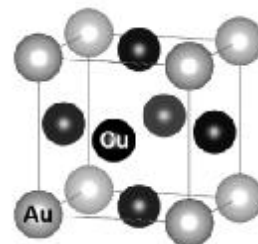


Раздел I. Неорганическая химия

Задача 1

При работе с соединениями благородных металлов часто приходится их выделять для последующего использования. Так после синтеза интерметаллида состава A_3B необходимо было выделить химически чистый металл **B**. Для этого навеску A_3B растворили в царской водке (смеси азотной и соляной кислот). К полученному раствору добавили раствор нитрата аммония в результате чего выпал желтый осадок вещества **C**. Выделение этого осадка и его последующее термическое разложение на воздухе ($\sim 600^\circ\text{C}$) привело к получению металла **B**.

1. Определите неизвестные вещества **A** – **C** и запишите упомянутые химические реакции, если известно, что A_3B кристаллизуется в структурном типе Cu_3Au , изображенном на рисунке. В кубической элементарной ячейке атомы **Au** расположены в вершинах куба, а атомы **Cu** на центрах всех граней. Плотность A_3B составляет $d = 14.674 \text{ г/см}^3$, а параметр элементарной ячейки $a = 3.887 \text{ \AA}$.



2. Рассчитайте эффективность регенерации металла **B** приведенным способом (доля регенерированного металла), если при растворении 1 г A_3B в царской водке образовалось 50 мл раствора, к которому прибавили 50 мл 0.1 М раствора NH_4NO_3 . Произведение растворимости вещества **C** составляет $K_s = 9 \cdot 10^{-6}$.

Для **B** известно бинарное соединение **D**, структура которого состоит из изолированных кластерных частиц, представляющих собой октаэдры из атомов **B** с мостиковыми атомами хлора, расположенными над каждым ребром октаэдра. **D** растворяется в холодном растворе HCl с образованием темно-красного раствора вещества **E**. При быстром добавлении к **E** раствора аммиака образуется ярко-желтое комплексное вещество **F**, имеющее молекулярное строение и превращающееся в изомер желто-зеленого цвета при нагревании. Если же к **E** аммиак добавлять медленно небольшими порциями выпадает темно-зеленый осадок вещества **G**.

3. Определите вещества **D** – **G** и запишите упомянутые химические реакции.
4. Изобразите строение изомеров вещества **F**.
5. Предложите состав комплексных катионной и анионной частей **G**, если известно, что молекулярная масса **G** в 2 раза больше молекулярной массы **F**.
6. В листе ответов выберите тривиальное название вещества **G**.

Задача 2

Известно большое число боратов с очень разной пространственной структурой, порой очень экзотической. Это связано с тем, что бор с кислородом может образовывать фрагменты BO_3 и BO_4 . Эти два вида фрагментов могут объединяться в пространственные структуры в самых причудливых комбинациях. В последние десятилетия много внимания

54-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2020	
II теоретический тур	Задания

уделяется исследованию боратов щелочных металлов благодаря наличию у монокристаллов некоторых из них нелинейных оптических свойств.

В 2008 году вышла статья, в которой описан синтез и исследование нового кристаллогидрата бората лития **X**. Для его синтеза смесь из 1.259 г моногидрата гидроксида лития, 3.092 г ортоборной кислоты и 0.360 г воды поместили в стальной герметический реактор с тефлоновым покрытием (объемом 40 см³) и нагрели при 170°C в течение 3 дней. После охлаждения прозрачные бесцветные кристаллы отделили от маточного раствора, высушили при комнатной температуре и получили 2.103 г продукта **X** (выход 82.0%).

По данным рентгеноструктурного анализа в кристаллах **X** присутствуют ионы лития (массовая доля 6.77 %), кристаллизационная вода и большой полиборатный анион **A**, который через шесть общих атомов кислорода связан с двумя соседними анионами с образованием двухмерной сетки, содержащей 13-членные циклы анионов.

Анион **A** состоит из двух одинаковых кластеров **B**, связанных через общий атом кислорода. Каждый кластер **B** содержит в своем составе два одинаковых по составу структурных фрагмента **C**, связанных также через общий атом кислорода. В состав каждого фрагмента **C** входят две группы VO_3 и две группы VO_4 , причем в одной из них один терминальный атом кислорода протонирован. В структуре каждого фрагмента **C** имеется по два шестичленных цикла с двумя общими атомами бора. Входящие в состав кластера **B** фрагменты **C** связаны через общий для VO_3 и VO_4 групп (принадлежащих разным фрагментам **C**) атом кислорода и отличаются только тем, что гидроксогруппы в них присоединены к атомам бора в разных гибридных состояниях.

На термограмме **X** присутствуют три эндотермических пика при 160°C, 291°C и 368°C. При нагревании от 35 до 245°C потеря массы образца **X** составляет 8.77%. При нагревании в интервале от 326°C до 736°C образец теряет 4.39% от массы исходного образца, а образующееся при этом соединение **Y** плавится.

1. Приведите стереохимические формулы фрагментов VO_3 и VO_4 и укажите гибридное состояние атома бора в каждом из них.
2. Какие реагенты при синтезе **X** были взяты в избытке?
3. Установите молекулярную формулу **X** и состав аниона **A**.
4. Приведите уравнение синтеза **X**.
5. Установите структуру и приведите структурные формулы фрагментов **C**, входящих в состав кластера **B** (общий для двух фрагментов **C** атом кислорода в каждом фрагменте обозначьте O_c).
6. Изобразите структурную формулу кластера **B** (общий для двух фрагментов **B** атом кислорода в каждом фрагменте обозначьте O_b) и приведите его молекулярную формулу.
7. Установите формулу **Y**. Приведите ваши расчеты.
8. Запишите уравнения химических реакций, протекающей в процессе термического анализа **X** в интервале от 245°C до 326°C.

Задача 3

Из пяти оксидов элемента **X** (**X1** – **X5**) **X1** и **X2** хорошо изучены; **X1**, **X2**, **X3**, **X4** образуются при дегидратации кислот, а **X2**, **X3**, **X5** относятся к структурному ряду X_mO_2 .

1. Расшифруйте оксиды, если $M_{X3} - M_{X2} = M_{X5} - M_{X3} = 24$ г/моль; в **X4** есть цикл X_6 и 6 $XO_{1.5}$.
2. Изобразите структурные формулы оксидов, если в них есть связи **X–X** (0.128; 0.139; 0.149 нм) и **X–O** (0.113; $0.117 \div 0.120$; 0.140 нм).

В воде **X2** образует кислоту **A**, для которой справочная константа $K_1 = 4.45 \cdot 10^{-7}$, хотя по прогнозу Полинга она должна быть равна $10^{-4} - 10^{-3}$ моль/л (K_a). Такое несоответствие объясняется тем, что в выражении для K_1 в знаменателе находится ($[A] + [X2]$), а не $[A]$.

