

# 52 Международная олимпиада школьников по химии



**52<sup>nd</sup> IChO 2020**  
International Chemistry Olympiad

Istanbul, Turkey

**CHEMISTRY FOR A BETTER TOMORROW**

## Отборочная олимпиада

**Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова**

**29 июня 2020 г.**

## Общие указания

- Данный комплект заданий теоретического тура содержит 8 задач и занимает 32 страницы.
- Максимально возможная сумма баллов – 80.
- Олимпиада проводится дистанционно с использованием системы прокторинга.
- На выполнение заданий вам отводится **5 часов**.
- Начинайте работу после команды «Старт» («**Start**»). Задание появится на сервере в Вашем Личном кабинете ровно в 10:00 мск. При желании Вы можете распечатать задание, оставаясь в поле зрения проктора, но на это Вы потратите время, отведенное на выполнение заданий.
- Везде, где это требуется, подкрепляйте Ваши ответы расчетами.
- На рабочем месте могут присутствовать только листы, на которых Вы выполняете задание, ручки, линейка, калькулятор, вода, шоколадка. Запрещены любые электронные устройства, кроме тех, что обеспечивают связь с проктором.
- **Подпишите все страницы, которые Вы предъявляете к проверке, словом «Чистовик». Пронумеруйте все страницы чистовика. Начинайте решение каждой задачи с новой страницы. Помните, что черновики оцениваться не будут.**
- Вы должны немедленно прекратить работать после того, как прозвучит команда «Стоп». Если Вы не прекратите писать в течение ½ минуты, Ваш результат за все олимпиаду будет аннулирован.
- После того, как прозвучит команда «Стоп», только получив указание проктора, начните фотографировать или сканировать все страницы чистовика. После этого соберите все фотографии или скан-копии в единый файл с наименованием, содержащим Вашу фамилию и инициалы, и загрузите файл на сервер. Не покидайте конференцию, пока проктор не скажет Вам, что файл успешно загружен и читаем.
- Часть заданий дана с листами ответа, часть – без них. Вы можете использовать листы ответов (нам будет удобнее проверять) или писать свои ответы на отдельных листах, что допустимо.
- Формулы и константы, необходимые для решения задач, приведены на следующей странице.

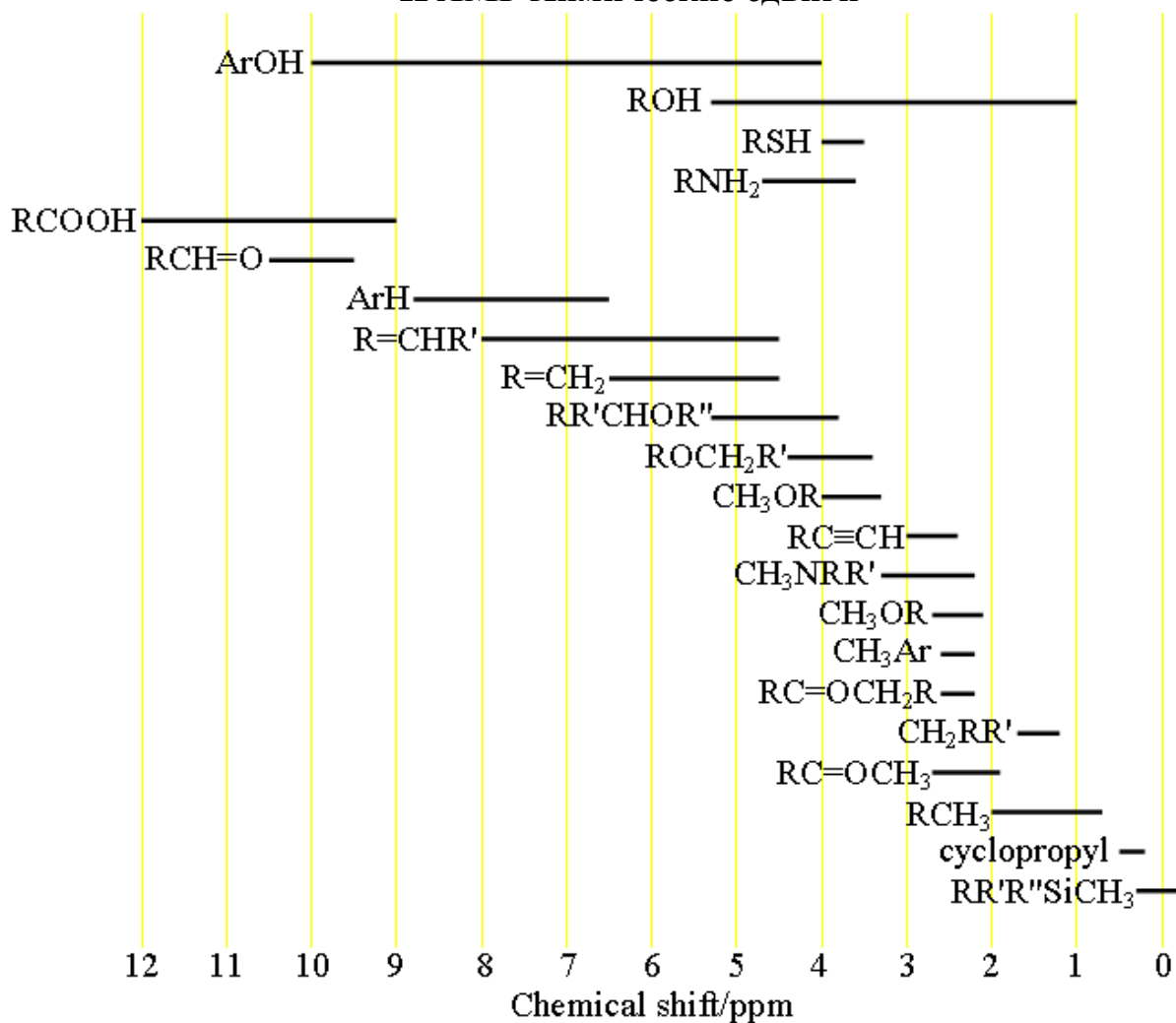
Желаем Вам удачи!

