энергия Гиббса G | $G = H - TS$ $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K = -zFE^\circ$ где K - константа равновесия, z - число электронов, E° - стандартная эдс. |
| Реакционное отношение Q | $\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$ для реакции $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ $Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$ где $[A]$ - молярная концентрация А. |

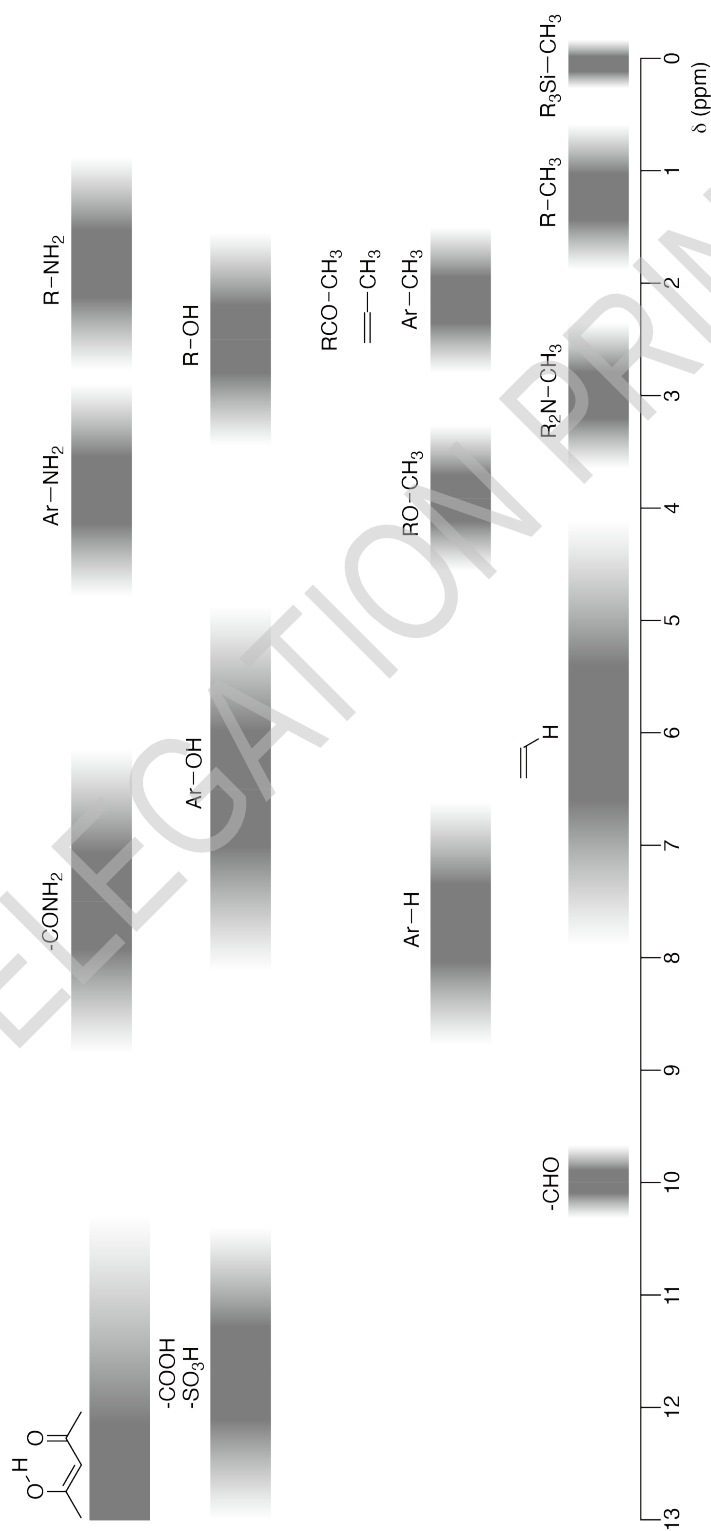
| | | |
|------------------------------------|--|---|
| Теплота Δq | | $\Delta q = nc_m \Delta T$ где c_m - молярная теплоемкость, не зависящая от температуры. |
| Уравнение Нернста для ОВР | | $E = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{red}}}$ где C_{ox} - концентрация окисленной формы, C_{red} - концентрация восстановленной формы. |
| Уравнение Аррениуса | | $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ где k - константа скорости, A - предэкспоненциальный множитель, E_a - энергия активации. $\exp(x) = e^x$ |
| Уравнение Бугера-Ламберта-Бера | | $A = \varepsilon lc$ где A - поглощение, ε - молярный коэффициент поглощения, l - длина оптического пути, c - молярная концентрация вещества в растворе. |
| Уравнение Гендерсона-Хассельбальха | | Для равновесия $\text{HA} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{A}^-$ с константой кислотности K_a , $\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$ |
| Энергия фотона | | $E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$ где ν - частота, λ - длина волны света. |
| Сумма геометрической прогрессии | | При $x \neq 1$, $1 + x + x^2 + \dots + x^n = \sum_{i=0}^n x^i = \frac{1 - x^{n+1}}{1 - x}$ |
| Приближенные формулы | | При $x \ll 1$, $\frac{1}{1 - x} \simeq 1 + x$ |

Периодическая система

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | 15 | 16 | 17 | 18 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--------------------------------|---------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------|---------------------------------|
| 1 H Hydrogen 1.008 | | | | | | | | | | | | | | | | | 2 He Helium 4.003 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 3 Li Lithium 6.968 | 4 Be Beryllium 9.012 | | | | | | | | | | | | | | | 9 F Fluorine 18.998 | 10 Ne Neon 20.180 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 11 Na Sodium 22.990 | 12 Mg Magnesium 24.306 | | | | | | | | | | | | | | | 17 Cl Chlorine 35.452 | 18 Ar Argon 39.948 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 19 K Potassium 39.098 | 20 Ca Calcium 40.078 | 21 Sc Scandium 44.956 | 22 Ti Titanium 47.867 | 23 V Vanadium 50.942 | 24 Cr Chromium 51.996 | 25 Mn Manganese 54.938 | 26 Fe Iron 55.845 | 27 Co Cobalt 58.933 | 28 Ni Nickel 58.693 | 29 Cu Copper 63.546 | 30 Zn Zinc 65.38 | 31 Ga Gallium 69.723 | 32 Ge Germanium 72.630 | 33 As Arsenic 74.922 | 34 Se Selenium 78.971 | 35 Br Bromine 79.904 | 36 Kr Krypton 83.798 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 37 Rb Rubidium 85.468 | 38 Sr Strontium 87.62 | 39 Y Yttrium 88.906 | 40 Zr Zirconium 91.224 | 41 Nb Niobium 92.906 | 42 Mo Molybdenum 95.95 | 43 Tc Technetium [99] | 44 Ru Ruthenium 101.07 | 45 Rh Rhodium 102.906 | 46 Pd Palladium 106.42 | 47 Ag Silver 107.868 | 48 Cd Cadmium 112.414 | 49 In Indium 114.818 | 50 Sn Tin 118.710 | 51 Sb Antimony 121.760 | 52 Te Tellurium 127.60 | 53 I Iodine 126.904 | 54 Xe Xenon 131.293 | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 55 Cs Caesium 132.905 | 56 Ba Barium 137.327 | 57-71 La-Lu Lanthanoids | 72 Hf Hafnium 178.49 | 73 Ta Tantalum 180.948 | 74 W Tungsten 183.84 | 75 Re Rhenium 186.207 | 76 Os Osmium 190.23 | 77 Ir Iridium 192.217 | 78 Pt Platinum 195.084 | 79 Au Gold 196.967 | 80 Hg Mercury 200.592 | 81 Tl Thallium 204.384 | 82 Pb Lead 207.2 | 83 Bi Bismuth 208.98 | 84 Po Polonium [210] | 85 At Astatine [210] | 86 Rn Radon [222] | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 87 Fr Francium [223] | 88 Ra Radium [226] | 89-103 Ac-Lr Actinoids | 104 Rf Rutherfordium [267] | 105 Db Dubnium [268] | 106 Sg Seaborgium [271] | 107 Bh Bohrium [272] | 108 Hs Hassium [277] | 109 Mt Meitnerium [276] | 110 Ds Darmstadtium [281] | 111 Rg Roentgenium [280] | 112 Cn Copernicium [285] | 113 Nh Nihonium [284] | 114 Fl Flerovium [289] | 115 Mc Moscovium [289] | 116 Lv Livermorium [293] | 117 Ts Tennessine [293] | 118 Og Oganesson [294] | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| 57-71 La-Lu Lanthanoids | 58 Ce Cerium 140.116 | 59 Pr Praseodymium 140.908 | 60 Nd Neodymium 144.242 | 61 Pm Promethium [145] | 62 Sm Samarium 150.36 | 63 Eu Europium 151.964 | 64 Gd Gadolinium 157.25 | 65 Tb Terbium 158.925 | 66 Dy Dysprosium 162.500 | 67 Ho Holmium 164.930 | 68 Er Erbium 167.259 | 69 Tm Thulium 168.934 | 70 Yb Ytterbium 173.045 | 71 Lu Lutetium 174.967 | 72 Hf Hafnium 178.49 | 73 Ta Tantalum 180.948 | 74 W Tungsten 183.84 | 75 Re Rhenium 186.207 | 76 Os Osmium 190.23 | 77 Ir Iridium 192.217 | 78 Pt Platinum 195.084 | 79 Au Gold 196.967 | 80 Hg Mercury 200.592 | 81 Tl Thallium 204.384 | 82 Pb Lead 207.2 | 83 Bi Bismuth 208.98 | 84 Po Polonium [210] | 85 At Astatine [210] | 86 Rn Radon [222] | 87 Fr Francium [223] | 88 Ra Radium [226] | 89-103 Ac-Lr Actinoids | 104 Rf Rutherfordium [267] | 105 Db Dubnium [268] | 106 Sg Seaborgium [271] | 107 Bh Bohrium [272] | 108 Hs Hassium [277] | 109 Mt Meitnerium [276] | 110 Ds Darmstadtium [281] | 111 Rg Roentgenium [280] | 112 Cn Copernicium [285] | 113 Nh Nihonium [284] | 114 Fl Flerovium [289] | 115 Mc Moscovium [289] | 116 Lv Livermorium [293] | 117 Ts Tennessine [293] | 118 Og Oganesson [294] |
| 89-103 Ac-Lr Actinoids | 90 Th Thorium 232.038 | 91 Pa Protactinium 231.036 | 92 U Uranium 238.029 | 93 Np Neptunium [237] | 94 Pu Plutonium [239] | 95 Am Americium [243] | 96 Cm Curium [247] | 97 Bk Berkelium [247] | 98 Cf Californium [252] | 99 Es Einsteinium [252] | 100 Fm Fermium [257] | 101 Md Mendelevium [258] | 102 No Nobelium [259] | 103 Lr Lawrencium [262] | 104 Rf Rutherfordium [267] | 105 Db Dubnium [268] | 106 Sg Seaborgium [271] | 107 Bh Bohrium [272] | 108 Hs Hassium [277] | 109 Mt Meitnerium [276] | 110 Ds Darmstadtium [281] | 111 Rg Roentgenium [280] | 112 Cn Copernicium [285] | 113 Nh Nihonium [284] | 114 Fl Flerovium [289] | 115 Mc Moscovium [289] | 116 Lv Livermorium [293] | 117 Ts Tennessine [293] | 118 Og Oganesson [294] | | | | | | | | | | | | | | | | | | |

Key:
 113 atomic number
 Nh Symbol
 Nihonium name
 [278] atomic weight (in parenthesis for the radioactive element)

¹H ЯМР химсдвиги





G0-8

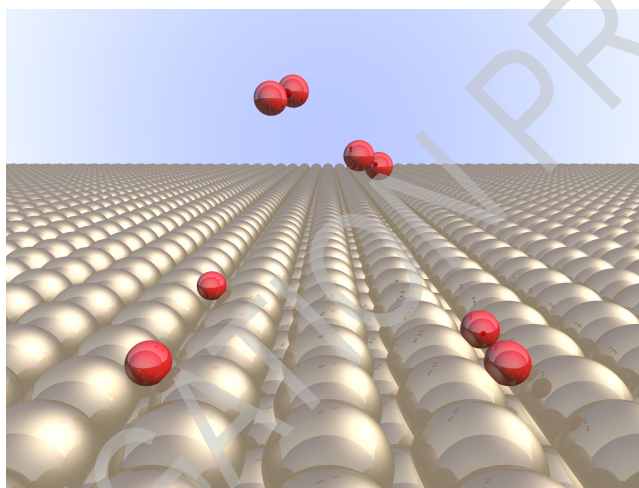
Kazakhstani Russian (Kazakhstan)

$\Delta\delta$ при введении одной алкильной группы: *прибл.* +0.4 м.д.