3. Вычислите K_a , если константа равновесия $X2 + H_2O \rightleftharpoons A$ $K = 1.67 \cdot 10^{-3}$.
4. Напишите уравнения реакций **X1** с OH^- и $[H_3C-Mn(CO)_5]$, а **X2** с $Zn-(CH_2CH_3)_2$ и OH^- (фрагменты внедрения приведите структурными формулами).

Несмотря на различие в строении, **X1** и **X2** похоже реагируют с OH^- и внедряются по связи $Me-C$.

Долгое время считалось, что **X2**, в отличие от **X1**, не может быть лигандом в комплексах. В 1965 г попытка заместить в $[Pt\{P(C_6H_5)_3\}_3]$ один лиганд на **X2** оказалась неудачной. Хотя 1/3 фосфина и выделилась, но в реакции участвовал кислород и его количество, связанное с **X**, оказалось больше чем в **X2**.

5. Расшифруйте полученный комплекс **I**, если в нем массовая доля кислорода $W_O = 6.12\%$.

Только в 1969 г было показано, что комплексы с **X2** все же можно синтезировать из растворов в бензоле (толуоле) в атмосфере **X2**. Так, из красного $[Ni\{P(C_6H_{11})_3\}_4]$ в толуоле при $25^\circ C$ и $P_{X2} = 1$ атм был синтезирован желтый сольватированный комплекс **II** ($W_O = 4.37\%$, $W_{C_6H_5CH_3} = 9.43\%$). В 1992 г синтезировали **III** с иной координацией **X2**. Для этого $[\{(C_6H_5)_2P(CH_2)_3P(C_6H_5)_2\}(X1)_3Re(X2)H]$ растворили в ТГФ и перемешивали 24 часа с KOH до красного окрашивания смеси. Осадок отделили, из фильтрата удалили ТГФ на роторном испарителе и получили коричневые кристаллы ($m_{III} = 6.143$ г; $v = 4.445 \cdot 10^{-3}$ моль).

6. Расшифруйте **II** и **III**, если при образовании 1 моль **III** выделяется по 1 моль **X1** и кислоты с такой же степенью окисления элемента **X**, что и в **X1**, на нейтрализацию которой и расходуется щелочь.

7. Используя рентгеноструктурные данные, изобразите структурные формулы **I**, **II**, **III**.

Комплекс	Длина связи, нм (число связей)			Валентный угол, °		
	Me–X	Me–O	X–O	O–X–O	O–Me–O	O–Me–X
I	–	0.207	0.118; 0.128	143; 74	64	–
II	0.184(1)	0.199(1)	0.117; 0.122	133	–	37
III	0.186(5); 0.219(1)	0.220(2)	0.114(5); 0.124(2)	113	57	95

Раздел II. Аналитическая химия

Задача 1

1. а) В середине XX в. для определения концентрации сульфгидрильных групп использовали 4-хлормеркурибензоат 4-НООС-С₆H₄-HgCl (VzHgCl). При анализе препарата VzHgCl 5.00 мл его 0.0375 М суспензии титровали гидрокарбонатом с бромтимоловым синим (БТС, интервал перехода: рН 7.0–7.5), при этом потратили 1.80 мл 0.104 М гидрокарбоната. Приведите расчеты. Запишите уравнение реакции.

б) Параллельно провели реакцию такого же количества VzHgCl с 0.375 ммоль цистеина, причем на титрование продуктов этого взаимодействия с гидрокарбонатом в присутствии БТС потратили 3.60 мл такого же раствора гидрокарбоната. Приведите расчеты. Запишите уравнение реакции VzHgCl с цистеином.

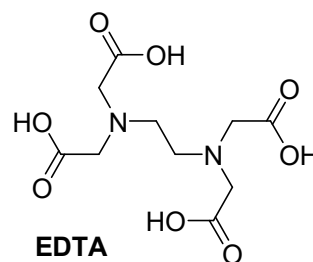
2. Навеску 740 мг препарата VzHgCl растворили в 50 мл ацетатного буфера. К аликвоте 5.00 мл добавили 5.00 мл стандартного 0.050 М раствора иода в этаноле. На титрование избытка иода потратили 5.00 мл 0.0200 М раствора тиосульфата. а) Запишите уравнение реакции VzHgCl с иодом; б) найдите процентное содержание примесей в препарате.

3. Сульфгидрильные группы медленно окисляются броматом, при этом образуется смесь двух продуктов (бромат часто используют как улучшитель теста, повышающий его упругость). Предположите природу функциональных групп продуктов окисления, найдите их количества и запишите схемы реакций окисления (меркаптосоединение обозначайте RSH), если белок, содержащий 1.00 ммоль SH-групп, прореагировал с 0.25 ммоль KBrO₃. Учтите, что сульфгидрильных групп после этого не осталось. Однако когда к полученным продуктам окисления добавили избыток сульфита натрия при рН 9.0 и оттитровали раствором VzHgCl с амперометрической индикацией, потребовалось 0.90 ммоль титранта, что подтвердило присутствие в растворе сульфгидрильных групп. Запишите схему реакции серосодержащего соединения с сульфитом. Приведите свои расчеты.

Задача 2

Юный химик-эколог занялся изучением состава местной водопроводной воды. Из аналитической лаборатории он получил следующую информацию. К сожалению, концентрация кальция не пропечаталась.

Ион	Концентрация, мг/л
Cl ⁻	94.1
HCO ₃ ⁻	68.8
Ca ²⁺	---
X ⁺	14.2



Кальций химик решил определить самостоятельно путём титрования. В ходе титрования трёх аликвот воды по 50 мл с индикатором мурексидом он получил следующие показания бюретки: 7.75 мл, 15.45 мл и 23.10 мл (между попытками бюретку не заполняли). В качестве титранта использован 0.01026 М раствор трилона Б (динатриевая соль ЭДТА).

- Изобразите строение комплекса тетрааниона ЭДТА с кальцием.
 - Рассчитайте содержание кальция в воде (мг/л).
 - Определите X (считайте, что в воде присутствуют только компоненты, приведённые в таблице).
- Рассчитайте максимальную массу осадка, который можно получить, если к 100 мл воды такого состава добавить избыток фторида серебра. Запишите соответствующие уравнения реакций.
 - На какую величину изменится масса осадка, если добавить избыток HCl ? (В листах ответов перед числом поставьте '+', если масса осадка увеличится, и '-', если уменьшится).

Значение рН воды оказалось равным 8.0. В этих условиях произведение $[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$ больше произведения растворимости ($K_{\text{CaCO}_3} = 4.76 \cdot 10^{-9}$), и при долгом стоянии воды выпадает осадок извести.