## Физические константы, формулы и уравнения

Постоянная Авогадро	$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8.314 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}$
Скорость света	$c = 2.998 \times 10^8 \text{ м}\cdot\text{с}^{-1}$
Постоянная Планка	$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Дж}\cdot\text{с}$
Константа Больцмана	$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}$
Постоянная Фарадея	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ Кл}\cdot\text{моль}^{-1}$
Стандартное давление	$p^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$
Ноль по шкале Цельсия	273.15 К
Масса электрона	$m_e = 9.109 \times 10^{-31} \text{ кг}$
Атомная единица массы	1 а.е.м. = $1.6605 \times 10^{-27} \text{ кг}$
Ангстрем	1 Å = $10^{-10} \text{ м}$
Электронвольт	1 эВ = $1.602 \times 10^{-19} \text{ Дж}$
Дальтон	1 Да = 1 г/моль
Обратный сантиметр	$1 \text{ см}^{-1} = 12.0 \text{ Дж}\cdot\text{моль}^{-1}$
Первый закон термодинамики	$\Delta U = q + W$
Энтальпия	$H = U + pV$
Формула Больцмана	$S = R \ln W$
Энергия Гиббса	$G = H - TS$
	$\Delta G^\circ = -RT \ln K = -zFE_{\text{ячейки}}^\circ$
Изменение энтропии	$\Delta S = \frac{Q_{\text{обр}}}{T}$
Теплота нагревания	$Q = nC_m \Delta T$
Изменение энтропии при нагревании	$\Delta S = nC_m \ln \left( \frac{T_2}{T_1} \right)$
Зависимость давления пара от температуры	$\ln p = -\frac{\Delta H_{\text{фн}}}{RT} + \text{const}$
Уравнение Гендерсона-Хассельбальха:	$\text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$
Уравнение Нернста:	$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$

Энергия фотона:	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Закон Ламберта-Бера	$A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon lc$
Энергия частицы в ящике	$E_n = \frac{h^2 n^2}{8ml^2}$
Частота колебания	$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$
Приведенная масса $\mu$ молекулы AX	$\mu = \frac{m_A m_X}{m_A + m_X}$
Энергия одномерного гармонического осциллятора	$E_n = h\nu \left( n + \frac{1}{2} \right)$
Колебательная энергия молекулы	$E = \sum_i E_{n_i} = \sum_i h\nu_i \left( n_i + \frac{1}{2} \right)$
Уравнение Аррениуса:	$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$
Константа скорости ТАК для реакции в растворе	$k = \frac{k_B T}{h} e^{-\frac{\Delta F^\ddagger}{k_B T}}$
Уравнение Михаэлиса-Ментен	$r = \frac{r_{\max} [S]}{K_M + [S]}$

## <sup>1</sup>H ЯМР Химические сдвиги



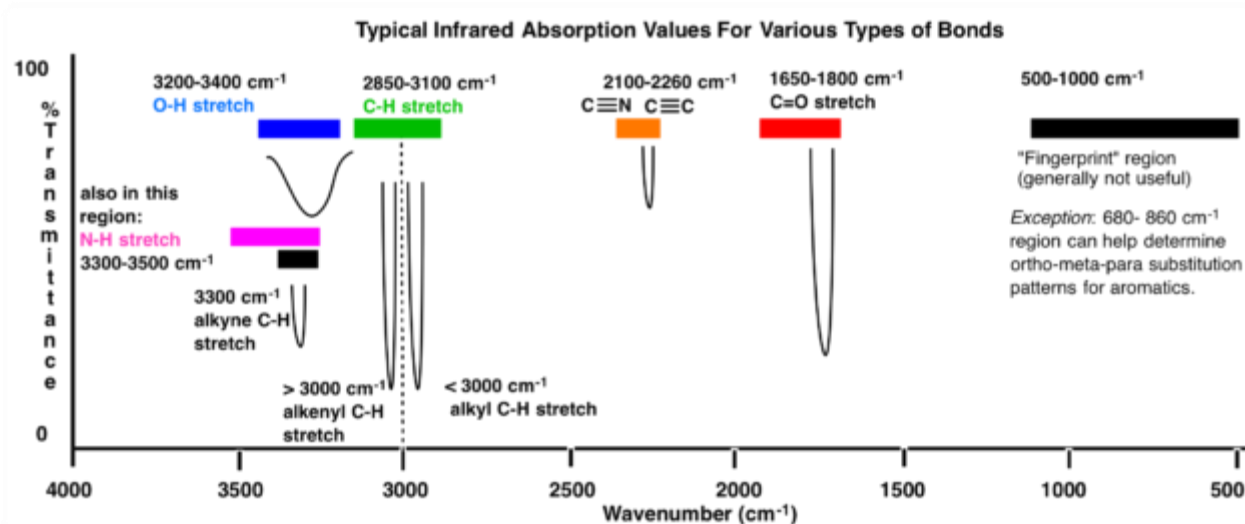
## Константы спин-спинового взаимодействия

Structural Type	J (Hz)	Structural Type	J (Hz)
	0 (unless in a rigid ideal orientation)		12 to 18
	6 to 8		7 to 12
	5 to 7		0.5 to 3
	2 to 12 (depends on dihedral angle and the nature of X and Y)		3 to 11 (depends on dihedral angle)
	0.5 to 3		2 to 3
	12 to 15 (must be diastereotopic)		o 6 to 9 m 1 to 3 p 0 to 1

# Инфракрасные спектры

## IR Absorptions of Common Functional Groups

Functional Group	Absorption Location ( $\text{cm}^{-1}$ )	Absorption Intensity
Alkane (C–H)	2,850–2,975	Medium to strong
Alcohol (O–H)	3,400–3,700	Strong, broad
Alkene (C=C)	1,640–1,680	Weak to medium
(C=C–H)	3,020–3,100	Medium
Alkyne (C≡C)	2,100–2,250	Medium
(C≡C–H)	3,300	Strong
Nitrile (C≡N)	2,200–2,250	Medium
Aromatics	1,650–2,000	Weak
Amines (N–H)	3,300–3,350	Medium
Carbonyls (C=O)		Strong
Aldehyde (CHO)	1,720–1,740	
Ketone (RCOR)	1,715	
Ester (RCOOR)	1,735–1,750	
Acid (RCOOH)	1,700–1,725	



3600 – 2700 $\text{cm}^{-1}$	X–H (одинарные связи с водородом)
2700 – 1900 $\text{cm}^{-1}$	X≡X (тройные связи)
1900 – 1500 $\text{cm}^{-1}$	X=X (двойные связи)
1500 – 500 $\text{cm}^{-1}$	X–X (одинарные связи)

# Периодическая таблица

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

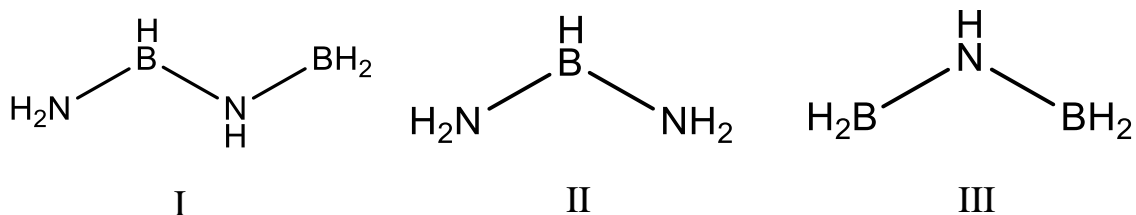
57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -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

### Задача 1. Спектроскопия аминоборанов (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Сумма
Очки	3	1.5	8	3	3	5	1.5	5	<b>30</b>
Оценка									

Азот и бор известны тем, что могут образовывать донорно-акцепторную связь. Благодаря этому существует множество соединений азота, бора и водорода, аналогичных органическим. В частности, возможно образование сопряженных аминоборанов.