DELEGATION PRINT

Водород на поверхности металла

| Вес: 11% | | | | | | | |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | Всего |
| Очки | 6 | 4 | 5 | 3 | 3 | 3 | 24 |
| Оценка | | | | | | | |



Водород - один из потенциальных источников энергии в будущем. Мы рассмотрим процесс поглощения водорода металлом, что может быть использовано в технологиях хранения и транспортировки топлива.

Часть А

Водород поглощается объемом металла через поверхность металла. Рассмотрим процесс адсорбции водорода из газовой фазы на поверхность: $\text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{H}(\text{ad})$. Молекулы водорода H_2 диссоциируют на поверхности металла (М) и адсорбируются в виде атомов Н (Рис. 1). На рисунке потенциальная энергия H_2 зависит от двух переменных: расстояния между ядрами в молекуле, d , и расстояния от молекулы до поверхности, z . Считаем, что молекула ориентирована строго параллельно поверхности, а центр тяжести молекулы в процессе адсорбции всегда находится на вертикальной прямой (пунктир на Рис. 1). На Рис. 2 показаны линии уровня потенциальной энергии в этих координатах. Значения энергии между соседними сплошными линиями различаются на 20 кДж моль^{-1} , а между соседними пунктирными линиями - на $100 \text{ кДж моль}^{-1}$, разность значений между сплошной и ближайшей пунктирной линией равна 80 кДж моль^{-1} . Нулевая колебательная энергия здесь не учитывается.

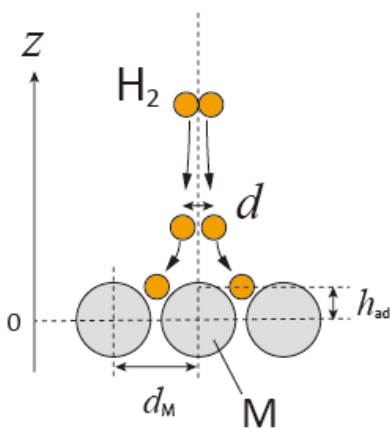


Рис.1. Определение координат (рисунок не для измерений)

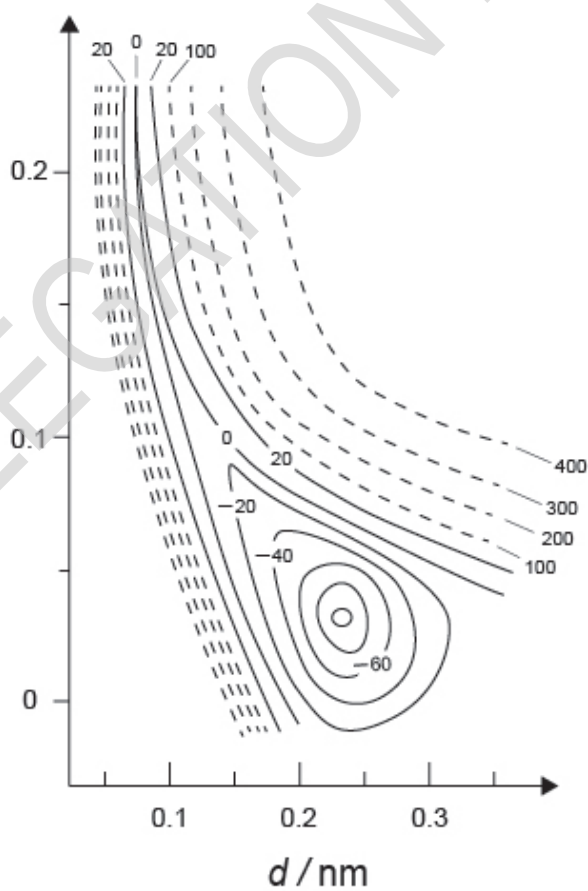


Рис. 2.

A.1 Для каждого из приведенных ниже пунктов (i)-(iii) **выберите** самое близкое значение из A-G. 6pt

- (i) Равновесное межъядерное расстояние в молекуле H_2 в газовой фазе
(ii) Расстояние между центрами атомов металла (d_M на Рис. 1)
(iii) Равновесное расстояние между атомами H на поверхности (h_{ad} на Рис. 1)

A. 0.03 нм B. 0.07 нм C. 0.11 нм D. 0.15 нм
E. 0.19 нм F. 0.23 нм G. 0.27 нм

A.2 Для каждого из приведённых ниже пунктов (i)-(ii) **выберите** самое близкое значение из A-H. 4pt

- (i) энергия, необходимая для диссоциации молекулы H_2 на атомы H в газовой фазе
[$H_2(g) \rightarrow 2H(g)$]
(ii) энергия, выделяющаяся в результате адсорбции H_2 из газовой фазы
[$H_2(g) \rightarrow 2H(ad)$]

A. 20 кДж моль⁻¹ B. 40 кДж моль⁻¹ C. 60 кДж моль⁻¹ D. 100 кДж моль⁻¹
E. 150 кДж моль⁻¹ F. 200 кДж моль⁻¹ G. 300 кДж моль⁻¹ H. 400 кДж моль⁻¹

Часть В

Адсорбированные на поверхности атомы или мигрируют во внутреннюю часть металла (абсорбируются), или рекомбинируются и десорбируются обратно в газовую фазу, согласно уравнениям (1a) и (1b). Н(ab) обозначает атом водорода в объеме металлической фазы (ab - от absorbed).



Обозначим скорости реакций в расчете на один активный центр поверхности для адсорбции, десорбции и миграции (абсорбции) $r_1[\text{с}^{-1}]$, $r_2[\text{с}^{-1}]$ и $r_3[\text{с}^{-1}]$, соответственно. Они описываются кинетическими уравнениями:

$$r_1 = k_1 P_{\text{H}_2} (1 - \theta)^2 \quad (2)$$

$$r_2 = k_2 \theta^2 \quad (3)$$

$$r_3 = k_3 \theta \quad (4)$$

где $k_1 [\text{с}^{-1} \text{Па}^{-1}]$, $k_2 [\text{с}^{-1}]$ и $k_3 [\text{с}^{-1}]$ - константы скорости, P_{H_2} - давление H_2 , θ ($0 \leq \theta \leq 1$) - доля центров на поверхности, занятых атомами Н. Примите, что адсорбция и десорбция - быстрые процессы по сравнению с абсорбцией ($r_1, r_2 \gg r_3$), а θ - практически не меняется в ходе процессов.

В.1 Для скорости r_3 получено эмпирическое выражение:

5pt

$$r_3 = \frac{k_3}{1 + \sqrt{\frac{1}{P_{\text{H}_2} C}}} \quad (5)$$

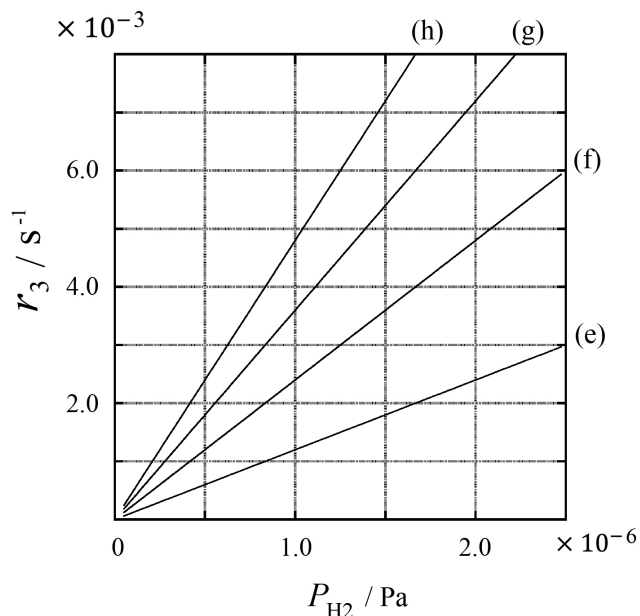
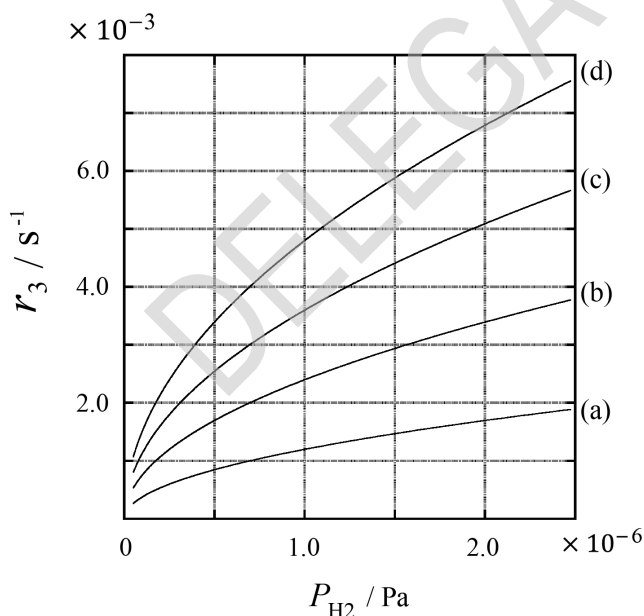
Выразите C через k_1 и k_2 .

Образец металла с площадью поверхности $S = 1.0 \times 10^{-3} \text{ м}^2$ поместили в сосуд объемом 1 л ($1.0 \times 10^{-3} \text{ м}^3$), заполненный H_2 ($P_{\text{H}_2} = 1.0 \times 10^2 \text{ Па}$). Число активных центров, способных адсорбировать атомы водорода, на единицу площади равно $N = 1.3 \times 10^{18} \text{ м}^{-2}$. Температуру поверхности поддерживали равной $T = 400 \text{ К}$. В результате реакций (1а) и (1б) P_{H_2} уменьшалось с постоянной скоростью $v = 4.0 \times 10^{-4} \text{ Па с}^{-1}$. Считайте, что H_2 - идеальный газ, а объемом металла можно пренебречь по сравнению с объемом газа.

В.2 Рассчитайте количество атомов Н в молях, абсорбирующих (мигрирующих во внутреннюю часть), в расчете на единицу поверхности за единицу времени, A [моль $\text{с}^{-1} \text{ м}^{-2}$]. 3pt

В.3 При $T = 400 \text{ К}$ константа C равна $1.0 \times 10^2 \text{ Па}^{-1}$. Рассчитайте значение k_3 при 400 К. Если Вы не умеете считать и не смогли получить ответ в пункте **В.2**, примите $A = 3.6 \times 10^{-7} \text{ моль с}^{-1} \text{ м}^{-2}$. 3pt

В.4 При некоторой другой температуре T кинетические параметры равны: $C = 2.5 \times 10^3 \text{ Па}^{-1}$ и $k_3 = 4.8 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$. Для зависимости скорости r_3 от давления P_{H_2} при этой температуре выберите одну правильную кривую из (а)-(h). 3pt



Изотопы в природе

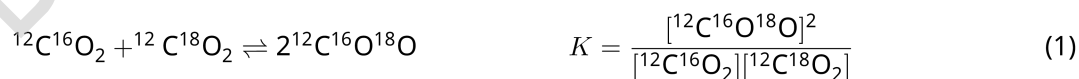
| Вес: 11% | | | | | |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | Всего |
| Очки | 8 | 8 | 10 | 9 | 35 |
| Оценка | | | | | |



Молекулы, отличающиеся только изотопным составом, например, CH_4 и CH_3D , называют изотопологами. Считается, что изотопологи имеют одинаковые химические свойства. На самом деле, есть небольшие различия.

Везде в этой задаче считайте, что все вещества находятся в газовой фазе.

Рассмотрим следующее равновесие:



Энтропия S растет с увеличением числа возможных микросостояний системы, W :

$$S = k_B \ln W \quad (2)$$

$W = 1$ для $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ и $^{12}\text{C}^{18}\text{O}_2$. Однако, $W = 2$ для молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ из-за эквивалентности позиций атомов кислорода. В правой части уравнения реакции (1) - две молекулы $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, поэтому для продукта реакции $W = 2^2 = 4$.

A.1 В реакции (3) изменение энтальпии, ΔH , - положительное при любой температуре. 8pt



Рассчитайте значения константы равновесия K для реакции (3) при очень низких ($T \rightarrow 0$) и очень высоких ($T \rightarrow +\infty$) температурах. Примите, что в этих условиях уравнение реакции не меняется, а значение ΔH при высоких температурах стремится к конечному пределу.

Значение ΔH приведенной ниже реакции можно рассчитать, рассматривая молекулярные колебания.



При $T = 0$ К колебательная энергия двухатомной молекулы с частотой колебаний ν [с^{-1}] имеет вид:

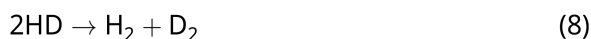
$$E = \frac{1}{2}h\nu \quad (5)$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (6)$$

где k - силовая постоянная, а μ - приведенная масса молекулы, которая выражается через массы атомов m_1 и m_2 следующим образом:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (7)$$

A.2 Колебания H_2 происходят при 4161.0 см^{-1} в единицах волновых чисел. **Рассчитайте** ΔH приведенной ниже реакции при $T = 0$ К в единицах Дж моль $^{-1}$. 8pt



Считайте, что:

- Вклад в ΔH вносит только колебательная энергия.
- Значение k для молекул H_2 , HD и D_2 - одно и то же.
- Масса атома H равна 1 Да, а масса атома D равна 2 Да.