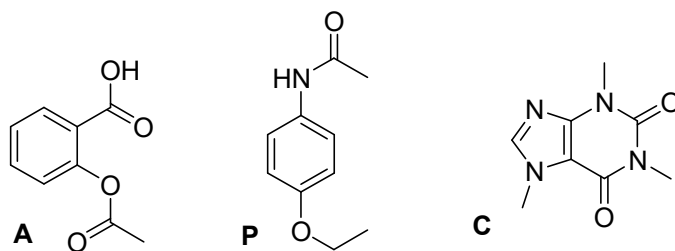
- Рассчитайте массу осадка извести, образующегося при стоянии 1 м^3 воды, если при этом рН уменьшился на 0.1. $K_a(\text{H}_2\text{CO}_3) = 4.0 \cdot 10^{-7}$, $K_a(\text{HCO}_3^-) = 4.7 \cdot 10^{-11}$.

Для уменьшения жёсткости воды можно использовать различные реагенты. К исходной воде (см. начало задачи) добавили некоторое количество ортофосфата натрия, при этом содержание кальция уменьшилось в 10 раз.

- Запишите уравнение описанного процесса, если известно, что в данных условиях выпадает осадок нестехиометрического состава $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_y(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-y}$ с соотношением $\text{Ca/P} = 1.60$. Рассчитайте массу осадка, получающегося при обработке каждой тонны жёсткой воды.

Задача 3

Фармацевтический препарат **АРС** представляет собой смесь трёх лекарственных соединений: аспирина (**А**), фенаcetина (**Р**) и кофеина (**С**). Для количественного анализа этой смеси используют комбинацию методов: экстракции, титриметрии и спектрофотометрии.



Таблетку препарата массой 500 мг измельчили, растворили в 100 мл дихлорметана (CH_2Cl_2) и перенесли в делительную воронку. Из органической фазы аспирин (**А**) количественно экстрагировали 40 мл 0.100 М NaOH . Известно, что константа

распределения ($K_D = \frac{[A]_{org}}{[A]_{aq}}$) аспирина составляет 10^5 , а константа кислотности аспирина $pK_a=3.5$.

1. Зачем для экстракции используют водный раствор щёлочи? Ответ подтвердите уравнением реакции.
2. Определите степень извлечения (R , %) аспирина из органической фазы в водную при экстракции не щелочью, а тем же объемом буферного раствора с рН 7.
3. Какое минимальное значение рН должна иметь водная фаза (40 мл), чтобы экстракция аспирина из 100 мл дихлорметана проходила на 99%?

Отделённую щелочную фазу прокипятили в течение 15 минут, остудили и разбавили в мерной колбе до 100 мл. На титрование аликвоты полученного раствора объёмом 10.00 мл в присутствии фенолфталеина ушло 7.80 мл 0.020 М НСl. Учтите, что pK_a карбоновых кислот составляет примерно 5, а фенолов – 10.

4. Приведите уравнения реакций, протекающих при кипячении раствора аспирина в щёлочи и титровании полученного раствора соляной кислотой.
5. Определите массовое содержание (%) аспирина в исходной таблетке **АРС**.

Оставшуюся после экстракции органическую фазу высушили над безводным Na_2SO_4 и разбавили дихлорметаном в мерной колбе на 250 мл до метки. Из полученного раствора взяли аликвоту объёмом 1.00 мл и снова разбавили в мерной колбе до объёма 100 мл. Полученный раствор смеси фенаcetина и кофеина анализировали спектрофотометрически при длинах волн (λ) 250 и 275 нм. Оптические плотности при данных значениях длин волн составили 0.465 и 0.160, соответственно, для кювет с длиной оптического пути 1 см. Молярные коэффициенты поглощения (ϵ_λ , $M^{-1}cm^{-1}$) веществ приведены в таблице:

Вещество	ϵ_{250} , $M^{-1}cm^{-1}$	ϵ_{275} , $M^{-1}cm^{-1}$
Фенацетин (P)	12 566	2 846
Кофеин (C)	2 541	9 409

6. Определите массовое содержание (%) фенацетина и кофеина в исходной таблетке **АРС**.

Раздел III. Науки о живом и полимеры

Задача 1

Технологические контаминанты – вещества, которые не были преднамеренно добавлены в продукты питания, а образовались в процессе переработки сырья. Согласно классификации ВОЗ, некоторые из них относятся к группе возможных канцерогенов.

При производстве и переработке в растительных маслах, особенно в пальмовом масле, могут образовываться контаминанты **A**, **B** и **C**, являющиеся изомерными веществами и содержащиеся в масле преимущественно в виде остатков при сложноэфирной связи.

1. Установите молекулярную формулу, соответствующую веществам **A**, **B** и **C**, если они содержат 32.60% C и 6.38% H по массе и состоят из атомов четырех элементов.
2. Изобразите структуры **A**, **B** и **C**, если молярное соотношение эфиров **B** и **C** в переработанном масле составляет 1:1.
3. Предложите соединение **X**, которым при высоких температуре и давлении обрабатывают растительные масла и которое непосредственно участвует в образовании **A**, **B**, **C** и их эфиров в процессе обработки.

В ряде исследований было показано наличие в переработанных растительных маслах изомерных летучих ациклических веществ **D** и **E**, состоящих из тех же элементов, что и **A**, числа атомов которых составляют арифметическую прогрессию.

4. Установите структуры **D** и **E**, приведя расчеты и учтя, что **D** не содержит хиральных атомов углерода.

Эфиром, образованным веществом **A**, выступает соединение **Y** (молярное соотношение атомов O и C равно 1:7), содержащееся в пальмовом масле, поступающем в продажу.

5. Изобразите все возможные структурные изомеры **Y**, отвечающие условиям задачи, если жирная(-ые) кислота(-ы), входящая(-ие) в его состав, являются насыщенными и содержит(ат) четное число атомов углерода (характерно для жирных кислот растительного происхождения).

Другим обсуждаемым с точки зрения влияния на здоровье человека контаминантом растительного масла, образующимся при температурах выше 180°C, выступают эфиры циклического соединения **F**, содержащего 48.64% C и 8.16% H по массе.

6. Установите структуру **F**, если оно является хиральным соединением и содержит атомы трех элементов.
7. Предложите в рамках объяснения токсичного действия **F** на живые организмы схемы реакций его с основными биополимерами – нуклеиновыми кислотами и белками (четко указывайте группы полимеров, вступающие в реакцию).

Эфир **F** – вещество **G**, образованное четырьмя элементами, выступает метаболитом в организме человека распространенного лекарственного средства **Z**.

8. Установите структуры **G** и **Z**, если в **G** массовые доли С и Н отличаются на 26.03% (мольное соотношение 1.67:1, соответственно). Расчет обязателен.

Полимер, полученный на основе **G**, (соединение **H**) может быть использован в качестве ракетного топлива. **G** – неустойчивое соединение, разложение которого приводит к большому количеству различных частиц.

9. В одном из исследований авторам удалось провести масс-спектрометрический анализ газообразных (в условиях эксперимента) продуктов разложения **H**: в частности, для пика с $m/z = 44$ ими было предложено 4 варианта частиц. Укажите все варианты в виде молекулярных формул.