1. Изобразите углеродные аналоги следующих аминоборанов ( $\pi$ -связи и заряды не показаны):



I	II	III
---	----	-----

К электронам, находящимся на  $\pi$ -орбиталях молекул I, II и III, можно применить модель частицы в одномерном ящике с бесконечными потенциальными стенками.

2. Сколько электронов находится в ящике для каждой из молекул?

I	II	III
---	----	-----

3. Известно, что энергия перехода из основного в первое возбужденное состояние составляет 9.236 эВ для молекулы II и 6.730 эВ для молекулы III. Оцените размеры ящиков для этих молекул. Ответ приведите в Å.



$$L(\text{II}) = \quad \text{\AA}$$

$$L(\text{III}) = \quad \text{\AA}$$

Длину ящика можно оценить, как линейную функцию от числа атомов азота и бора:

$$L = l(\text{B}) \cdot n(\text{B}) + l(\text{N}) \cdot n(\text{N}).$$

4. Определите параметры  $l(\text{B})$  и  $l(\text{N})$ . Ответ приведите в  $\text{\AA}$ .

$$l(\text{B}) = \quad \text{\AA}$$

$$l(\text{N}) = \quad \text{\AA}$$

5. Дайте объяснение полученным значениям  $l(\text{B})$  и  $l(\text{N})$ .

6. Оцените энергию перехода в первое возбужденное состояние для молекулы I. Ответ приведите в эВ.

$$\Delta E = \quad \text{эВ}$$

Частоты колебаний (в  $\text{см}^{-1}$ ) молекулы  $\text{NB}=\text{NH}$  приведены в таблице.

3711	2775	1786
677	677	461
461		

7. Какие из приведенных частот соответствуют валентным колебаниям связей в молекуле? Соотнесите связи и соответствующие частоты.

$\nu(\text{B-H}) =$	$\text{см}^{-1}$
$\nu(\text{N-H}) =$	$\text{см}^{-1}$
$\nu(\text{B-N}) =$	$\text{см}^{-1}$

Энергией нулевых колебаний (ZPVE) называют энергию состояния, в котором все колебания не возбуждены (все  $n_i = 0$ ).

8. Частоты каких валентных колебаний значительно изменятся при замещении водородов на дейтерий? Оцените изменение энергии нулевых колебаний (в кДж/моль) при изотопном замещении.

$\text{ZPVE(D)} - \text{ZPVE(H)} =$	кДж/моль
-------------------------------------	----------

В задаче используйте следующие атомные массы:

$$m(^1\text{H}) = 1.008 \text{ а.е.м.};$$

$$m(^2\text{H}) = 2.014 \text{ а.е.м.};$$

$$m(^{11}\text{B}) = 11.009 \text{ а.е.м.};$$

$$m(^{14}\text{N}) = 14.003 \text{ а.е.м.}$$

## Задача 2. Кинетический изотопный эффект (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	Сумма
Очки	1	1	1	1	2	1	2	1	10
Оценка									

**Часть 1.** Взятый в избытке дейтерозамещенный метан,  $\text{CHD}_3$ , хлорировали на свету при  $42^\circ\text{C}$ . Состав смеси продуктов изучили масс-спектрометрически:

$m/z$	Интенсивность пика (у.е.)
52	1.55
53	1.81
54	4.64
55	5.43

1. По этим данным рассчитайте величину изотопного эффекта  $r_{\text{H}}/r_{\text{D}}$ , если пиков с большим отношением  $m/z$  не обнаружено. Примите, что углерод представлен только изотопом  $^{12}\text{C}$ .
2. Время полупревращения в условиях эксперимента составило 25 с. Рассчитайте время полупревращения при хлорировании  $\text{CD}_4$  в тех же условиях.
3. Рассчитайте разницу энергий Гельмгольца активации (в  $\text{см}^{-1}$ ) при отрыве протия и дейтерия,  $\Delta F_{\text{H}}^\ddagger - \Delta F_{\text{D}}^\ddagger$ .
4. При какой температуре нужно проводить хлорирование, чтобы в смеси продуктов было одинаковое количество монохлорметанов? Примите, что  $\Delta S^\ddagger$  не зависит от температуры.

**Часть 2.** Известно, что в реакциях, катализируемых ферментами, величина изотопного эффекта при замене в субстрате H на D часто достигает аномально высоких значений – несколько десятков и выше. При этом возникает специфический тип ингибирования – ингибирование изотопомером. Рассмотрим данное явление на примере реакции окисления линолевой кислоты ( $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ ) кислородом воздуха, катализируемой ферментом липоксигеназой ( $M = 99$  кДа). Учтите, что для данного фермента не наблюдается субстратное ингибирование, а система находится в насыщении по кислороду.

В ячейке были смешаны 1.8 мл раствора липоксигеназы (0.05 г/л) и разные объёмы раствора субстрата (42 мг/л). Общий объём смеси доводился водным буферным раствором до 15 мл. Экспериментальные данные приведены в таблице.

$V(\text{субстрат}), \text{мл}$	$r_0, \text{нмоль/с}$
1.0	54
1.5	75
2.8	98
4.5	120

5. Рассчитайте  $K_M$  (в мкМ) и  $r_{\text{max}}$  (в мкМ/с).

Подобный эксперимент в тех же условиях был проведен с эквимольной смесью дейтерированного и недейтерированного субстрата (общая концентрация линолеата 40 мкМ). Начальная скорость реакции составила 210 мкМ/мин.

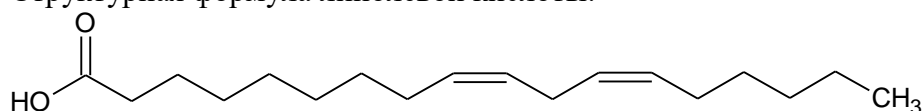
6. Рассчитайте константу ингибирования  $K_I$  и укажите тип ингибирования.

7. По полученным данным, с учётом различий в превращении дейтерированного и недейтерированного субстрата, рассчитайте константы скорости ( $k_1, k_{-1}, k_2$ ) в двухстадийной схеме Михаэлиса-Ментен и укажите их размерности.

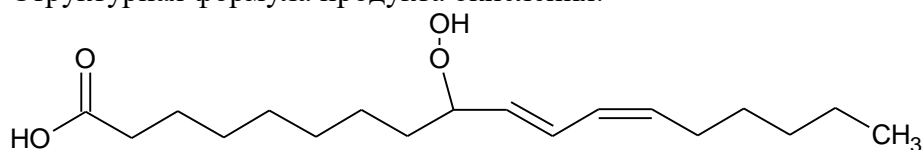
8. Предложите структуру монодейтерированной линолевой кислоты, которая бы соответствовала наблюдаемому высокому КИЭ.