Q2-3

Kazakhstani Russian (Kazakhstan)

Мольное соотношение H_2 , HD и D_2 в равновесной системе зависит от температуры. Обозначим через Δ_{D_2} величину, характеризующую отклонение содержания D_2 при данной температуре от предельного значения при очень высокой температуре.

$$\Delta_{\text{D}_2} = \frac{R_{\text{D}_2}}{R_{\text{D}_2}^*} - 1 \quad (9)$$

Здесь R_{D_2} обозначает $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ в системе при заданной температуре, а $R_{\text{D}_2}^*$ равно $\frac{[\text{D}_2]}{[\text{H}_2]}$ при $T \rightarrow +\infty$. Отметим, что при $T \rightarrow +\infty$ распределение изотопов между молекулами становится статистическим и определяется только их природной частотой.

A.3 **Рассчитайте** Δ_{D_2} с природной частотой D в равновесной смеси изотопологов при температуре, при которой константа равновесия K реакции (4) равна 0.300. Природная мольная частота изотопов D и H равна, соответственно, 1.5576×10^{-4} и $(1 - 1.5576 \times 10^{-4})$. 10pt

В общем случае, мольная доля двукратно замещенных изотопологов, содержащих два тяжелых изотопа в молекуле, растет с понижением температуры. Рассмотрим мольное содержание молекул CO_2 с молекулярными массами 44 и 47, обозначим эти молекулы $\text{CO}_2[44]$ и $\text{CO}_2[47]$. Величина Δ_{47} определяется так:

$$\Delta_{47} = \frac{R_{47}}{R_{47}^*} - 1 \quad (10)$$

где R_{47} равно $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ в равновесной системе при заданной температуре, а R_{47}^* равно $\frac{[\text{CO}_2[47]]}{[\text{CO}_2[44]]}$ при $T \rightarrow +\infty$. Природные мольные доли изотопов приведены ниже. Изотопы, отсутствующие в таблице, рассматривать не нужно.

| | ^{12}C | ^{13}C |
|---------------------------|-----------------|-----------------|
| природная мольная частота | 0.988888 | 0.011112 |

| | ^{16}O | ^{17}O | ^{18}O |
|---------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| природная мольная частота | 0.997621 | 0.0003790 | 0.0020000 |

Зависимость величины Δ_{47} от абсолютной температуры T (в К) имеет вид:

$$\Delta_{47} = \frac{36.2}{T^2} + 2.920 \times 10^{-4} \quad (11)$$

- A.4** Значение R_{47} , измеренное для ископаемого планктона, собранного с морского дна Южного Океана, оказалось равно 4.50865×10^{-5} . **Рассчитайте** температуру, используя это значение R_{47} . Полученное значение характеризует температуру воздуха в эпоху жизни планктона. При расчете используйте только самый распространенный изотополог $\text{CO}_2[47]$. 9pt

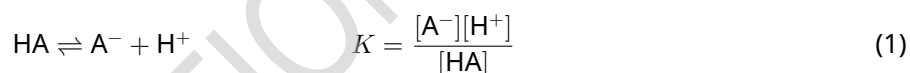
Закон Бугера-Ламберта-Бера?

| Вес: 8% | | | | |
|---------|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | B.1 | B.2 | Всего |
| Очки | 10 | 6 | 6 | 22 |
| Оценка | | | | |

В данной задаче пренебрегайте поглощением ячейки и растворителя. Температура всех растворов и газов постоянна и равна 25 °С.

Часть А

Водный раствор **X** приготовили из HA и NaA . Концентрации $[\text{A}^-]$, $[\text{HA}]$ и $[\text{H}^+]$ в растворе **X** равны 1.00×10^{-2} , 1.00×10^{-3} и 1.00×10^{-4} моль л^{-1} , соответственно. В системе установилось кислотно-основное равновесие:



В Части А длина оптического пути равна l . Пренебрегайте изменением плотности при разбавлении. Считайте, что в системе не протекает никаких реакций, кроме реакции (1).

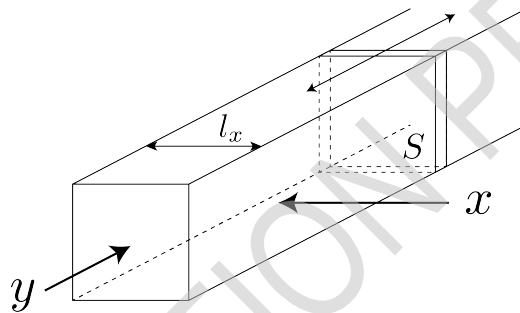
- A.1** Поглощение **X** составило A_1 при длине волны λ_1 . После измерения раствор **X** разбавили в два раза добавлением соляной кислоты с $\text{pH} = 2.500$. После разбавления поглощение не изменилось и составило A_1 при λ_1 . **Определите** отношение $\varepsilon_{\text{HA}}/\varepsilon_{\text{A}^-}$, где ε_{HA} и ε_{A^-} - молярные коэффициенты поглощения HA и A^- , соответственно, при λ_1 . 10pt

Часть В

Рассмотрим следующее равновесие в газовой фазе



Прямоугольный резервуар с прозрачной подвижной стенкой площадью S заполнили чистым газом D (см. рисунок ниже) под давлением P . В системе установилось равновесие, при этом общее давление не изменилось и равно P . Поглощение газа равно $A = \varepsilon(n/V)l$, где ε , n , V и l - молярный коэффициент поглощения, количество газа в молях, объем газа и длина оптического пути, соответственно. Считайте, что все компоненты газовой смеси - идеальные газы.



Используйте следующие обозначения.

| | Исходное состояние | | После достижения равновесия | |
|----------------------|--------------------|---|-----------------------------|-------|
| | D | M | D | M |
| Парциальное давление | P | 0 | p_D | p_M |
| Количество в молях | n_0 | 0 | n_D | n_M |
| Объем | V_0 | | V | |

В.1 Поглощение газа при λ_{B1} , измеренное вдоль направления x ($l = l_x$) составило A_{B1} как для исходного состояния, так и после достижения равновесия. **6pt**
Определите отношение $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ при λ_{B1} , где ε_D и ε_M обозначают молярные коэффициенты поглощения D и M, соответственно.

В.2 Поглощение газа при λ_{B2} , измеренное вдоль направления y , составило A_{B2} как для исходного состояния ($l = l_{y0}$), так и после достижения равновесия ($l = l_y$). **6pt**
Определите отношение $\varepsilon_D/\varepsilon_M$ при λ_{B2} .

Редокс-химия цинка

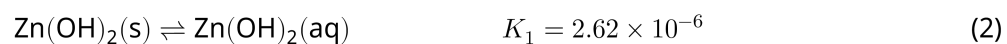
| Вес: 11% | | | | | | | |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | Всего |
| Очки | 6 | 5 | 4 | 3 | 5 | 9 | 32 |
| Оценка | | | | | | | |



Цинк давно используют для изготовления латуни и покрытий для стали. Регенерация цинка из промышленных сточных вод производится путем его осаждения и последующего восстановления осадка до металла.

Часть А

Реакции, протекающие при растворении гидроксида цинка $Zn(OH)_2(s)$ при $25\text{ }^\circ\text{C}$, и соответствующие константы равновесия приведены в уравнениях (1)–(4). (Здесь и далее обозначения: s - твердый, aq - водный раствор, l - жидкость).



Растворимость, S , цинка (общая молярная концентрация цинка в насыщенном водном растворе) дается уравнением (5).

$$S = [\text{Zn}^{2+}(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})] + [\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})] \quad (5)$$

A.1 Считая, что равновесия (1)–(4) установились, **рассчитайте** интервал pH, в котором концентрация $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ - наибольшая среди концентраций всех частиц $[\text{Zn}^{2+}(\text{aq})]$, $[\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{aq})]$ и $[\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}(\text{aq})]$. 6pt

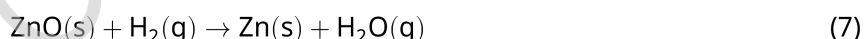
A.2 Приготовили насыщенный водный раствор $\text{Zn}(\text{OH})_2(\text{s})$ с pH = 7.00 и отфильтровали. К фильтрату добавили NaOH до pH 12.00. **Рассчитайте** мольную долю (в %) цинка, который окажется в осадке при повышении pH от 7.00 до 12.00. Изменением объема и температуры пренебрегите. 5pt

Часть B

Затем осажденный гидроксид цинка нагревают для получения оксида цинка по уравнению:



После этого оксид цинка восстанавливают до металла водородом:



B.1 Чтобы реакция (7) протекала при давлении водорода 1 бар, необходимо понижать парциальное давление образующегося водяного пара. **Рассчитайте**, при каком максимальном парциальном давлении водяного пара реакция (7) будет протекать при 300 °С. Стандартные энергии Гиббса образования оксида цинка и водяного пара при 300 °С и 1 бар равны $\Delta G_{\text{ZnO}}^\circ(300^\circ\text{C}) = -2.90 \times 10^2 \text{ кДж моль}^{-1}$ и $\Delta G_{\text{H}_2\text{O}}^\circ(300^\circ\text{C}) = -2.20 \times 10^2 \text{ кДж моль}^{-1}$, соответственно. 4pt

Металлический цинк используется в качестве материала отрицательного электрода (анода) в металло-воздушных батареях. Электрод состоит из Zn и ZnO. Уравнение реакции, на которой основано действие батареи, и ее стандартная эдс при 25 °С и давлении 1 бар, E° , приведены ниже:



B.2 Цинк-воздушную батарею разряжали при токе 20 мА в течение 24 часов. **Рассчитайте** изменение массы отрицательного электрода (анода) батареи. 3pt



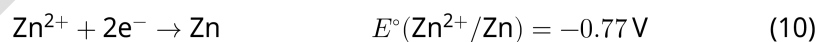
Гора Фудзи

- B.3** Значение эдс цинк-воздушной батареи зависит от условий. **Рассчитайте** эдс на вершине горы Фудзи, где температура и высота составляют -38°C (в феврале) и 3776 м, соответственно. Атмосферное давление может быть рассчитано по формуле: 5pt

$$P [\text{bar}] = 1.013 \times \left(1 - \frac{0.0065h}{T + 0.0065h + 273.15} \right)^{5.257} \quad (9)$$

где h [m] - высота в м, T [$^\circ\text{C}$] - температура в $^\circ\text{C}$. Мольная доля кислорода в атмосфере равна 21%. Стандартная энергия Гиббса реакции (8) равна $\Delta G_{\text{ZnO}}^{\circ}(-38^\circ\text{C}) = -3.26 \times 10^2 \text{ кДж моль}^{-1}$ при -38°C и 1 бар.

- B.4** **Рассчитайте** изменение стандартной энергии Гиббса в реакции (6) при 25°C . Стандартные потенциалы $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$ и $E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$ при 25°C и 1 бар приведены в выражениях (10) и (11), соответственно. 9pt



Загадочный кремний

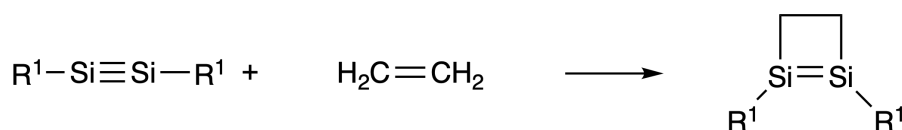
| Вес: 12% | | | | | | | | |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | B.1 | B.2 | B.3 | Всего |
| Очки | 9 | 7 | 6 | 10 | 5 | 15 | 8 | 60 |
| Оценка | | | | | | | | |



Хотя кремний и углерод находятся в одной и той же 14-ой группе, их свойства существенно различны.

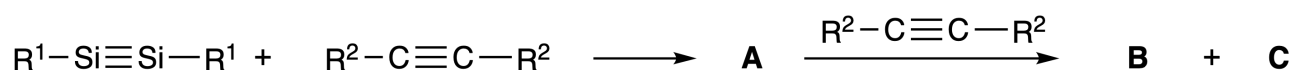
Часть А

В отличие от тройной связи углерод-углерод, тройная связь кремний-кремний в соединении $R^1-Si \equiv Si-R^1$ (R : органический заместитель) проявляет исключительно высокую реакционную способность. Например, указанное выше соединение реагирует с этиленом с образованием циклического продукта, содержащего четырехчленный цикл.



При взаимодействии $R^1-Si \equiv Si-R^1$ с алкином ($R^2-C \equiv C-R^2$), образуется **A**, содержащее четырехчленный цикл. Дальнейшая реакция еще одной молекулы $R^2-C \equiv C-R^2$ с **A** приводит к образованию изомеров **B** и **C**, обладающих бензоло-подобной циклической системой сопряженных связей.