Задача 2

В грудном молоке, наряду с лактозой и жирами, содержатся разнообразные олигосахариды грудного молока (ОГМ), являющиеся пребиотиками и блокирующие действие патогенов. Самым распространенным из них является трисахарид **A**, образующийся в организме из дисахарида **B** ($M = 342.3$ г/моль) и гексозы **C**. В свою очередь, производное **C**, в котором первый атом углерода связан с гуанозиндифосфатом (GDP), также образуется из **B** согласно нижеследующей схеме:



ADP и ATP – аденозинди- и аденозинтрифосфат, соответственно, GTP – гуанозинтрифосфат, PP_i – неорганический пирофосфат; NADP^+ и NADPH – окисленная и восстановленная формы никотинамидадениндинуклеотидфосфата.

При переходе от **F** к **I** протекают только реакции изомеризации, связанные либо с взаимопревращением альдоз и кетоз, либо с переносом фосфатной группы (эта реакция встречается только один раз). В ряду интермедиатов рассматриваемого метаболического пути фосфатная группа присоединена либо к первому, либо к последнему атому углерода, а **F** и **H** – разные соединения. Окисление **E** концентрированной азотной кислотой приводит к оптически неактивному соединению **L**, в проекции Фишера которого гидроксильные группы ориентированы в разные стороны. Аналогичная реакция с продуктом гидролиза **H** дает соединение **M**, проекция Фишера которого при повороте на 180° совмещается сама с собой. **F** и **H** вступают в реакции с реактивом Толленса, а **G** и **I** – нет.

1. Запишите реакцию *D*-глюкозы с реактивом Толленса.
2. Изобразите структуры **D**, **E**, **F**, **G**, **H**, **I**, **L**, **M**, если все эти соединения (или их углеводные остатки) принадлежат к *D*-ряду.

J и **K** содержат кето-группу в 4-ом положении. Превращение GDP-**J** в GDP-**K** является реакцией изомеризации, не связанной ни с взаимопревращением альдоз и кетоз, ни с переносом фосфорилированных фрагментов, и затрагивает одновременно 3-ий 5-ый атомы углерода.

Исчерпывающее окисление периодатом является распространенным способом анализа сахаров. Так, окисление глюкозы приводит к 1 эквиваленту формальдегида и 5 эквивалентам

муравьиной кислоты, а аналогичная реакция в случае фруктозы дает 2 эквивалента формальдегида и 4 эквивалента муравьиной кислоты. Окисление **C** избытком периодата привело к 1 эквиваленту ацетальдегида и 4 эквивалентам муравьиной кислоты. **C**, **D** и **L** принадлежит к одному семейству.

3. Изобразите структуры **J**, **K**, **C**.

4. Изобразите трехстадийную схему превращение **GDP-I** в **GDP-J**.

Метилирование **A** MeI с последующим исчерпывающим гидролизом привело к 1,2,3,6-тетра-*O*-метил-производному **D**, 3,4,6-три-*O*-метил-производному **E** и 2,3,4-три-*O*-метил-производному **C**. Аналогичная обработка дисахарида **B** привела к 1,2,3,6-тетра-*O*-метил-производному **D** и 2,3,4,6-тетра-*O*-метил-производному **E**. Моносахаридные звенья в **B** связаны β-связью, остаток **C** присутствует в α-аномерной форме.

5. Изобразите структуры **B** и **A**.

Другой ОГМ **N** является изомером **A** и дает следующие продукты метилирования и гидролиза: 1,2,6-три-*O*-метил-производное **D**, 2,3,4,6-тетра-*O*-метил-производное **E** и 2,3,4-три-*O*-метил-производное **C**. Никаких различий в конформации остатков моносахаридов между **A** и **N** нет.

6. Изобразите структуру **N**.

Задача 3

Сшивание линейных полимеров (вулканизация) – важный промышленный процесс, в результате которого полимер теряет способность к плавлению и растворению, но приобретает ценные механические свойства. Сшивание легко осуществить, если в полимере есть подходящие функциональные группы. Так, из полимера **Udel**[®] было получено два полимера **APSF** и **CAPSF** (Схема 1).

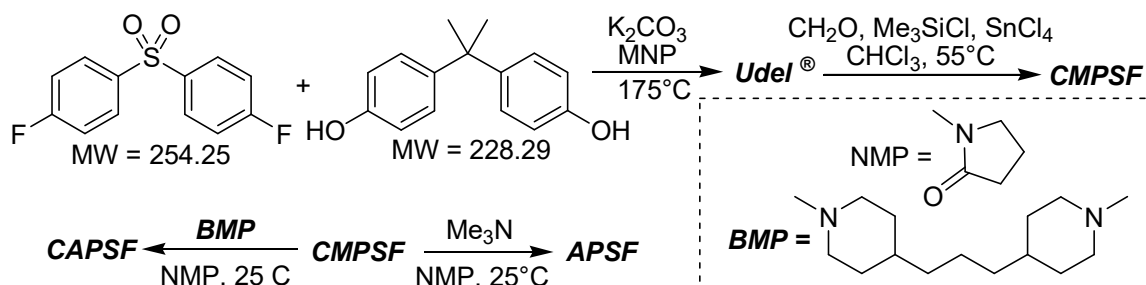


Схема 1. Синтез полимеров **APSF** и **CAPSF**.

1. Приведите структуру **Udel**[®] и рассчитайте его степень полимеризации, если при его получении было использовано 50.85 г мономера с MW 254.25 и 45.66 г мономера с MW 228.29, что привело к образованию 23.18 г неорганического продукта.

2. Изобразите структуры **CMPSF**, **APSF** и **CAPSF**, если для синтеза **CMPSF** был использован весь **Udel**[®] из п. 1 и 6.0 г параформа.

3. Соотнесите **APSF** и **CAPSF** с категориями, приведенными в Листе ответов.

Особенную сложность представляет вулканизация полимеров, не содержащих активных функциональных групп. Недавно разработан агент **A**, способный сшивать практически любые полимеры, содержащие алифатические C–H связи:

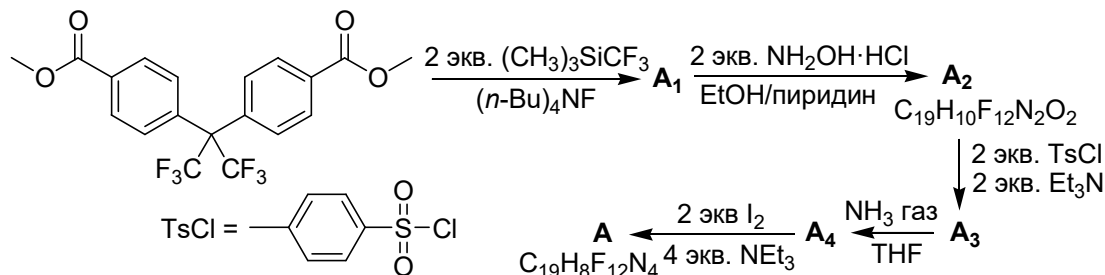


Схема 2. Синтез сшивающего агента **A**.