### Справочная информация:

Структурная формула линолевой кислоты:



Структурная формула продукта окисления:

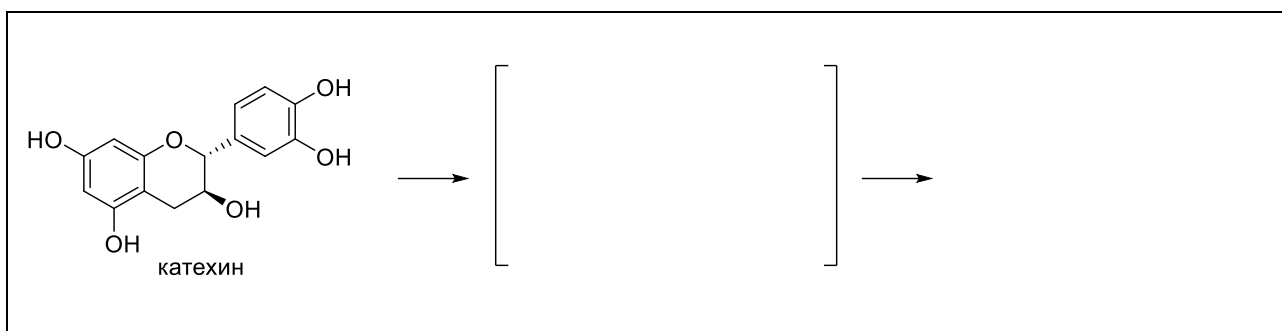


### Задача 3. Чайные посиделки (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Сумма
Очки	2	2	2	4	1	2	3	1	2	2	4	25
Оценка												

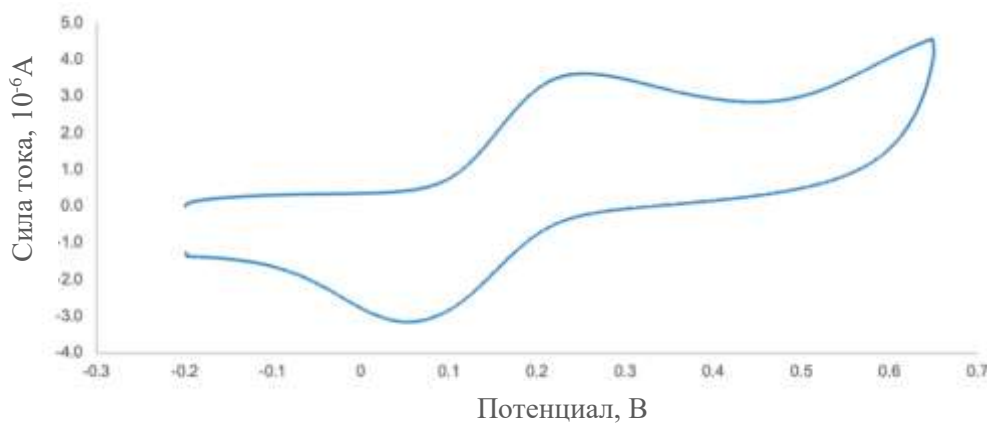
Чай является популярным напитком уже много лет. Его полезные свойства связывают с наличием антиоксидантов – фенольных соединений, называемых флавоноидами. Большинство флавоноидов в чае относится к ряду катехинов, которые окисляются в хиноны через образование семихинон-радикала.

1. Напишите механизм окисления катехина в хинон.



Циклическая вольтамперометрия – удобный метод анализа веществ, которые могут подвергаться окислительно-восстановительным превращениям, в частности, катехина. Для записи вольтамперограмм используется линейное изменение потенциала, вызывающее появление тока в системе при протекании реакции.

2. Для представленной на рисунке циклической вольтамперограммы (в качестве электрода сравнения был использован насыщенный хлорсеребряный электрод) стандартного раствора катехина в фосфатном буфере (рН 7) обозначьте потенциалы катодного ( $E_k$ ) и анодного ( $E_a$ ) пиков, а также покажите, как из графика найти значения катодного ( $I_k$ ) и анодного ( $I_a$ ) токов.



3. Рассчитайте значения  $E_k$  и анодного  $E_a$  относительно стандартного водородного электрода, если потенциал насыщенного ХСЭ составляет +0.222 В. Сколько по времени ( $t$ ) длился эксперимент, если скорость развёртки потенциала составляла 0.1 В/с?

Расчёты:		
$E_k$ (отн. СВЭ) =	$E_a$ (отн. СВЭ) =	$t$ =

4. Как потенциалы катодного и анодного пиков для катехина зависят от pH среды? Приведите соответствующие выражения к линейному виду.

Расчёты:	
$E_k$ =	$E_a$ =

Электрохимический процесс является обратимым, если  $\Delta E_p = E_a - E_k$  равно  $0.059/n$  В ( $n$  – число электронов), а  $I_a/I_k = 1$ . Если не выполняется первое условие, но  $I_a/I_k \approx 1$ , то процесс называют квазиобратимым.

5. Окисление катехина в хинон является (отметьте правильный ответ):

- обратимым     
  квазиобратимым     
  необратимым

Циклическая вольтамперометрия может быть использована и для количественного анализа, что основано на линейной зависимости катодного или анодного тока от концентрации. Для построения калибровочной кривой были измерены значения анодного тока ( $I_a$ ) для ряда стандартных растворов, представленные в таблице.

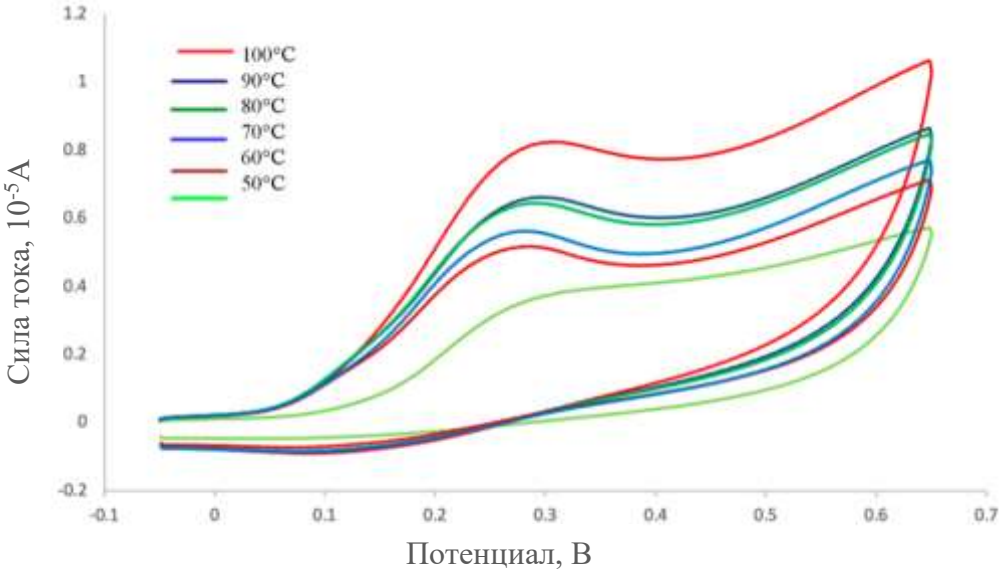
$c$ , мМ	0.05	0.15	0.25	0.50
$I_a$ , мкА	1.20	2.06	3.94	7.15

6. Запишите выражение для калибровочной прямой.