Эти так называемые 'дисилабензолы' содержат шестичленные циклы и могут быть представлены как $(R^1-Si)_2(R^2-C)_4$.



По данным ^{13}C ЯМР спектроскопии циклический скелет Si_2C_4 дает два сигнала в случае **B** и один сигнал в случае **C**.

A.1 Изобразите по одной резонансной структуре **A**, **B** и **C**, используя обозначения R^1 , R^2 , Si и C. 9pt

A.2 Рассчитайте энергию ароматической стабилизации (ASE) для бензола и соединения **C** (для случая $R^1 = R^2 = H$) в виде положительных значений, используя изменения энтальпии некоторых реакций гидрирования ненасыщенных систем, приведенных ниже (рис. 1). 7pt

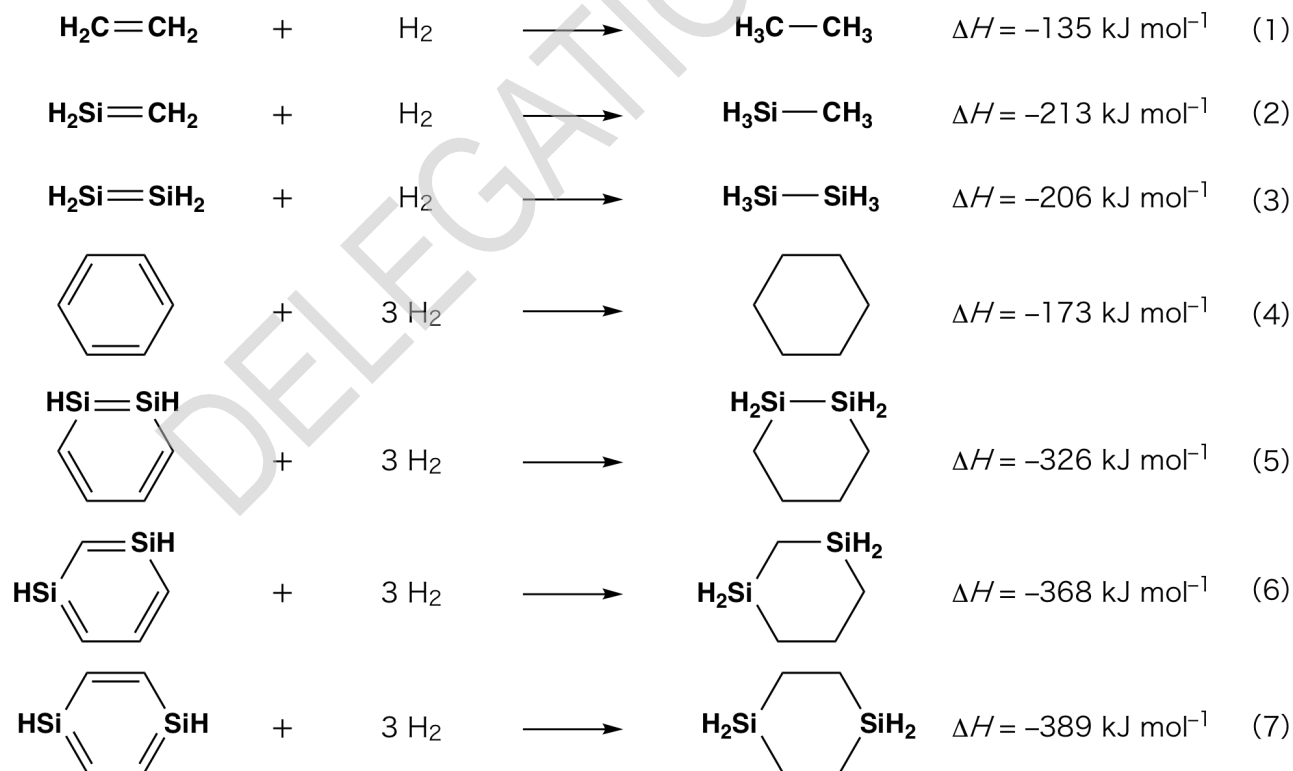


Рис. 1

При нагревании ксилольного раствора соединения **C** оно претерпевает изомеризацию с образованием равновесной смеси соединений **D** и **E**. Установлены следующие молярные соотношения: **D** : **E** = 1 : 40.0 при 50.0 °C и **D** : **E** = 1 : 20.0 при 120.0 °C.

A.3 Рассчитайте ΔH превращения **D** в **E**. Считайте, что ΔH не зависит от температуры. 6pt

Изомеризация **C** в **D** и **E** протекает через преобразование π -связей в σ -связи без разрыва каких-либо σ -связей. По данным ^{13}C ЯМР в спектре **D** присутствует один сигнал циклического скелета Si_2C_4 , а в спектре **E** - два сигнала циклического скелета. В скелете **D** отсутствуют трехчленные циклы, а в скелете **E** присутствуют два трехчленных цикла с общим ребром.

A.4 Изобразите структуры **D** и **E**, используя обозначения R^1 , R^2 , Si и C. 10pt

Часть В

Кремний также способен образовывать высококоординированные соединения (больше четырех заместителей) с электроотрицательными элементами, такими как фтор. Наряду с фторидами металлов, фториды высококоординированного кремния используются как фторирующие реагенты.

Реакцию фторирования CCl_4 с использованием Na_2SiF_6 осуществили следующим образом.

- **Стандартизация раствора Na_2SiF_6 :**

- Приготовление

Водный раствор **F**: 0.855 г Na_2SiF_6 ($188.053 \text{ г моль}^{-1}$) растворили в воде (общий объем 200 мл).

Водный раствор **G**: 6.86 г $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ ($568.424 \text{ г моль}^{-1}$) растворили в воде (общий объем 200 мл).

- Методика

Проводили осадительное титрование раствора **F** (50.0 мл), добавляя по каплям раствор **G**, **используя** в качестве индикатора ксиленоловый оранжевый, который координируется с Ce^{3+} . После добавления 18.8 мл раствора **G** цвет титруемого раствора изменился с желтого на пурпурно-красный. Образовавшийся осадок представляет собой бинарное соединение, содержащее Ce^{3+} , а единственным образующимся соединением кремния является $\text{Si}(\text{OH})_4$.

B.1 Запишите уравнение реакции Na_2SiF_6 с $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$. 5pt

- **Реакция CCl_4 с Na_2SiF_6 :**

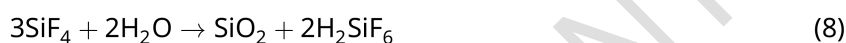
(Пренебрегите потерями вещества, например, в результате испарения, на нижеследующих стадиях).

Na_2SiF_6 (x [г]) добавили к CCl_4 (500.0 г) и нагрели до 300 °C в запаянном реакционном сосуде, выдерживая повышенное давление. Непрореагировавший Na_2SiF_6 и образовавшийся NaCl удалили фильтрованием. Фильтрат разбавили CCl_4 до общего объема 1.00 л (раствор **H**). Спектры ^{29}Si и ^{19}F ЯМР раствора **H** показали, что SiF_4 присутствует в качестве единственного кремнийсодержащего соединения. В спектре ^{19}F ЯМР, помимо SiF_4 , были обнаружены сигналы, соответствующие CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl и CF_4 (см. Таблицу 1). Интегральные интенсивности в спектрах ^{19}F ЯМР пропорциональны количеству ядер фтора.

Таблица 1

| Данные ^{19}F ЯМР | CFCl_3 | CF_2Cl_2 | CF_3Cl | CF_4 |
|----------------------------|-----------------|--------------------------|------------------------|---------------|
| Интегральная интенсивность | 45.0 | 65.0 | 18.0 | 2.0 |

SiF_4 гидролизуеться с образованием H_2SiF_6 согласно уравнению (8) :



Раствор **H** (10 мл) добавили к избытку воды, что привело к полному гидролизу SiF_4 . После разделения H_2SiF_6 , полученный в результате гидролиза в водном растворе, был нейтрализован и полностью переведен в Na_2SiF_6 (водный раствор **J**).

Осадок, содержащий непрореагировавший Na_2SiF_6 и NaCl , который был получен фильтрованием ранее (см. выше подчеркнутый текст), полностью растворили в воде (раствор **K**; 10.0 л).

Далее провели новое осадительное титрование, используя раствор **G**. Конечные точки титрования раствором **G** приведены ниже:

·Для всего количества раствора **J**: 61.6 мл.

·Для 100 мл раствора **K**: 44.4 мл.

Учтите, что присутствие NaCl или SiO_2 не сказывается на результатах осадительного титрования.

V.2 Рассчитайте массу NaCl , полученного в реакционном сосуде (подчеркнутый текст выше), и рассчитайте массу (x [г]) Na_2SiF_6 , использованного в качестве исходного вещества. 15pt

V.3 77.8% CCl_4 , использованного в качестве исходного вещества, осталось непрореагировавшим. Рассчитайте массу образовавшегося CF_3Cl . 8pt

Химия твердых соединений переходных металлов

| Вес: 13% | | | | | | | | | | | |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | B.2 | B.3 | B.4 | C.1 | C.2 | C.3 | Всего |
| Очки | 6 | 3 | 3 | 6 | 4 | 4 | 4 | 5 | 5 | 5 | 45 |
| Оценка | | | | | | | | | | | |



Вулкан на острове Сакурадзима

Часть А

Япония - страна с наибольшим количеством вулканов. Когда силикатные минералы кристаллизуются из магмы, часть ионов переходных металлов (M^{n+}) переходит из магмы в силикатные минералы. Ионы M^{n+} , о которых идет речь в данной задаче, координированы оксид-ионами (O^{2-}) и находятся в четырехкоординированном тетраэдрическом окружении (T_d) в магме и шестикоординированном октаэдрическом (O_h) в силикатных минералах, в обоих случаях - в высокоспиновой электронной конфигурации. Коэффициент распределения M^{n+} между силикатным минералом и магмой, D , определяется выражением:

$$D = \frac{[M]_s}{[M]_l}$$

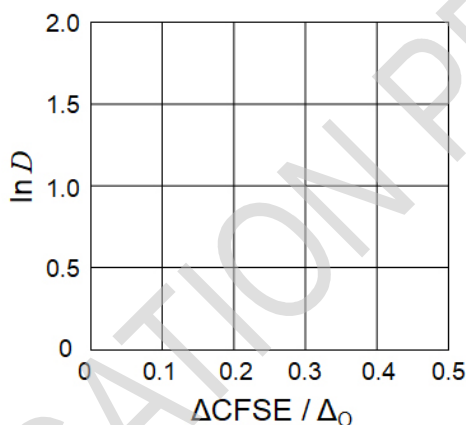
где $[M]_s$ и $[M]_l$ - концентрации M^{n+} в силикатном минерале и магме, соответственно. В таблице ниже приведены значения D для Cr^{2+} и Mn^{2+} в качестве примера.

| | Cr^{2+} | Mn^{2+} |
|-----|-----------|-----------|
| D | 7.2 | 1.1 |

Введем обозначения Δ_O и $CFSE^O$ для энергии расщепления d-орбиталей M^{n+} и энергии стабилизации кристаллическим полем (ЭСКП) в поле O_h , соответственно. Аналогичные величины в поле T_d обозначим как Δ_T и $CFSE^T$.

A.1 **Рассчитайте** $|CFSE^O - CFSE^T| = \Delta CFSE$ в единицах Δ_O для Cr^{2+} , Mn^{2+} и Co^{2+} ; 6pt
 примите, что $\Delta_T = \frac{4}{9} \Delta_O$.

A.2 Построение зависимости $\ln D$ от $\Delta CFSE / \Delta_O$ на нижеприведенном графике 3pt
 дает прямую линию.
Оцените D для Co^{2+} .



Оксиды металлов MO (M: Ca, Ti, V, Mn или Co) имеют структуру каменной соли, в которой ионы M^{n+} имеют O_h окружение и высокоспиновую электронную конфигурацию. Энергия кристаллической решетки этих оксидов в основном определяется кулоновским взаимодействием ионов, зависящим от радиусов и зарядов ионов, с небольшим вкладом $CFSE$ иона M^{n+} в поле O_h .

A.3 **Выберите** подходящую строку энергий кристаллических решеток 3pt
 [кДж моль⁻¹] из вариантов (a)-(f).

| | CaO | TiO | VO | MnO | CoO |
|-----|------|------|------|------|------|
| (a) | 3460 | 3878 | 3913 | 3810 | 3916 |
| (b) | 3460 | 3916 | 3878 | 3810 | 3913 |
| (c) | 3460 | 3913 | 3916 | 3810 | 3878 |
| (d) | 3810 | 3878 | 3913 | 3460 | 3916 |
| (e) | 3810 | 3916 | 3878 | 3460 | 3913 |
| (f) | 3810 | 3913 | 3916 | 3460 | 3878 |

Часть В

Смешанный оксид **A**, содержащий ионы La^{3+} и Cu^{2+} , имеет тетрагональную ячейку, показанную на рис. 1. В октаэдре $[\text{CuO}_6]$, расстояние $\text{Cu}-\text{O}$ вдоль оси z (l_z) больше, чем вдоль оси x (l_x), и геометрия фрагмента $[\text{CuO}_6]$ отклоняется от идеальной O_h . Это искажение приводит к снятию вырождения орбиталей e_g ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}).