4. Изобразите структуры **A**₁ – **A**₄ и **A**.

Для определения эффективности взаимодействия **A** по C–H связи его подвергли нагреванию при 110°C в циклогексане, что привело к образованию с выходом 9.5% вещества **B** (C₃₁H₃₂F₁₂) в виде смеси двух диастереомеров. Оба диастереомера имеют по 12 сигналов в спектрах ¹³C ЯМР и по 2 сигнала в спектрах ¹⁹F ЯМР.

5. Изобразите структуру **B**. Определите вероятность реакции одной группы в **A** с циклогексаном при превращении **A** в **B**. Учтите, что реакционноспособные фрагменты расходуются полностью.

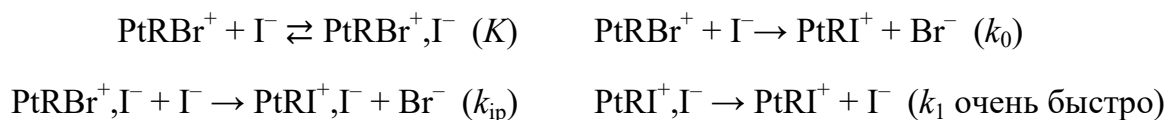
В условиях, аналогичных взаимодействию **A** с циклогексаном, обработали расплав линейного полиэтилена (*M* 50000) с образованием сшитого полимера.

6. Оцените минимальное количество **A** (в массовых %), достаточное для полной потери полиэтиленом растворимости в результате реакции сшивания, если вероятность реакции группы **A** с алифатическими C–H связями циклогексана и полимера одинакова.

Раздел IV. Физическая химия

Задача 1

В неводных растворителях реакции нуклеофильного замещения часто протекают с образованием ионной пары. В 1965 г. для реакции в метаноле $\text{PtRBr}^+ + \Gamma \rightarrow \text{PtRI}^+ + \text{Br}^-$ (R – четырехдентатный лиганд tris-(o-diphenylarsinophenyl)arsin) был предложен необычный механизм с образованием не одной, а двух ионных пар:



1. Приведите формулы для расчета мольных долей PtRBr^+ и PtRBr^+, Γ в равновесии при избытке Γ ($[\Gamma] \approx C_1$).
2. Методом стационарных приближений выведите кинетическое уравнение и выражение для наблюдаемой константы скорости (k_{obs}).
3. Сделайте приближение и предложите линейное кинетическое уравнение и выражение для k_{obs} при высокой концентрации C_1 .

Обработкой спектральных данных для этой реакции при 25°C и концентраций PtRBr^+ $C_0 = 10^{-4}$ моль/л были получены следующие результаты:

C_1 , моль/л	$2 \cdot 10^{-2}$	10^{-2}	$8 \cdot 10^{-3}$	$4 \cdot 10^{-3}$	10^{-3}	$7 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$
k_{obs} , с^{-1}	0.674	0.384	0.326	0.199	0.0968	0.0813	0.0685	0.0513

4. Изобразите график $k_{\text{obs}} = f(C_1)$, укажите линейный участок, для которого $k_{\text{obs}} = k + k_{\text{ip}} \cdot C_1$ и вычислите k_{ip} и k . Объясните зависимость k от природы нуклеофила.

Так как вычислить K из кинетических данных невозможно, то она была оценена независимо кондуктометрическим методом по величинам удельной электропроводности L ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$): PtRBr^+ ($C_0 = 1.33 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $L = 1.54 \cdot 10^{-5}$); Γ ($C_1 = 1.33 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $L = 1.53 \cdot 10^{-5}$); ($\text{PtRBr}^+ + \Gamma$) ($C_0 = C_1 = 1.33 \cdot 10^{-4}$ моль/л каждого в смеси, $L = 2.35 \cdot 10^{-5}$).

5. Вычислите молярную электропроводность Λ ($\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{моль}^{-1}$) для PtRBr^+ и Γ . Считая, что $[\text{PtRBr}^+] + [\Gamma] = 1000 L / \Lambda_{\text{av}}$ (Λ_{av} – средняя молярная электропроводность ионов PtRBr^+ и Γ), оцените K и k_0 .

6. Вычислите соотношение вкладов двух маршрутов с k_0 и k_{ip} при $C_1 = 10^{-3}$ и 10^{-2} моль/л.

Оказалось, что координация нуклеофила в первой ионной паре не зависит от его заряда и осуществляется за счет сил Ван-дер-Ваальса.

7. Учитывая стерические препятствия для атаки Pt^{2+} нуклеофилом, укажите наиболее вероятный для атаки атом и структурными формулами изобразите образование ионной пары.

Задача 2

Первый венгерский лауреат Нобелевской премии по химии Рихард Зигмонди известен исследованиями коллоидных систем. Не зная о работах Майкла Фарадея, он независимо разработал способ получения наночастиц золота.

1. Запишите уравнения реакций, протекающих при синтезе наночастиц золота в водном растворе золотохлористоводородной кислоты (HAuCl_4) под действием а) фосфора (метод Фарадея) и б) формальдегида (метод Зигмонди).

Используя полученные наночастицы золота, Зигмонди продемонстрировал, что известное вещество, применяющееся для получения красного стекла, является смесью наночастиц двух видов, а не индивидуальным соединением, как считал Берцелиус. Образцы красителя были получены: а) смешением 348.7 мг Au и 400.0 мг вещества **A** и б) реакцией между 901.9 мг HAuCl_4 и 754.9 мг вещества **B**. Вещества **A** и **B** содержат 78.8 и 62.6% элемента Z, соответственно. Соотношение Au/Z в полученных образцах красителя оказалось одинаковым.

2. Определите элемент Z и формулы соединений **A** и **B**; запишите уравнение протекающей реакции. Ответ подтвердите расчетами.

3. Какую формулу продукта взаимодействия HAuCl_4 с **B** мог бы записать Берцелиус, зная только его качественный состав, соотношение Au/Z и предполагая, что это соль?

Особые свойства наночастиц связаны с тем, что многие ее атомы находятся на поверхности, и их валентное состояние отличается от объемной фазы.

4. Считая, что наночастица золота имеет кубическую гранцентрированную решетку с параметром ячейки 4.07 Å, определите, сколько атомов золота и какая их доля от общего количества находится на поверхности (внешний слой атомов) сферической наночастицы диаметром 5.00 нм.