Расчёты:

Выражение для калибровочной прямой:

Стоит ожидать, что такие сложные растворы, как чай, содержат очень много редокс-активных веществ, однако считается, что только флавоноиды способны обеспечивать появление тока при потенциалах ниже 400 мВ. Образцы чая *Earl Gray* были приготовлены путём замачивания чайного пакетика в 200 мл деионизованной воды при разных температурах, после чего по 1 мл полученных растворов разбавили до объёма 50 мл с помощью фосфатного буфера (рН 7). Вольтамперограммы образцов представлены на рисунке.



7. Оцените массу катехина (мг), который переходит из чайного пакетика в раствор, для каждого образца.

Расчёты:

Массы катехина:					
50°C	60°C	70°C	80°C	90°C	100°C
$m =$	$m =$	$m =$	$m =$	$m =$	$m =$

Интересной особенностью при заваривании чая является то, что концентрация катехина в растворе возрастает с увеличением температуры не за счёт улучшения экстракции, а за счёт термической эпитермизации эпикатехина, также переходящего в раствор при заваривании, в катехин.

8. Напишите структурную формулу эпикатехина, если эпитермизация происходит при 3-ем положении гетероциклического кольца.

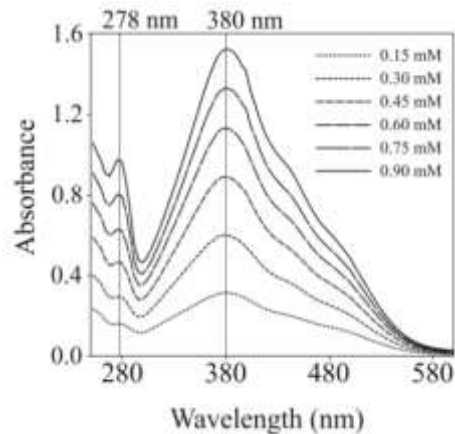
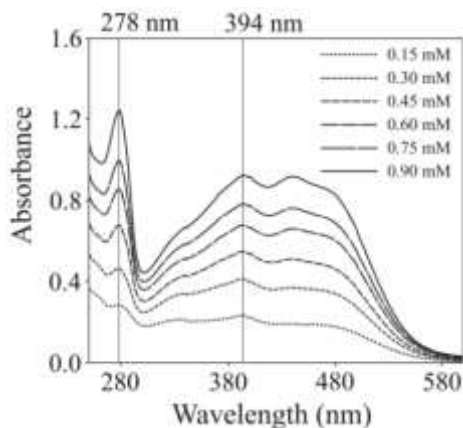


9. Объясните, почему с помощью метода циклической вольтамперометрии удалось различить катехин и его эпитерм. Можно ли теоретически определить содержание каждого из них в одном растворе с помощью данного метода анализа?

Ваш ответ:

Использование спектрофотометрии для количественного анализа катехина и эпикатехина в сложных смесях затруднено в связи с перекрыванием их сигналов со многими другими органическими веществами (оба вещества имеют максимум поглощения при  $\lambda = 278$  нм и практически одинаковый коэффициент экстинкции). В то же время, катехин и эпикатехин можно селективно окислить и таким образом отличить от остальных веществ с помощью фермента тирозиназы, окисляющей *o*-дифенолы в *o*-хиноны. При этом спектры поглощения после окисления индивидуальных веществ выглядят следующим образом (слева – продукт окисления катехина, справа – эпикатехина):





10. Предложите, на какой длине волны можно проводить измерения, чтобы оптическая плотность линейно зависела от общей концентрации катехина и эпикатехина в смеси. Как называется данная длина волны?

Ваш ответ:

Рассмотрим равновесие эимеризации *эпикатехин*  $\rightleftharpoons$  *катехин*, описываемое константой равновесия  $K$ . Если в растворе установилось равновесие, то оптическая плотность зависит линейно от общей концентрации эпикатехина и катехина при любых длинах волн.

11. Оптическая плотность равновесной смеси эпикатехина и катехина с общей концентрацией  $c_0$  составила  $A$ . Измерения проводили на некоторой длине волны  $\lambda$ , при которой молярные коэффициенты экстинкции катехина и эпикатехина составляют  $\epsilon_1$  и  $\epsilon_2$ , соответственно. Длина оптического пути  $l$ . Выведите выражение для нахождения константы равновесия  $K$ .

Расчёты:

$K =$

#### Задача 4. Шпинели (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	Сумма
Очки	1.5	1.2	0.8	2	1	3.5	<b>10</b>
Оценка							

При нагревании индивидуальных карбонатов элементов X и Y (эти вещества также известны и как природные ископаемые элементов X и Y), а также при нагревании смеси этих карбонатов, взятых в мольном соотношении 1 : 2 и 2 : 1, образуются оксиды со структурой шпинели – **A**, **B**, **C** и **D**. Известно, что два оксида, содержащих только атомы элемента X (**A**) или Y (**B**), являются нормальной и обращенной шпинелями, соответственно.

1. Расшифруйте формулы исходных карбонатов, а также шпинелей **A** и **B**, если известно, что число неспаренных электронов в расчете на одну формульную единицу различается на 1. Определите, что это за соединения. Ответ обоснуйте.

Карбонат элемента X =

Карбонат элемента Y =

Шпинель A =

Шпинель B =

Обоснование

#### Биметаллические шпинели

2. Для соотношения исходных реагентов 1 : 2 (**C**) возможно образование как нормальной шпинели, обращенной шпинели, так и любых промежуточных случаев по совместному замещению позиций. Объясните это явление с точки зрения ТКП и данных по энергии стабилизации октаэдрического окружения.

Шпинель C норм =

Шпинель C промеж =

Шпинель C обрац =

ТКП окт

ТКП тетр

ЭСОО =

3. В случае мольного соотношения исходных реагентов 2 : 1 (**D**) возможно также образование всех случаев заполнения пустот от нормальной до обращенной шпинели, причем зарядовое состояние катионов будет определяться занимаемыми позициями в структуре. Предложите варианты возможных распределений катионов по позициям и их зарядовые состояния.