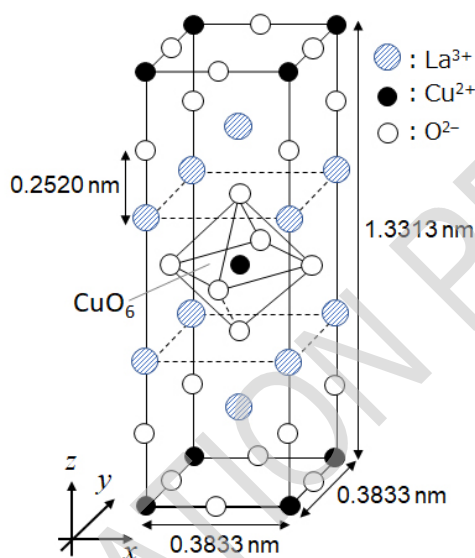


Рис. 1

A может быть синтезировано путем термического разложения (пиролиза) комплексного соединения **B**, образующегося при растворении смеси хлоридов металлов в разбавленном растворе аммиака, содержащем квадратную кислоту $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_4$, являющуюся двухосновной. При нагревании **B** в сухом воздухе до 200°C происходит уменьшение массы на 29.1% из-за потери кристаллизационной воды, а при дальнейшем нагревании до 700°C происходит дополнительная потеря массы из-за выделения CO_2 . Общая потеря массы при образовании **A** из **B** составляет 63.6%. В ходе пиролиза выделяются только вода и CO_2 .

В.1 Напишите формулы веществ **A** и **B**.

6pt

В.2 Рассчитайте l_x и l_z по рис. 1.

4pt

В.3 Для Cu^{2+} в искаженном октаэдре $[\text{CuO}_6]$ в веществе **A** на рис. 1 запишите обозначения ($d_{x^2-y^2}$ и d_{z^2}) расщепленных e_g орбиталей в (i) и (ii) и изобразите распределение электронов по этим орбиталям в пунктирной рамочке в листе ответов.

4pt

A является изолятором. Если ион La^{3+} заменить ионом Sr^{2+} , в кристаллической решетке образуется дырка, благодаря чему кристалл становится проводником. Поэтому допированное ионами Sr^{2+} вещество **A** проявляет сверхпроводящее состояние ниже 38 К. В одном из случаев допирования **A** образовались дырки в концентрации $2.05 \times 10^{27} \text{ м}^{-3}$.

В.4 **Рассчитайте** долю (в %) ионов La^{3+} , замещенных ионами Sr^{2+} , основываясь на стехиометрии реакции замещения. Учтите, что координационные числа ионов и структура кристалла не меняются в ходе реакции замещения. 4pt

Часть С

$\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ состоит из четырех ионов CH_3CO_2^- , координированных двумя ионами Cu^{2+} (рис. 2А). $\text{Cu}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_4$ высокосимметричен: в нем есть две оси симметрии, проходящие через атомы углерода ионов четырех CH_3CO_2^- , и ось симметрии, проходящая через два иона Cu^{2+} , причем все эти три оси перпендикулярны друг другу. Если вместо CH_3CO_2^- использовать дикарбоксилатный лиганд, образуется "каркасный комплекс". Каркасный комплекс $\text{Cu}_4(\text{L1})_4$ состоит из плоского дикарбоксилата **L1** (рис. 2В) и Cu^{2+} (рис. 2С). Угол θ между направлениями координации двух карбоксилатов, показанными стрелками на рис. 2В, определяет структуру каркасного комплекса. Угол θ равен 0° для **L1**. Учтите, что атомы водорода на рис. 2 не показаны.

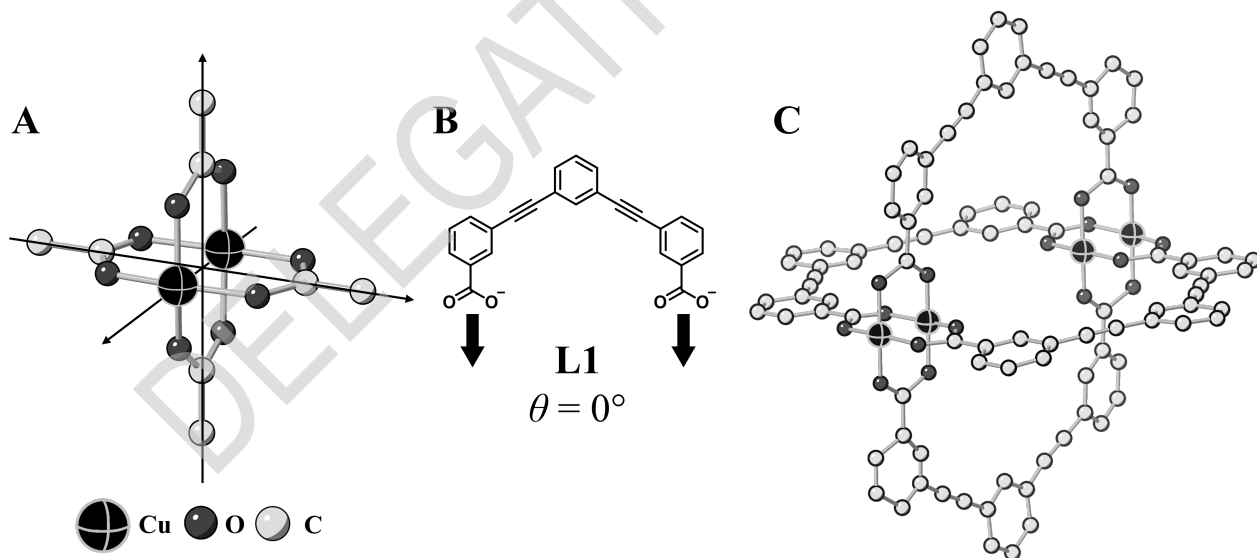
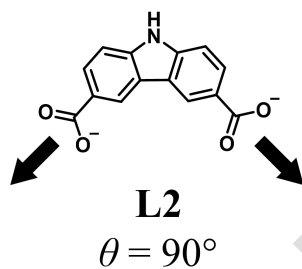


Рис. 2

- C.1 Угол θ нижеприведенного плоского дикарбоксилата **L2** равен 90° . Обозначив состав образующегося из **L2** и Cu^{2+} каркасного комплекса как $\text{Cu}_n(\text{L2})_m$, **определите** наименьшие возможные целые значения n и m . Примите, что только группы CO_2^- лиганда **L2** образуют координационные связи с ионами Cu^{2+} . 5pt



DELEGATION PRINT

Цинковый комплекс $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ содержит четыре тетраэдрически координированных иона Zn^{2+} , шесть $CH_3CO_2^-$ и один O^{2-} (Рис. 3А). В $Zn_4O(CH_3CO_2)_6$ ион O^{2-} находится в центре, а три оси, проходящие через атомы углерода ионов $CH_3CO_2^-$, перпендикулярны друг другу. Если использовать *n*-бензолдикарбоксилат (рис. 3В, **L3**, $\theta = 180^\circ$) вместо $CH_3CO_2^-$, кластеры Zn^{2+} оказываются связанными друг с другом, и образуется твердое соединение (**X**), называемое “пористым координационным полимером” (рис. 3С). Вещество **X** имеет состав $[Zn_4O(L3)_3]_n$ и кубическую кристаллическую решетку с порами нанометрового размера. Каждая пора изображена сферой на рис. 3D, а каждый тетраэдрический кластер Zn^{2+} - темно-серым многогранником на рис. 3С и 3D. Учтите, что атомы водорода на рис. 3 не показаны.

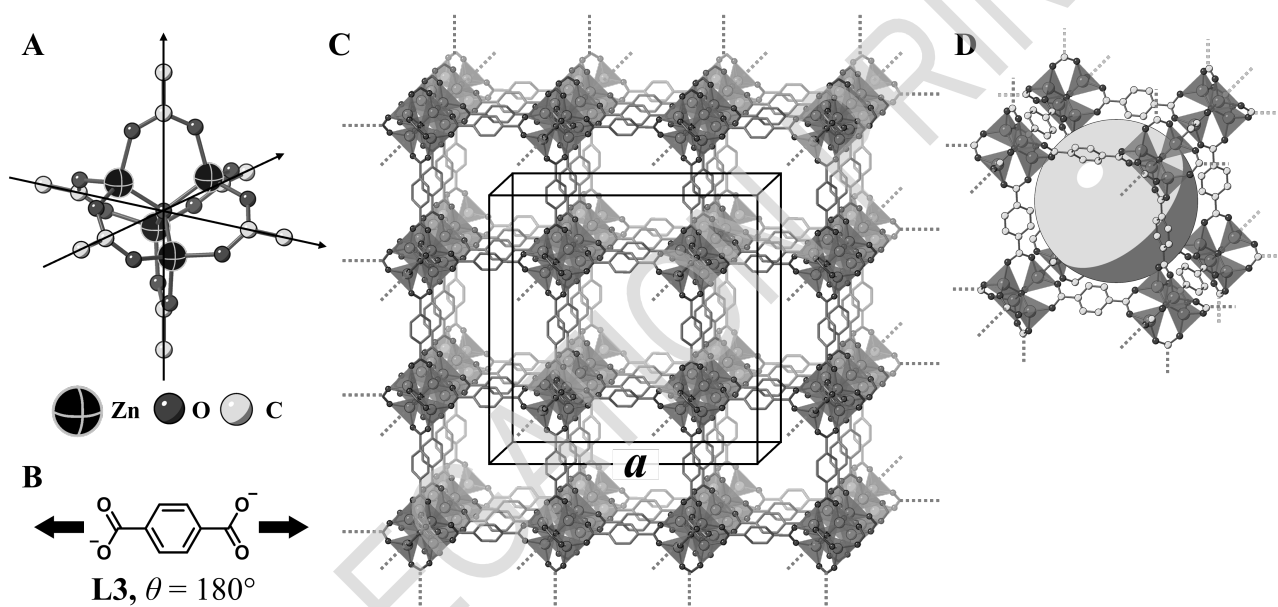


Рис. 3

C.2 **X** имеет кубическую элементарную ячейку с длиной ребра a (рис. 3С) и плотностью 0.592 г см^{-3} . **Рассчитайте** a в см. 5pt

C.3 **X** содержит значительное количество пор; 1 г **X** может поглотить до 3.0×10^2 мл CO_2 при 1 бар и $25^\circ C$. **Рассчитайте** среднее число молекул CO_2 , приходящихся на одну пору. 5pt

Ароматичность небензоидного типа

| Вес: 13% | | | | | |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | Всего |
| Очки | 5 | 2 | 19 | 10 | 36 |
| Оценка | | | | | |

Профессор Нозое (1902–1996) открыл направление исследований ароматических соединений небензоидного типа, которые сейчас широко представлены в органической химии.