Детальный механизм восстановления HAuCl_4 при получении наночастиц золота остается не до конца изученным. В одной из недавних работ была изучена кинетика убыли концентрации HAuCl_4 под действием муравьиной кислоты (pH 3.0). В отсутствие муравьиной кислоты восстановление HAuCl_4 не происходит. Кинетика убыли концентрации Au(III) описывается уравнением $c_{\text{Au(III)}} = c_{\text{Au(III),0}} e^{-kt}$. В таблице приведены наблюдаемые константы скорости k при некоторых начальных концентрациях реагентов.

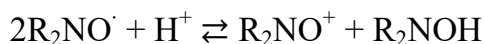
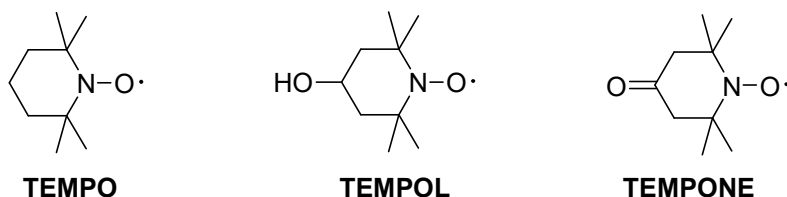
$c(\text{HAuCl}_4)_0$, ммоль/л	$c(\text{HCOOH})_0$, ммоль/л	k , с^{-1}
0.0075	7.5	0.393
0.015	2.5	0.093
0.015	5	0.243
0.015	7.5	0.393
0.015	10	0.543
0.015	12.5	0.693
0.015	15	0.843

5. а) Запишите уравнение, описывающее зависимость k от начальной концентрации муравьиной кислоты; б) Определите порядок реакции HAuCl_4 с HCOOH по HCOOH .

6. Изобразите постадийную схему образования Au из HAuCl_4 при взаимодействии с HCOOH . Учтите, что наночастицы $\text{Au}(0)$ в системе обнаруживаются гораздо позже, чем фиксируется убыль концентрации HAuCl_4 , а добавление NaCl замедляет образование наночастиц золота, но не влияет на скорость расходования Au(III) .

Задача 3

Нитроксильные радикалы – это стабильные радикалы, широко используемые в спектроскопии электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в качестве меток и зондов. Однако в кислых водных растворах они обратимо диспропорционируют посредством переноса одного электрона с образованием нерадикальных форм: катиона оксоаммонийной соли и производного гидроксиламина. Эти формы не детектируются методом ЭПР.



Раствор, содержащий $1 \cdot 10^{-3}$ М TEMPONE, подкислили соляной кислотой до pH 3.0 и герметизировали. При достижении равновесия согласно данным ЭПР количество радикала уменьшилось в 22.5 раза.

1. Рассчитайте константу равновесия.

При высоких значениях pH преобладает равновесие



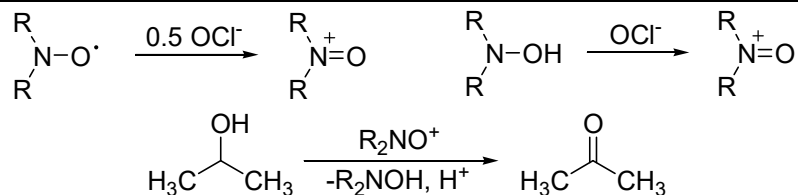
2. а) Рассчитайте константу этого равновесия; $\text{p}K_a(\text{R}_2\text{NOH}) = 8.0$; б) Какую долю от начальной концентрации составит равновесная концентрация радикала при высоких значениях pH?

3. а) Стандартный электродный потенциал пары $\text{R}_2\text{NO}^+/\text{R}_2\text{NO}\cdot$ при 25°C равен 0.946 В. Рассчитайте стандартный электродный потенциал пары $\text{R}_2\text{NO}\cdot / \text{H}^+/\text{R}_2\text{NOH}$; б) Чему равен равновесный потенциал пары $\text{R}_2\text{NO}\cdot / \text{H}^+/\text{R}_2\text{NOH}$ в условиях пункта 1?

Производные гидроксиламина в кислой среде могут *медленно* окисляться кислородом воздуха до оксоаммонийных солей. 10 мл 0.025 М раствора TEMPOL-H выдерживали при pH 1.46 в течение двух суток, после чего нейтрализовали (до pH 8, изменением объёма пренебрегите). Из этого раствора отобрали пробу объёмом 7 мкл и обнаружили методом ЭПР присутствие нитроксильного радикала в количестве $1.69 \cdot 10^{16}$.

4. Рассчитайте среднюю скорость окисления TEMPOL-H кислородом воздуха.

Нитроксильные радикалы используются для окисления первичных и вторичных спиртов до альдегидов и кетонов соответственно:



5. Имеется 0.1 моль спирта, 3.725 г NaClO и 1.56 г TEMPO. Какое количество спирта будет окислено в этой системе?
6. Иногда для ускорения окисления добавляют каталитическое количество NaBr. Предложите механизм, объясняющий его каталитическое действие.
7. Окисление бензилового спирта проводили с радикалом TEMPO, но после окончания реакции и регенерации нитроксильного радикала исходный TEMPO не был обнаружен. Предложите структуру нового радикала.

Дополнительные сведения: Уравнение Нернста: $E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$.

Связь свободной энергии Гиббса с ЭДС реакции: $\Delta_r G = -nFE$, $F = 96500$ Кл/моль

Раздел V. Органическая химия

Задача 1

В органической химии сложилась традиция называть значимые реакции и реагенты именами их первооткрывателей. Эта традиция и сейчас сохраняется. В 1970-80-х годах независимо друг от друга Дитемаром Сейфертом и Джоном Гилбертом была открыта реакция гомологизации карбонильных соединений (Схема 1). А в конце 1980-х годов японскими химиками Коихиро Ошимой и Киитиро Утимото была открыта реакция образования производных тетрагидрофурана из аллиловых спиртов и виниловых эфиров, катализируемая солями палладия (Схема 2). В наше время реакции стали именными и в 2000-х годах группой Джеймса Моркена эти реакции были использованы в синтезе природного соединения *(-)-Dihydroxanthatin* (Схема 3).