Шпинель **D** =

Варианты заполнения пустот и зарядового состояния:

Шпинель **A** кристаллизуется в тетрагональной сингонии ( $a=b \neq c$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ), в отличие от **B**, **C** и **D**, которые кристаллизуются в кубической сингонии и имеют практически совпадающие параметры элементарной ячейки.

4. Объясните различия в структурах, используя представления ТКП; почему происходит данное тетрагональное искажение?

ТКП окт шпинель **A**

ТКП тетр шпинель **A**

ТКП окт шпинель В

ТКП тетр шпинель В

Причина тетрагонального искажения:

5. Сравните объемы газообразного продукта реакции взаимодействия эквимольных количеств шпинелей **A** и **D** с концентрированной соляной кислотой при нагревании. Объясните, для чего необходимо нагревание при протекании данной реакции? Какие продукты реакции могут быть получены в отсутствие нагревания? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Уравнения реакций при нагревании

Уравнения реакций без нагревания

6. Растворение **C** в концентрированной серной кислоте и последующее добавление к раствору необходимого количества карбоната бария и избытка оксалата калия приводит к образованию в растворе пяти различающихся по строению и/или составу комплексных анионов. При охлаждении раствора образуется хорошо закристаллизованный осадок, являющийся смесью. Приведите их структурные формулы и названия.

Уравнения реакций

Структуры и названия комплексов

### Задача 5. Химическая термодинамика (10 баллов)

Вопрос	I.1	I.2	I.3	I.4	I.5	II.1	II.2	Всего
Очки	4	3	1	3	2	2	5	20
Оценка								

#### I. Равновесия в космосе

В равновесиях, устанавливающихся при низких температурах, важную роль играет термодинамический изотопный эффект, вызванный различными положениями колебательных уровней в изотопно-замещенных молекулах. Наиболее ярко он проявляется в реакциях изотопного обмена протий/дейтерий, например:



1. Оцените изменение энтальпии, изменение энтропии и константу равновесия данной реакции при 20 К. Частота нулевых колебаний в молекуле  $\text{H}_2$   $\omega = 4342 \text{ см}^{-1}$ . Влиянием ядерных спинов водорода пренебрегите.

2. В молекулярных облаках (температура 20 К) нашей Галактики соотношение протия к дейтерию во всех формах  $n_o(\text{D})/n_o(\text{H}) = 1.5 \cdot 10^{-5}$ . Рассчитайте мольные доли  $\text{H}_2$ ,  $\text{D}_2$  и  $\text{HD}$  в межзвездном веществе.

*Если в п.1 вы не рассчитали константу равновесия, примите ее равной 0.5.*

3. Пусть небольшое молекулярное облако имеет диаметр 0.5 световых года. Оцените массу дейтерия в форме  $\text{D}_2$ , находящуюся в нем. Плотность облака примите равной 1000 молекул водорода/ $\text{см}^3$ , форму облака – сферической.

Другие реакции изотопного обмена можно использовать для оценки содержания дейтерия в удаленных галактиках. Так, изотопный обмен в циановодороде



помог оценить соотношение  $n_o(\text{D})/n_o(\text{H})$  в молекулярных облаках Большого Магелланова облака.

4. Оцените константу равновесия  $K_2$ , если температура в молекулярных облаках равна 25 К. Частоты нулевых колебаний в  $\text{HCN}$  и  $\text{DCN}$  равны: 3210 и 2630  $\text{см}^{-1}$ , 2085 и 1925  $\text{см}^{-1}$ , 727 и 569  $\text{см}^{-1}$  (дважды вырожденное). Энтропии  $\text{HCN}$  и  $\text{DCN}$  примите равными.

5. Определите отношение  $n_o(\text{D})/n_o(\text{H})$ , если температура молекулярных облаков равна 20 К, а отношение  $\text{DCN}/\text{HCN} = 20$ . Учтите, что углерода и азота в молекулярных облаках на порядки меньше, чем водорода.

## II. Фазовые равновесия

1. Известны положения трех точек на фазовой диаграмме воды: 0.01 °С и 4.59 Торр (тройная точка), 10 °С и 9.21 Торр и –10 °С и 1.94 Торр. В двух последних точках в равновесии сосуществуют две фазы. Определите энтальпию плавления льда.

2. 1 кг переохлажденной воды находится при –20 °С в адиабатически изолированном резервуаре.

а. Определите долю льда, которая будет присутствовать в равновесии после кристаллизации.

б. Рассчитайте для процесса кристаллизации изменение энтальпии системы, изменение энтропии системы, изменения энтропии окружения и энтропии вселенной. Изменением объема системы пренебрегите.

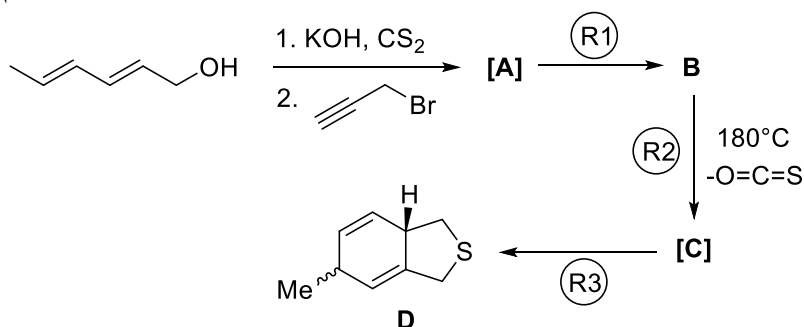
### Термодинамические данные:

$C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{тв}) = 37.9 \text{ Дж/моль/К}$ ,  $C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}) = 75.3 \text{ Дж/моль/К}$ .

### Задача 6. Перициклические реакции и спектроскопия (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	Сумма
Очки	6	5	3	1	8	23
Оценка						

Перициклические реакции играют важную роль в органической химии и часто приводят к трансформациям, осуществление которых невозможно другими методами. Тем не менее, в некоторых случаях, перициклические реакции представляют неожиданность для химиков. Так, при взаимодействии гексадиен-2,4-ола-1 с сероуглеродом в щелочной среде и последующей обработке реакционной смеси пропаргилбромидом, вместо ожидаемого продукта **A**, в ходе перициклической реакции получилось соединение **B**. Нагревание вещества **B** до 180°C приводит к образованию бициклического продукта **D**. Известно, что эта реакция протекает через две последовательных перициклических стадии с промежуточным образованием вещества **C**, причем на первой стадии происходит отщепление карбонилсульфида.



1. Приведите структурные формулы веществ **A**, **B** и **C**.