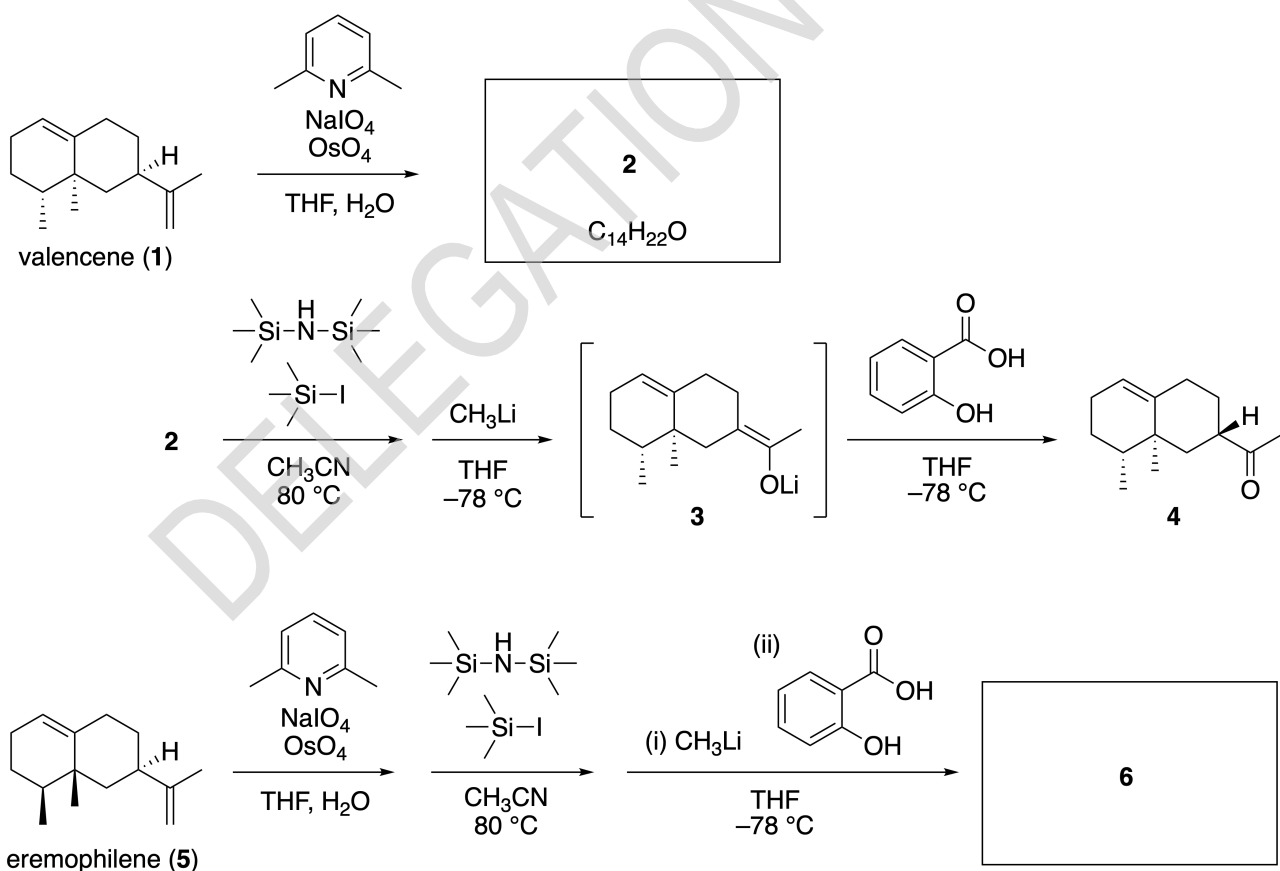
Фотография из архива университета Тохоку.

Часть А

Линеариифолианон, природное соединение с уникальной структурой, был выделен из *Inula linariifolia*. Одностадийное превращение валенсена (**1**) дает **2**, а трехстадийное превращение через интермедиат **3** приводит к кетону **4**. Эремофилен (**5**) превращается в **6** по тому же четырехстадийному пути.



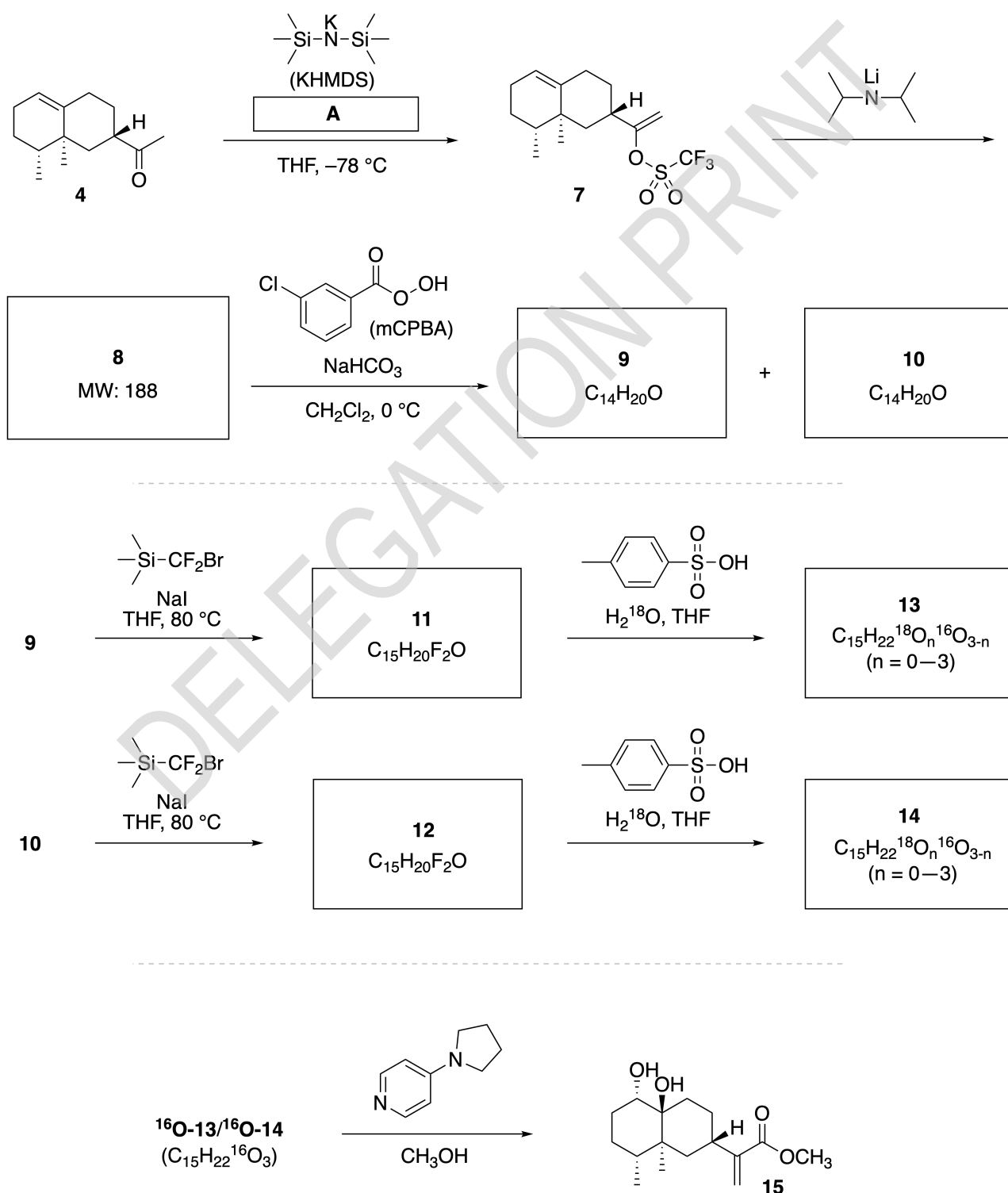
Inula linariifolia



A.1 Изобразите структуры **2** и **6**, четко указывая стереохимию, где это необходимо. 5pt

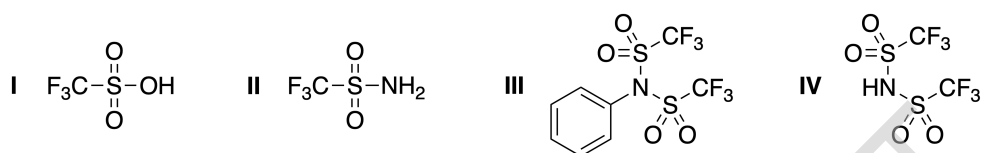
Далее кетон **4** превращается в сложный эфир **15**. В соединении **8** (молекулярная масса: 188) сохраняются все стереоцентры, присутствующие в **7**. Соединения **9** и **10** содержат по 5 стереоцентров и

не содержат двойных связей углерод-углерод. Допустим, что H_2^{18}O используют вместо H_2^{16}O для синтеза ^{18}O -меченых-линеариофолианонов **13** и **14** из **11** и **12**, соответственно. Соединения **13** и **14** являются ^{18}O -мечеными изотопомерами. Если не учитывать изотопный состав, **13** и **14** дают один и тот продукт **15** с идентичной стереохимией.

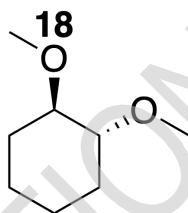


A.2 **Выберите** структуру **A**.

2pt



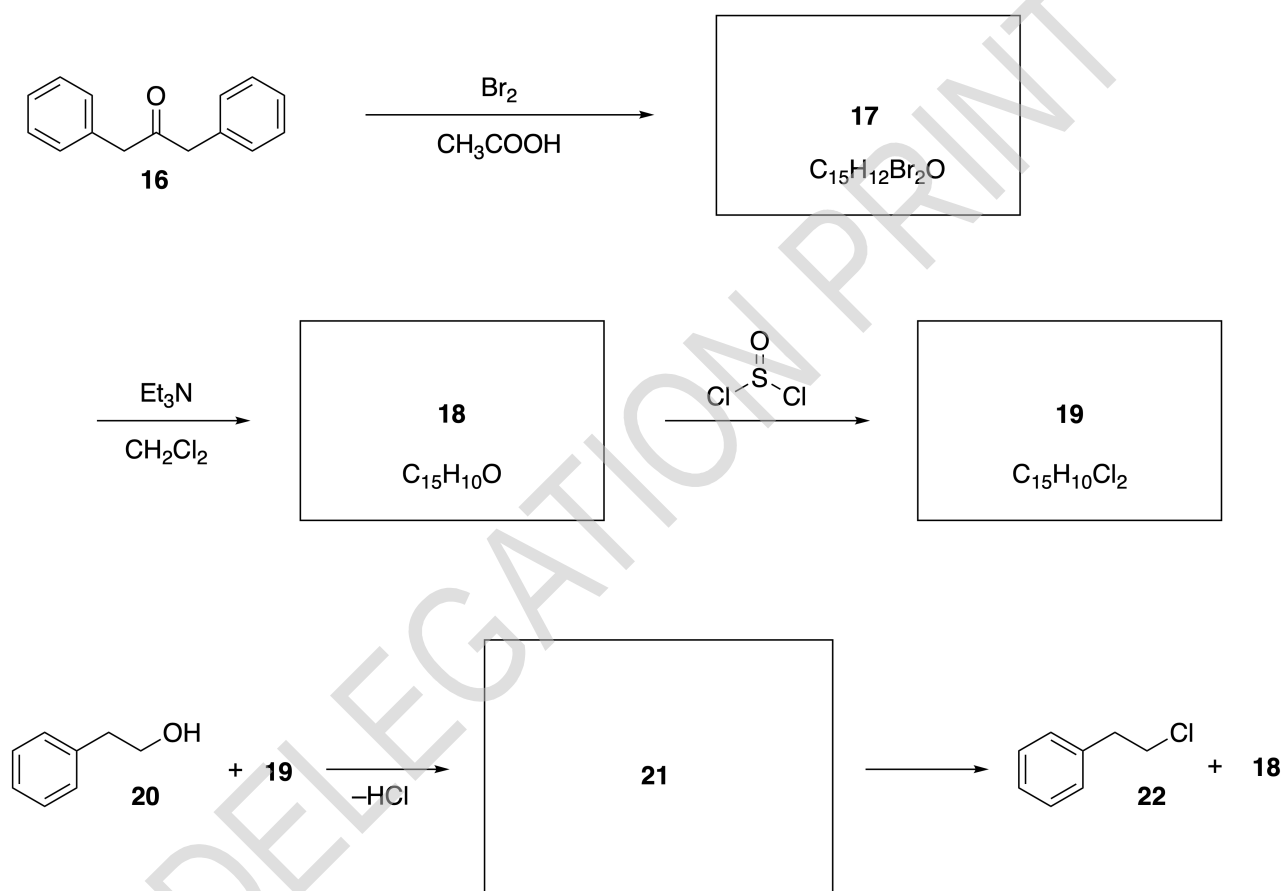
A.3 **Изобразите** структуры **8-14**, четко указывая стереохимию, где это необходимо. Также **отметьте** атомы ^{18}O , введенные в **13** и **14**, как показано на примере ниже. 19pt



DELEGATION PRINT

Часть В

Соединение **19** синтезируют, как показано ниже. В продолжение обсуждения ароматичности небензоидного типа, **19** может быть использован как активатор спиртов, а **20** был превращен в **22** с образованием интермедиата **21**, представляющего из себя ионную пару. Хотя образование **21** было подтверждено ЯМР спектроскопией, **21** постепенно разлагается, давая **18** и **22**.