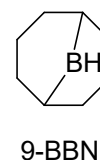
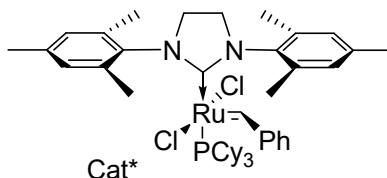
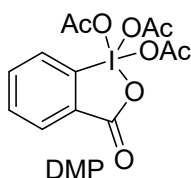
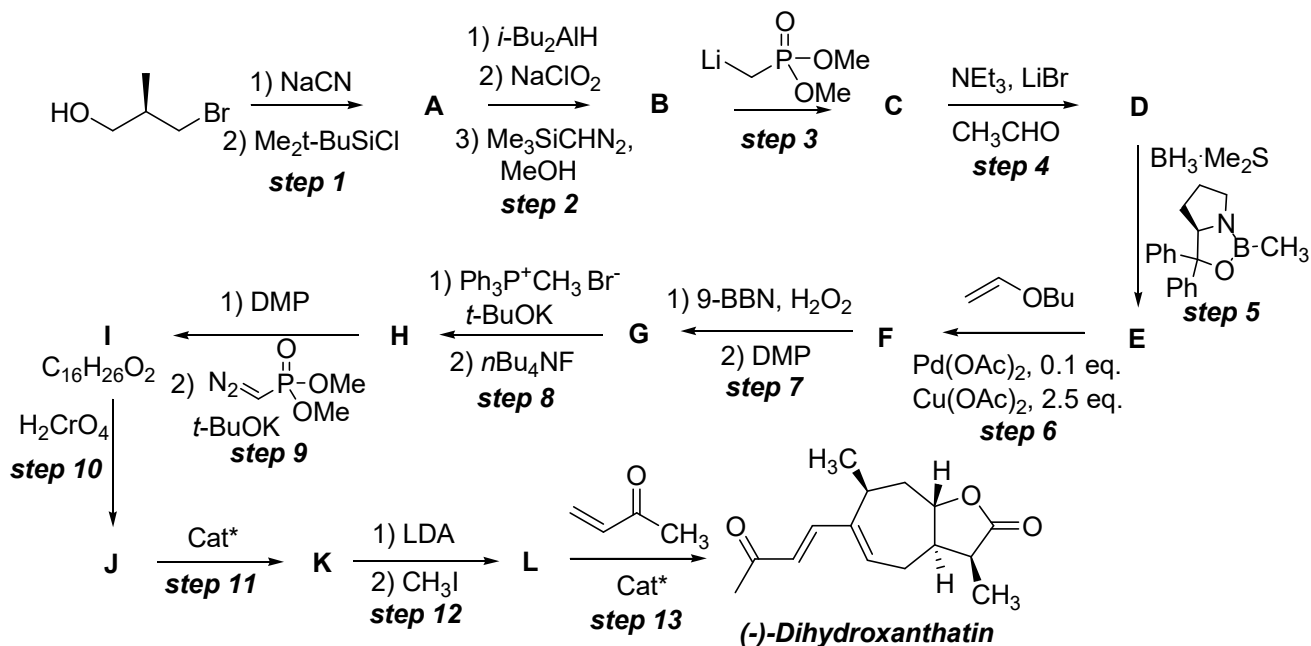
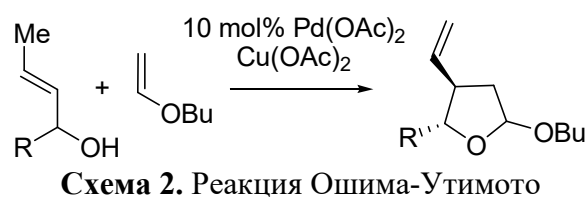
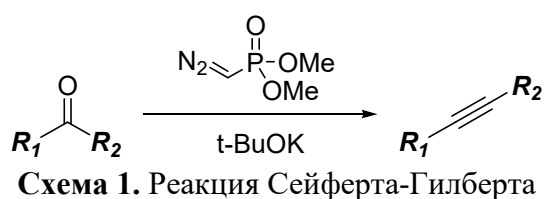
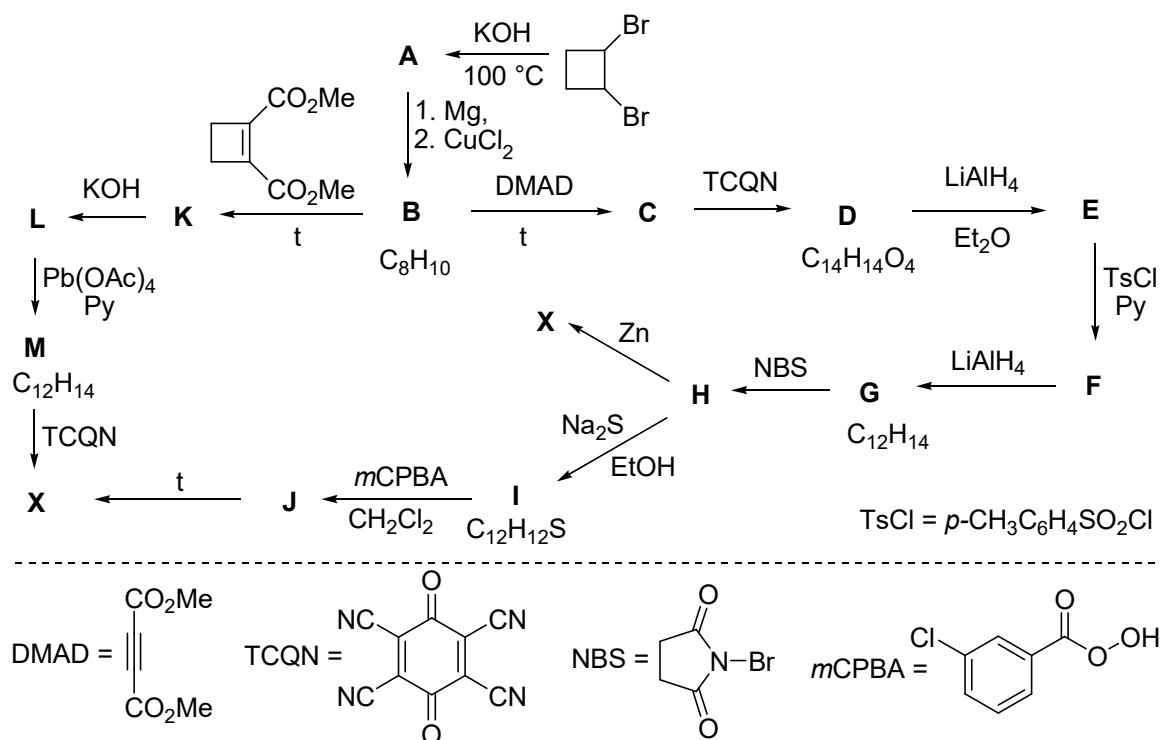


Схема 3. Тотальный синтез *(-)-Dihydroxanthatin*

1. Приведите структуру соединений А – L с учетом стереохимии, если:
 - реакция Ошима-Утимото приводит к образованию тетрагидрофуранового цикла, который не затрагивается на протяжении всех остальных реакций;
 - D – более термодинамически стабильный стереоизомер.

Задача 2

В 1930 году Миллс и Никсон, пытаясь объяснить химическое поведение конденсированных ароматических систем, высказали гипотезу, что энергия напряжения в этих системах способна привести к локализации связей в них. Этот эффект был назван в их честь, а химики-синтетики вместе с коллегами теоретиками впоследствии приложили огромные усилия к прояснению его реальности. В рамках этих исследований было синтезировано много крайне интересных модельных соединений. Так было получено вещество **X** ($C_{12}H_{12}$). Ниже приведена схема возможных путей синтеза **X** исходя из одного и того же исходного вещества **A**, которое в свою очередь получается в одну стадию из 1,2-дибромциклобутана:



Вещество **X** имеет один сигнал в ^1H ЯМР спектре и 2 сигнала в ^{13}C ЯМР спектре. Также **X** имеет ось симметрии 3-го порядка. Вещество **C** в ^{13}C ЯМР спектре не содержит сигналов характерных для *sp*-гибридизированных атомов углерода. Реакции **B** → **C** и **B** → **K** являются реакциями одного типа.