Для соединения **B** был зарегистрирован спектр  $^1\text{H}$  ЯМР, содержащий следующие сигналы:

Сигнал	Химический сдвиг, м.д.	Интегральная интенсивность	Мультиплетность и константы спин-спинового взаимодействия
1	1.70	3	дублет, 6 Гц
2	2.23	1	триплет, 3 Гц
3	3.73	2	дублет, 3 Гц
4	4.84	1	дублет дублетов, 8 Гц, 7 Гц
5	5.16	1	дублет, 10 Гц
6	5.27	1	дублет, 17 Гц
7	5.51	1	дублет дублетов, 16.5 Гц, 8 Гц
8	5.72	1	дублет квартетов, 16.5 Гц, 6 Гц
9	5.88	1	дублет дублетов дублетов, 17 Гц, 10 Гц, 7 Гц

В инфракрасном спектре вещества **B** присутствует интенсивная полоса поглощения при 1646  $\text{см}^{-1}$ .

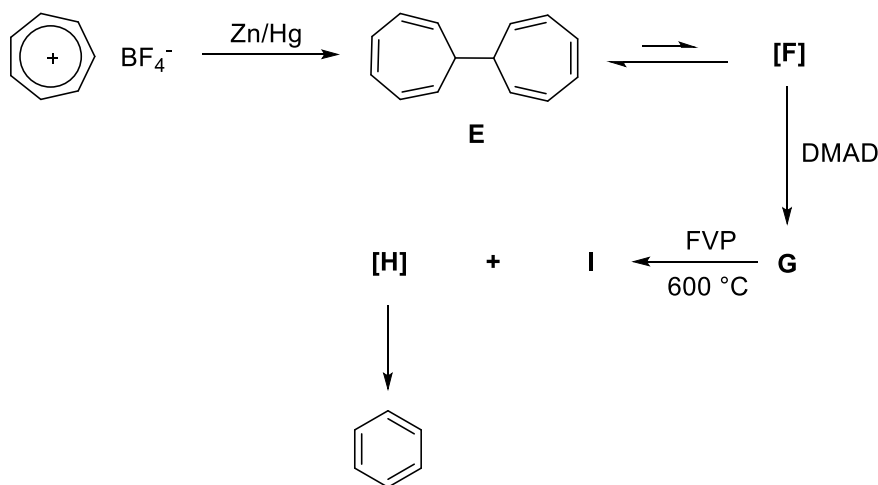
2. Изобразите в бланке ответов структуру вещества **В** с указанием атомов водорода и проведите отнесение сигналов в спектре ЯМР, подписав у соответствующих атомов водорода номера сигналов из таблицы (левая колонка).

Какому колебанию соответствует сигнал в ИК-спектре? Укажите связь (или группу атомов) и тип колебания.

3. Реакции R1, R2 и R3 являются перициклическими. Для каждой реакции укажите тип и количество участвующих электронов.

4. Перициклические реакции характеризуются высокой диастереоселективностью. Укажите относительную стереохимию метильной группы, используя клиновидную проекцию.

Дитропил **Е** может быть получен восстановлением борфторида тропилия амальгамой цинка.



Дитропил **Е** находится в равновесии со своим изомером **F**, который при нагревании с избытком диметилового эфира ацетилендикарбоновой кислоты (DMAD =  $\text{CH}_3\text{OOC-C}\equiv\text{C-COOCH}_3$ ) дает единственный аддукт **G** со следующим  $^1\text{H}$  ЯМР спектром: 6.0 (4H, триплет, 4 Гц), 4.05 (4H, уширенный синглет), 3.75 (12H, синглет), 1.2 (4H, дублет дублетов, 3 Гц, 2 Гц), 0.9 (2H, триплет, 3 Гц). Вакуумный флэш-пиролиз (FVP) вещества **G** приводит к образованию веществ **Н** и **I** в мольном соотношении 1:2. Соединение **I** стабильно и обладает следующим  $^1\text{H}$  ЯМР спектром: 7.62 (4H, мультиплет), 3.90 (6H, синглет). В ЯМР спектре вещества **Н** присутствуют сигналы 4 эквивалентных винильных протонов, однако со временем все сигналы исчезают и появляется единственный синглет при 7.37 м.д., что свидетельствует об образовании бензола.

5. Приведите структурные формулы веществ **F**, **G**, **Н** и **I**.



## Бланк ответов к задаче 6

1. Структурные формулы веществ **A**, **B**, **C**:

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>

2. Структурная формула вещества **B** и отнесение сигналов 1-9:

--

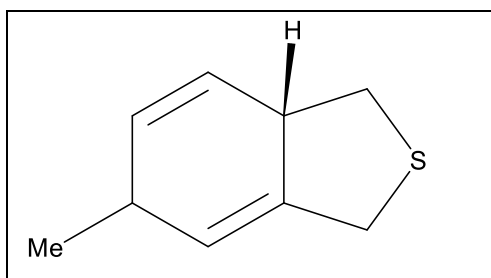
Связь (группа атомов) \_\_\_\_\_

Тип колебания \_\_\_\_\_

3.

<b>Реакция</b>	<b>Тип реакции</b>	<b>Количество электронов</b>
R1		
R2		
R3		

4. Стереохимия вещества D:



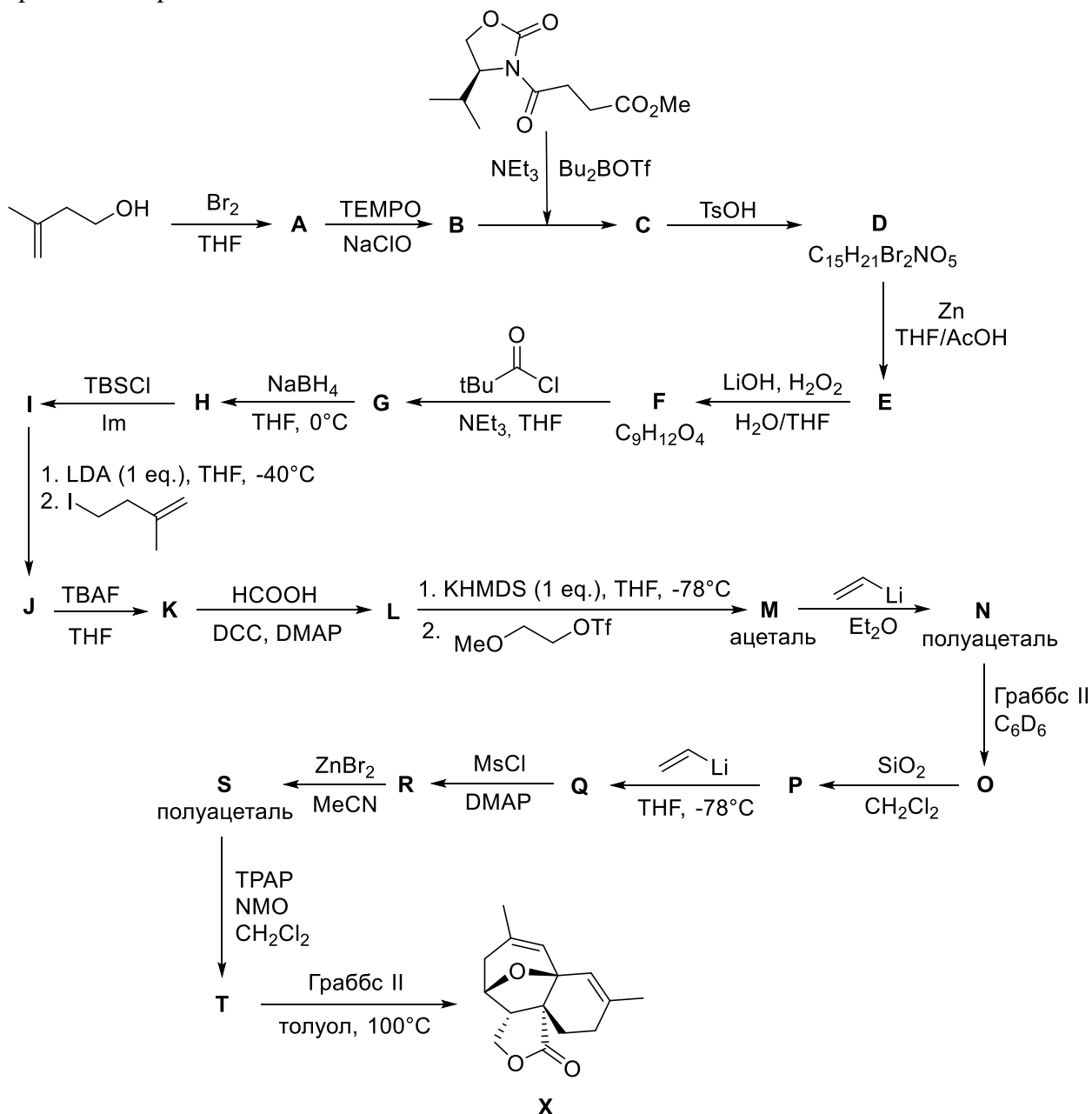
5. Структурные формулы веществ **F**, **G**, **H** и **I**:

<b>F</b>	<b>G</b>
<b>H</b>	<b>I</b>

Задача 7. Полный синтез (10 баллов)

Вопрос	1	2	Всего
Очки	20	2	22
Оценка			

Ниже представлен полный синтез некоторого природного вещества **X**, обладающего противомаларийной активностью.



1. Приведите структурные формулы веществ **A–T**, если известно, что вещество **R** не содержит серы, а в ИК спектре вещества **P** присутствуют сигналы, характерные для  $\alpha,\beta$ -ненасыщенных кетонов.

2. Предположите, в чем смысл использования дейтерированного бензола на стадии получения вещества **O**?

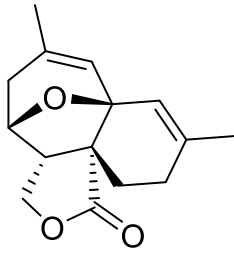
*Использованные сокращения:*

THF	тетрагидрофуран
TEMPO	(2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-ил)оксил
Et	этил
Me	метил
Bu	бутил
Tf	трифторметансульфонил
Ts	пара-толуолсульфонил (тозил)
Ac	ацетил
tBu	трет-бутил
TBS	трет-бутилдиметилсилил
Im	имидазол
LDA	диизопропиламид лития
TBAF	фторид тетрабутиламмония
DCC	N,N'-дициклогексилкарбодиимид
DMAP	4-диметиламинопиридин
KHMDS	гексаметилдисилазид калия
Граббс II	катализатор Граббса II-го поколения
Ms	метансульфонил (мезил)
TPAP	перрутенат тетрапропиламмония
NMO	N-метилморфолин N-оксид

Бланк ответов к задаче 7

1. Структурные формулы соединений А–Т:

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>
<b>G</b>	<b>H</b>	<b>I</b>
<b>J</b>	<b>K</b>	<b>L</b>

M	N	O
P	Q	R
S	T	X
		 <p style="text-align: center;"><b>X</b></p>

2. Причина использования дейтеробензола:

### Задача 8. Неорганическая «угадайка» от Камертуса (10 баллов)

Вопрос	1	2	3	4	5	6	7	Сумма
Очки	5	5	3	1	2	3	1	20
Оценка								

Неорганическая соль  $X_1$  розово-красного цвета представляет собой шестиводный кристаллогидрат. Конечным продуктом ее разложения является темный порошок  $X_2$ . Раствор  $X_1$  в смеси с концентрированной серной кислотой реагирует с медью с выделением бурого газа. При внесении кристалла  $X_1$  в концентрированный раствор гидроксида натрия образуется раствор синего цвета.

1. Запишите формулы твердых веществ  $X_1$  и  $X_2$ . Приведите уравнения всех реакций.

К раствору соли  $X_1$  добавили избыток твердого хлорида аммония, активированный уголь, концентрированный раствор аммиака и пропустили сильный ток воздуха до тех пор, пока раствор не стал желто-коричневым. Выпавший при охлаждении осадок грязного цвета обработали 1%-й соляной кислотой, отделили от осадка  $X_3$ . К фильтрату добавили концентрированную соляную кислоту и охладили. Выделились красно-коричневые кристаллы  $X_4$ . Известно, что 0.62 г  $X_4$  при растворении в воде и обработке избытком раствора нитрата серебра дают 1.00 г белого творожистого осадка.

2. Запишите формулы твердых веществ  $X_3$  и  $X_4$ . Подтвердите расчетом. Приведите уравнения реакций.

К охлажденному раствору соли  $X_1$  добавили избыток насыщенного раствора гидрокарбоната натрия и 30%-й пероксид водорода. Образовался окрашенный раствор, из которого выделились кристаллы  $X_5$ , содержащие 16.3% по массе самого тяжелого элемента (из числа входящих в их состав).

3. Определите формулу  $X_5$  (подтвердите расчетом). Приведите уравнение реакции.

4. Выскажите предположение об окраске  $X_5$ , если известно, что в электронном спектре поглощения присутствуют широкие полосы шириной 100 нм с максимумами при 420 нм и 630 нм.

5. Запишите реакции водного раствора комплексного иона, содержащегося в  $X_5$ , с раствором иодоводородной кислоты. Назовите окраску раствора, полученного при последующем добавлении после завершения реакции 30%-го пероксида водорода, кипячении и разбавлении раствора водой.

6. При смешении растворов  $X_3$  и  $X_5$  выпадает зеленый осадок  $X_6$  и образуется раствор, содержащий неорганическую соль. Запишите формулу  $X_6$  и приведите уравнение реакции.

7. Какие ионы будут присутствовать в растворе вещества  $X_6$  после его подкисления азотной кислотой?