^1H NMR (CD_3CN , ppm) **20**: δ 7.4–7.2 (5H), 3.7 (2H), 2.8 (2H), 2.2 (1H)

21: δ 8.5–7.3 (15H), 5.5 (2H), 3.4 (2H)

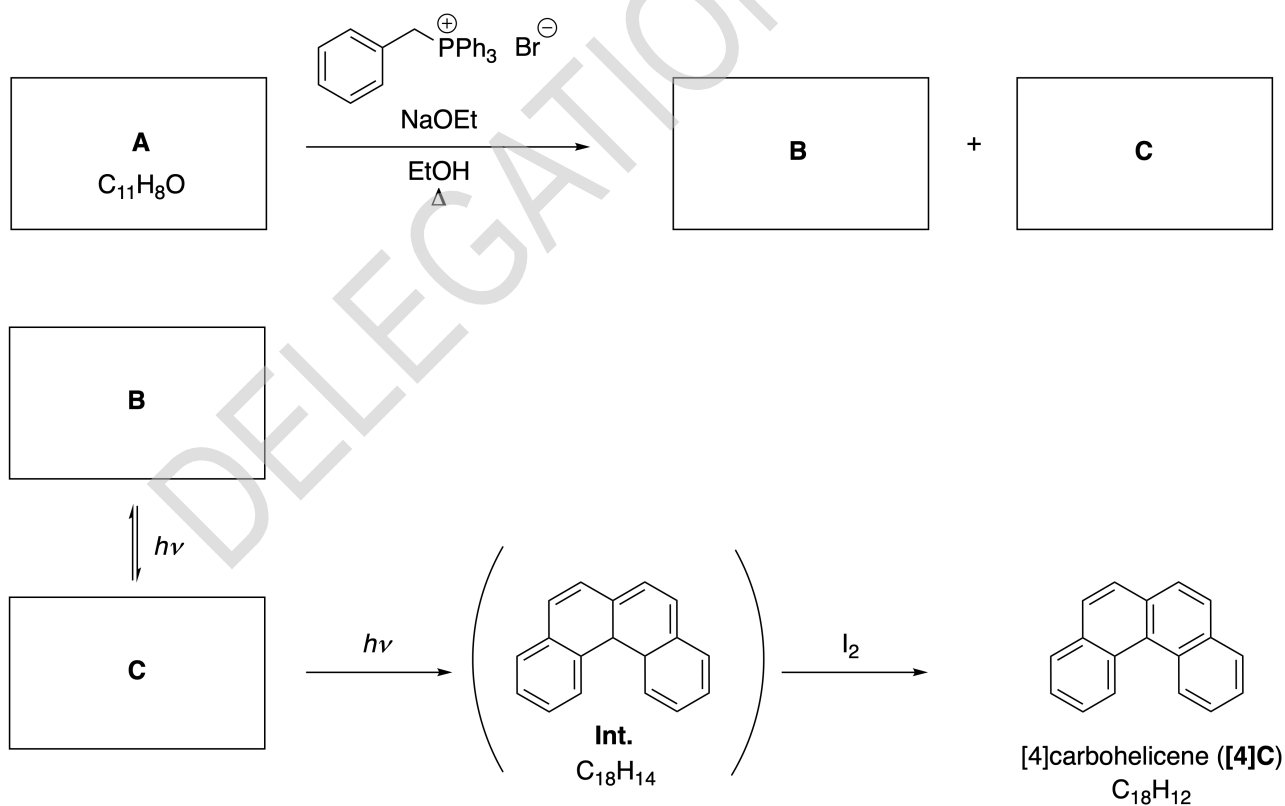
В.1 Изобразите структуры **17–19** и **21**, четко указывая стереохимию, где это необходимо. 10pt

Динамические органические молекулы и их хиральность

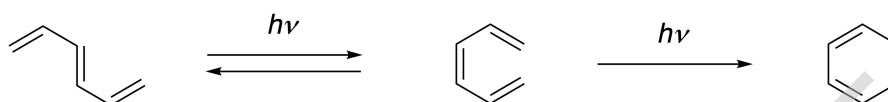
| Вес: 11% | | | | | | |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | A.3 | B.1 | B.2 | Всего |
| Очки | 9 | 3 | 7 | 3 | 4 | 26 |
| Оценка | | | | | | |

Часть А

Полициклические ароматические углеводороды с последовательным орто-сочленением колец называют [n]карбогелиценами (где n обозначает количество шестичленных колец) (смотри ниже). [4]Карбогелицен (**[4]C**) был успешно получен по показанной ниже фотохимической реакции, протекающей через интермедиат (**Int.**), который легко окисляется иодом.



Фотохимическая реакция протекает аналогично следующему примеру:



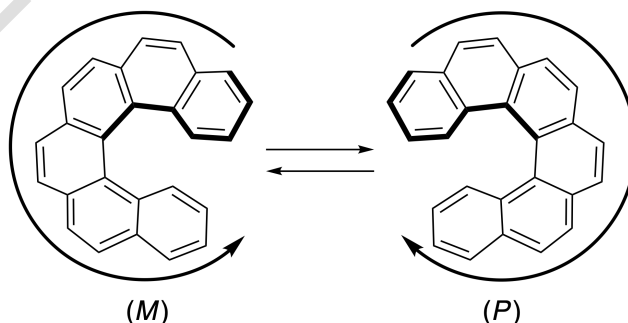
Внимание: при ответе на все вопросы Задачи 8 используйте чередующиеся одинарные и двойные связи, как показано в примерах с карбогелиценами. Не используйте кружки для обозначения сопряженных π -систем.

A.1 Изобразите структурные формулы соединений **A-C**. Stereoisomers 9pt
должны быть различимы.

A.2 Попытки синтезировать [5]карбогелицен из той же самой фосфониевой соли и подходящего исходного вещества привели к образованию лишь следовых количеств [5]карбогелицена. Вместо него получался продукт **D**, молекулярная масса которого была на 2 Да меньше, чем у [5]карбогелицена. Ниже приведены химические сдвиги в ^1H ЯМР спектре вещества **D**. Изобразите структурную формулу вещества **D**. 3pt

[D (δ , м.д., в CS_2 , комн. темп.), 8.85 (2H), 8.23 (2H), 8.07 (2H), 8.01 (2H), 7.97 (2H), 7.91 (2H)]

[5]- и более крупные [n]карбогелицены обладают спиральной хиральностью, а взаимное превращение энантиомеров этих гелиценов протекает достаточно медленно при комнатной температуре. Конфигурацию хиральных [n]карбогелиценов обозначают буквам (*M*) и (*P*), как показано ниже.





Q8-3

Kazakhstani Russian (Kazakhstan)

[n]Карбогелицены с n больше 4 могут быть разделены на энантиомеры с помощью хиральной колоночной хроматографии, разработанной профессором Йошио Окамото.

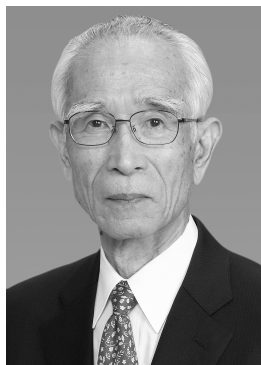
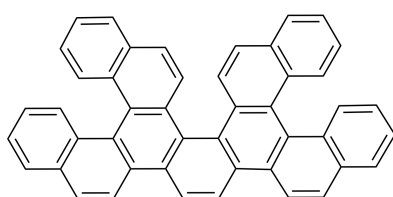


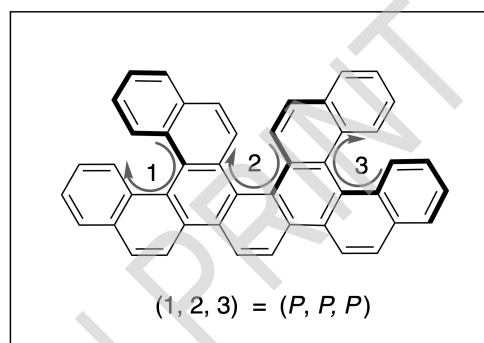
Фото любезно предоставлено The Japan Prize Foundation

DELEGATION PRINT

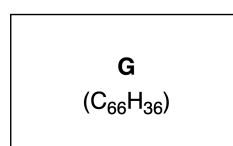
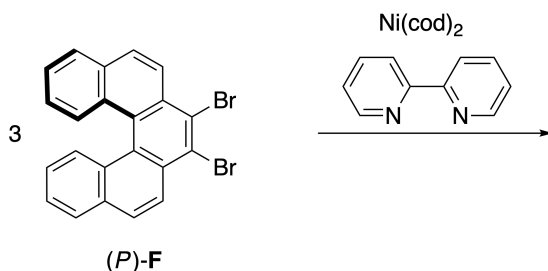
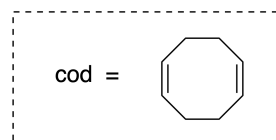
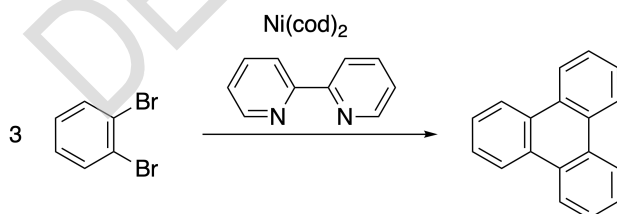
Множественными гелиценами называют молекулы, которые содержат два или более гелиценоподобных фрагмента. Наличие спиральной хиральности приводит к тому, что у множественных гелиценов существует несколько стереоизомеров. Например, соединение **E** содержит три [5]карбогелиценовых фрагмента в одной молекуле. Один из стереоизомеров с конфигурацией (*P*, *P*, *P*) показан ниже.



E



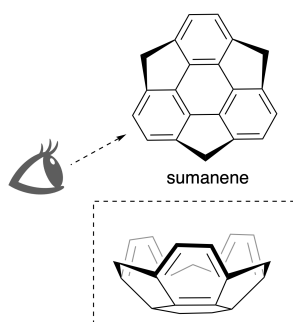
- A.3** Никель-катализируемая тримеризация 1,2-дибромбензола приводит к образованию трифенилена. Если ту же реакцию использовать для одного из энантиомеров **F**, (*P*)-**F**, образуется множественный гелицен **G** ($C_{66}H_{36}$). Принимая, что стереоизомеры не могут взаимопревращаться в ходе реакции, **установите все** стереоизомеры **G**, образование которых возможно в данном процессе. Не допускайте повторов. Для справки: один из изомеров должен быть нарисован полностью со стереохимией, обозначенной как в приведенном выше примере, а также числовыми метками; другие стереоизомеры должны быть перечислены с номерами позиций и обозначениями *M* и *P* в соответствии с той же нумерацией. Например, другие стереоизомеры соединения **E** должны быть перечислены как (1, 2, 3) = (*P*, *M*, *P*), (*P*, *M*, *M*), (*P*, *P*, *M*), (*M*, *M*, *M*), (*M*, *M*, *P*), (*M*, *P*, *P*), (*M*, *P*, *M*). 7pt



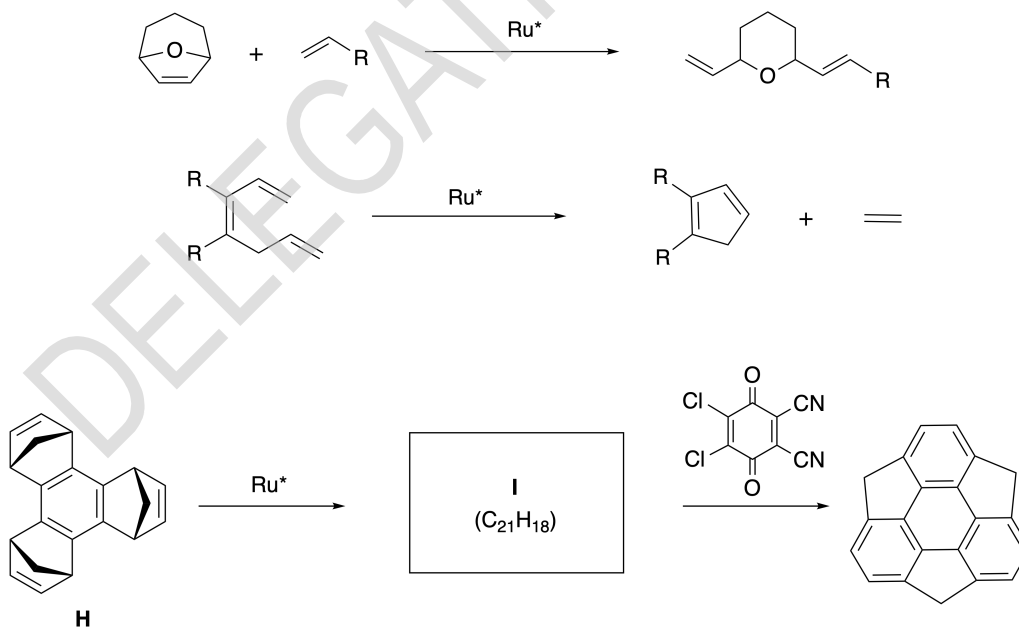
Часть В

Суманен - это углеводород в форме чаши, о котором впервые сообщили в Японии в 2003 году. Название "суманен" происходит от санскритского "суман" - подсолнух.

Синтез суманена был осуществлен посредством последовательности реакций, включающей метатезис с раскрытием кольца и метатезис с замыканием кольца.

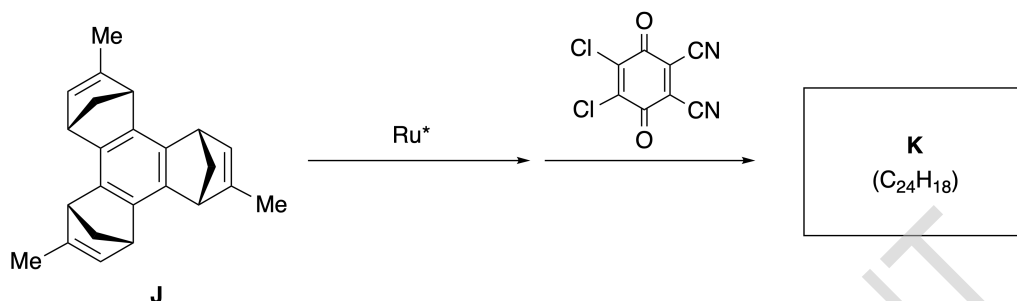


Типичные примеры реакций метатезиса, катализируемых рутениевыми катализаторами (Ru^*), представлены ниже.