1. Расшифруйте все неизвестные вещества **A** – **M** и **X**.

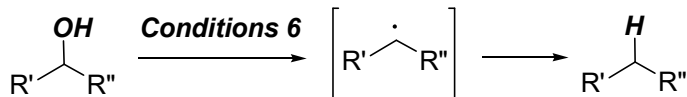
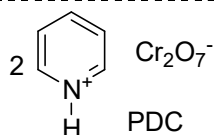
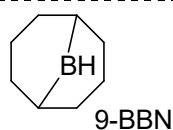
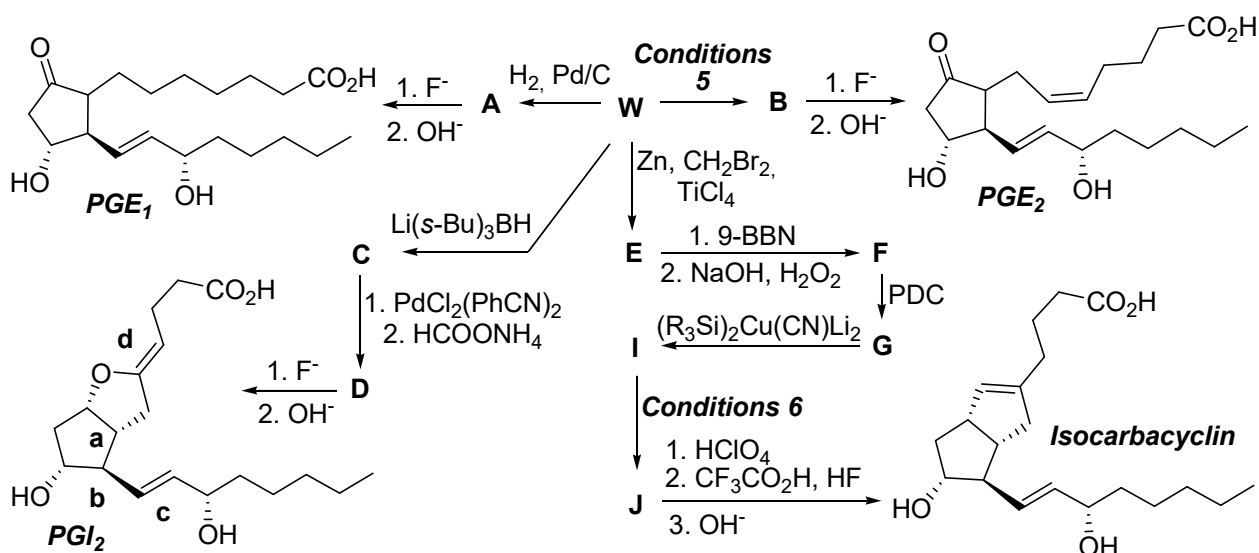
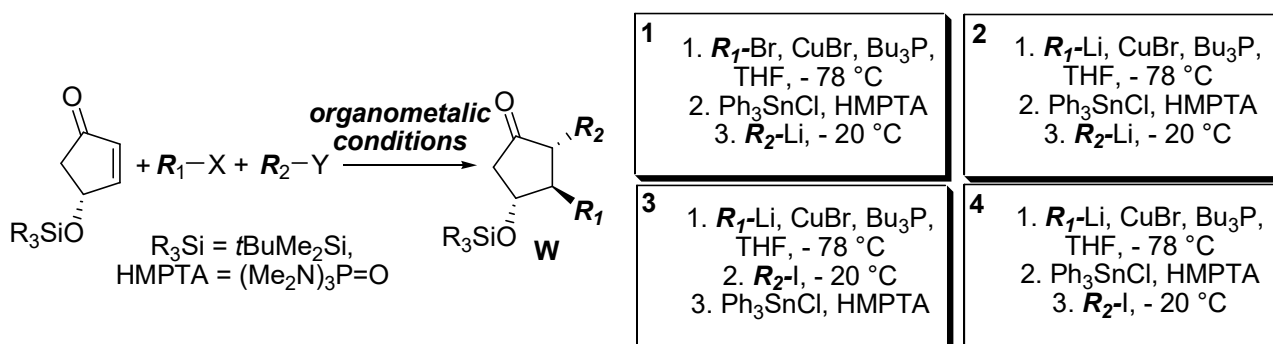
Ожидалось, что углеводород **X**, может быть получен в одну стадию из изомерного циклического углеводорода **Y**, не имеющему *sp*²-гибридизированных атомов углерода, но единственным продуктом реакции стал углеводород **Z**, изомер **X**. **Z** имеет только *sp*²-гибридизированные атомы углерода и один сигнал в ПМР спектре.

2. Приведите формулы углеводородов **Y** и **Z**.

3. Соединение **X** имеет четыре типа углерод-углеродных связи с длинами 1.384, 1.401, 1.517 и 1.569 Å; соединение **Y** имеет три типа углерод-углеродных связи с длинами 1.213, 1.467 и 1.539 Å в то время как **Z** только два с длинами 1.332 и 1.495 Å. Соотнесите длины с конкретными связями в соединениях.

Задача 3

Органический синтез играет ключевую роль в развитии междисциплинарной научной деятельности, такой как биохимия, фармакология и медицина. В этом контексте синтез простагландинов является одним из триумфов синтетической органической химии. В 1980-х годах группой будущего Нобелевского лауреата Редзи Ноёри был предложен «трехкомпонентный» синтез серии простагландинов и их синтетических аналогов из общего интермедиата **W**, который был синтезирован по указанной ниже схеме с использованием одной из последовательностей добавления реагентов.



1. Из предложенных на схеме вариантов условий **1-4** выберите правильный, и приведите (используя обозначения R_1 и R_2) образующиеся интермедиаты после первого и второго добавления реагентов.

2. Расшифруйте **W**, а также $R_1\text{-X}$ и $R_2\text{-Y}$, которые были использованы для его синтеза. Приведите структуры соединений **A** и **B**. Укажите условие(я) превращения **W** в **B** (**Conditions 5** на схеме). Учтите, что соединение **W** является метиловым эфиром и имеет одинаковые защитные группы на спиртовых атомах кислорода.

3. Расшифруйте соединения **C – J**. Учтите, что в условиях превращения **I** → **J** происходит формальное восстановление спиртовой группы через радикальный интермедиат. Также учтите, что соединение **J** – бициклическое, содержащее фрагмент аллилсилана.