В.1 Изобразите структурную формулу интермедиата **I** (без стереохимии).

3pt



- B.2** Если использовать в качестве исходного вещества оптически активное соединение **J**, то аналогичная последовательность реакций приведет к образованию оптически активного производного суманена **K**. Стереосен­тры в соединении **J** не претерпевают инверсии в ходе реакции метатезиса. **Изобразите** структурную формулу соединения **K** с указанием стереохимии. 4pt

DELEGATION PRESENT

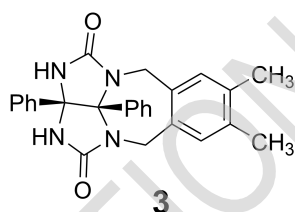
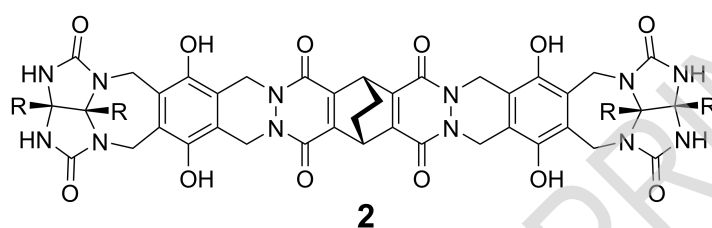
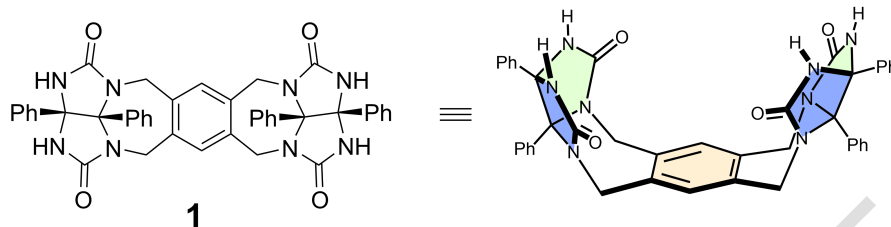
Что капсулы любят, а что нет

| Вес: 10% | | | | | | |
|----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|
| Вопрос | A.1 | A.2 | A.3 | A.4 | A.5 | Всего |
| Очки | 13 | 2 | 2 | 3 | 3 | 23 |
| Оценка | | | | | | |

Если вы разрежете теннисный мячик, то сможете разобрать его на две U-образные части (хорошие дети так не делают).

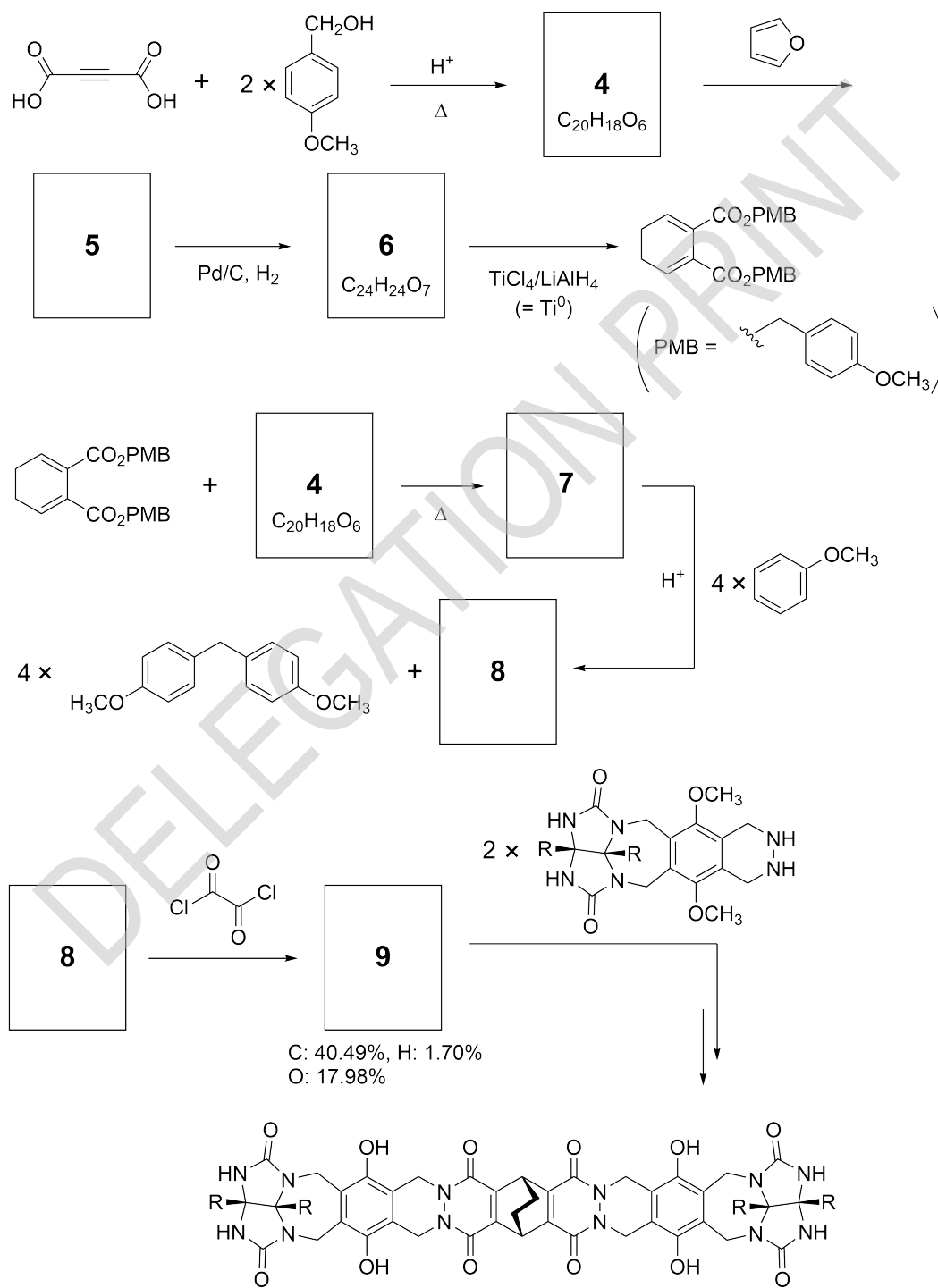


Руководствуясь этой идеей, синтезировали соединения **1** и **2**, являющиеся U-образными молекулами различного размера. Соединение **3** было получено для сравнения с соединением **1**. Было исследовано поведение этих соединений в процессах инкапсулирования.



DELEGATION PRINT

Путь синтеза соединения **2** приведен ниже. Элементарный состав соединения **9**: C; 40.49%, H; 1.70%, O; 17.98% по массе.





Q9-4

Kazakhstani Russian (Kazakhstan)

A.1 Изобразите структурные формулы соединений **4-9**; стереохимию можно не указывать. Используйте обозначение "PMB" вместо полной структуры *para*-метоксибензильной группы, как показано в примере выше. 13pt

В масс-спектре соединения **1** пик, соответствующий его димеру (1_2), четко виден, в то время как в масс-спектре **3** пик димера 3_2 отсутствует. В ^1H ЯМР спектре раствора 1_2 , все NH протоны из **1** являются химически эквивалентными, а их химический сдвиг существенно отличается от химического сдвига NH протонов соединения **3**. Эти данные указывают на наличие водородных связей между группами NH одной молекулы **1** и атомами **X** другой молекулы **1**, образующих вместе димерную капсулу.

A.2 Обведите кружком все подходящие атомы(атом) **X** в **1**. 2pt

A.3 Приведите число водородных связей в димерной капсуле (1_2). 2pt

DELEGATION PRIN

Димерная капсула 1_2 имеет внутреннее пространство, в которое может быть инкапсулирована малая молекула Z . Это явление можно описать следующим уравнением:

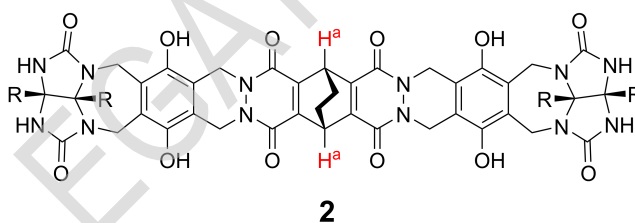


Выражение для константы равновесия процесса инкапсулирования Z в 1_2 приведено ниже:

$$K_a = \frac{[Z@1_2]}{[Z][1_2]} \quad (2)$$

Инкапсулирование можно изучать с помощью ЯМР-спектроскопии. Например, 1_2 в C_6D_6 дает различные сигналы в 1H ЯМР спектре до и после добавления CH_4 .

Соединение **2** также образует жесткую димерную капсулу большего размера (2_2). 1H ЯМР спектр 2_2 был зарегистрирован в C_6D_6 , C_6D_5F , и в смеси растворителей C_6D_6/C_6D_5F , причем все остальные условия были одинаковы. Химические сдвиги H^a протонов соединения **2** в указанных растворителях приведены ниже. Никаких других сигналов протонов H^a в **2**, кроме перечисленных, не наблюдалось. Считайте, что внутреннее пространство капсулы всегда заполнено максимально возможным числом молекул растворителя, а каждый сигнал соответствует одному из способов заполнения капсулы.



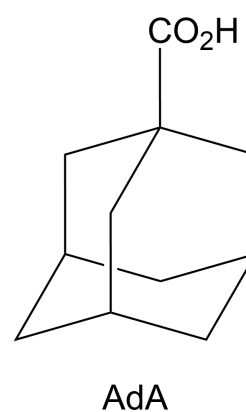
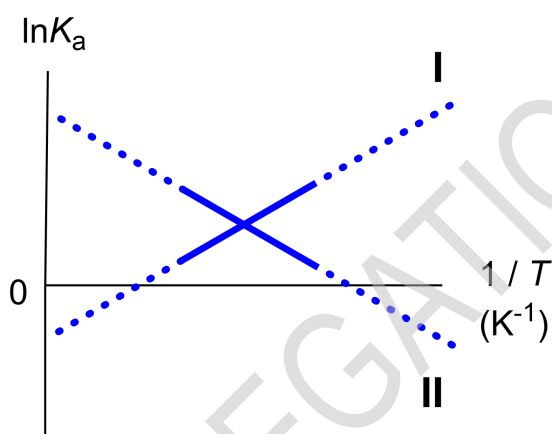
| растворитель | δ (м.д.) H^a |
|--------------------|-----------------------|
| C_6D_6 | 4.60 |
| C_6D_5F | 4.71 |
| C_6D_6 / C_6D_5F | 4.60, 4.71, 4.82 |

A.4 Определите число молекул C_6D_6 и C_6D_5F , инкапсулированных в 2_2 , соответствующее каждому сигналу H^a . 3pt

^1H ЯМР измерения в C_6D_6 показали, что $\mathbf{2}_2$ может инкапсулировать одну молекулу 1-адамantanкарбоновой кислоты (AdA). Константа ассоциации (K_a), выражение для которой представлено ниже, была измерена при разных температурах. Обозначение $[\text{solvent@}\mathbf{2}_2]$ соответствует концентрации частиц, содержащих одну или несколько молекул растворителя.

$$K_a = \frac{[\mathbf{Z@}\mathbf{2}_2]}{[\mathbf{Z}][\text{solvent@}\mathbf{2}_2]} \quad (3)$$

Аналогично, значения K_a для CH_4 и $\mathbf{1}_2$ из выражения (2) были измерены при разных температурах в C_6D_6 с помощью ^1H ЯМР спектроскопии. Графики температурной зависимости для двух констант ассоциации (в координатах $\ln K_a$ от $1/T$) показаны ниже.



$\mathbf{1}_2$ не инкапсулирует молекул C_6D_6 . Для линии **II** изменение энтропии ΔS (1), изменение энтальпии ΔH (2), поэтому движущей силой инкапсулирования для линии **II** является (3). Следовательно, линия **I** соответствует (4), а линия **II** соответствует (5).

A.5 Выберите правильные варианты (A или B) из нижеследующей таблицы 3рт для пропусков, обозначенных выше цифрами (1)–(5).

| | A | B |
|-----|--------------------------------|----------------------|
| (1) | положительно | отрицательно |
| (2) | положительно | отрицательно |
| (3) | ΔS | ΔH |
| (4) | $\mathbf{1}_2$ и CH_4 | $\mathbf{2}_2$ и AdA |
| (5) | $\mathbf{1}_2$ и CH_4 | $\mathbf{2}_2$ и AdA |