

ТРЕНИРОВОЧНЫЕ ЗАДАЧИ



**51st — International
Chemistry Olympiad
France — Paris — 2019**


Займемся наукой вместе!

Перевод:

В.В.Еремин

А.К.Гладилин



 <p>Liberté • Égalité • Fraternité RÉPUBLIQUE FRANÇAISE</p>	<p>MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE ET DE LA JEUNESSE</p>	<p>MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR, DE LA RECHERCHE ET DE L'INNOVATION</p>
--	---	--

Содержание

Предисловие.....	3
Темы повышенной сложности	5
Теоретические задачи	10
Задача 1. π -Электронная система бутадиена	11
Задача 2. Локализация и делокализация в бензоле	13
Задача 3. Гидрирование жидкого бензола	15
Задача 4. Применение водорода: топливные элементы.....	17
Задача 5. Хранение водорода	18
Задача 6. Нейтрализация и обессеривание природного газа.....	23
Задача 7. Эксперимент Лавуазье.....	26
Задача 8. Какое это вино? Слепая дегустация	27
Задача 9. Нитрофенолы: синтез и физические свойства	29
Задача 10. Французский каменный цветок	32
Задача 11. Минерал победителей.....	35
Задача 12. Кинетический анализ хода реакции	36
Задача 13. Найлон 6.....	39
Задача 14. Синтез блок-сополимеров с последующей эксклюзионной хроматографией.....	41
Задача 15. Радикальная полимеризация	46
Задача 16. Биоразлагаемые полиэферы	49
Задача 17. Витримеры	50
Задача 18. Изучение кинетики реакции Майяра	53
Задача 19. Гликозидазы и ингибиторы.....	56
Задача 20. Фтордезоксиглюкоза и ПЭТ	60
Задача 21. Катализ и стереоселективный синтез гликокомплексов кобальта.....	65
Задача 22. Изучение структуры комплексов меди (II).....	67
Задача 23. Синтез и изучение молекулярного мотора	68
Задача 24. Некоторые стадии синтеза кантаридина.....	71
Задача 25. Изучение рицинолевой кислоты.....	72
Задача 26. Синтез осельтамивира	74
Задача 27. Формальный синтез тестостерона.....	76
Назад в 1990: Водные растворы солей меди.....	77
Экспериментальные задачи	79
Темы повышенной сложности	79
Задача P1: Синтез дибензилиденацетона	80
Задача P2: Окисление (–)-борнеола до (–)-камфоры	82
Задача P3: таблетка аспирина (Aspirin®).....	84
Задача P4: Светящаяся Европа.....	86
Задача P5: Защита виноградников	88
Задача P6: Определение константы равновесия.....	91

Предисловие

Мы рады представить вам тренировочные задачи 51^й Международной химической олимпиады. Эти задачи не только помогут участникам подготовиться к олимпиаде, но и познакомят их с различными аспектами современной и классической химии. Для решения задач потребуются знание школьного курса химии, а также некоторых тем повышенной сложности (шести для теоретических задач и двух для экспериментальных).

Сборник содержит 27 теоретических и 6 экспериментальных задач. Объем задач не означает их сложность: мы просто старались составлять их в таком же стиле, как и задачи предстоящей олимпиады. Первую часть сборника завершает дополнительная задача с последней олимпиады в Париже (*Назад в 1990*). Эта задача имеет исторический характер и ее можно решать не так тщательно, как остальные.

Ждем вас в Париже!

Члены Научного комитета:

Didier Bourissou, *CNRS, Toulouse*
Aurélien Moncomble, *Université de Lille*
Élise Duboué-Dijon, *CNRS, Paris*
Clément Guibert, *Sorbonne Université, Paris*
Baptiste Haddou, *Lycée Darius Milhaud, Le Kremlin-Bicêtre*
Hakim Lakmini, *Lycée Saint Louis, Paris*

Авторы задач

Pierre Aubertin, *Lycée Léonard de Vinci, Calais*
Tahar Ayad, *Chimie ParisTech, Paris*
Alex Blokhuis, *ESPCI, Paris*
Clément Camp, *CNRS, Lyon*
Jean-Marc Campagne, *ENSCM, Montpellier*
Xavier Cattoën, *CNRS, Grenoble*
Baptiste Chappaz, *Collège Les Pyramides, Évry*
Sylvain Clède, *Lycée Stanislas, Paris*
Éric Clot, *CNRS, Montpellier*
Olivier Colin, *UVSQ, Versailles*
Bénédicte Colnet, *Mines ParisTech, Paris*
Antton Curutchet, *ENS Lyon*
Élise Duboué-Dijon, *CNRS, Paris*
Alain Fruchier, *ENSCM, Montpellier*
Ludivine Garcia, *Lycée Jean Moulin, Béziers*
Catherine Gautier, *Lycée Algoud Laffemas, Valence*
Didier Giges, *CNRS, Marseille*
Emmanuel Gras, *CNRS, Toulouse*
Laetitia Guerret, *ENS Paris-Saclay, Cachan*
Clément Guibert, *Sorbonne Université, Paris*
Даяна Гулевич, *Московский университет*
Baptiste Haddou, *Lycée D. Milhaud, Kremlin-Bicêtre*
Laurent Heinrich, *Lycée Pierre Corneille, Rouen*
Lucas Henry, *ENS, Paris*
Claire Kammerer, *Univ. Paul Sabatier, Toulouse*
Dmytro Kandaskalov, *Aix Marseille Université*
Iuliia Karpenko, *Université de Strasbourg*
Maxime Lacuve, *ENSAM, Paris*
Hakim Lakmini, *Lycée Saint Louis, Paris*
Julien Lalande, *Lycée Henri IV, Paris*
Alix Lenormand, *Lycée Henri Poincaré, Nancy*
Étienne Mangaud, *Univ. Paul Sabatier, Toulouse*
Jean-Daniel Marty, *Univ. Paul Sabatier, Toulouse*
Olivier Maury, *CNRS, Lyon*
Bastien Mettra, *IUT-Lyon1, Villeurbanne*
Aurélien Moncomble, *Université de Lille*
Pierre-Adrien Payard, *ENS, Paris*
Daniel Pla, *CNRS, Toulouse*
Romain Ramozzi, *Lycée Henri Poincaré, Nancy*
Clémence Tichaud, *Lycée Jules Verne, Limours*
Vincent Robert, *Université de Strasbourg*
Jean-Marie Swiecicki, *MIT, Cambridge (USA)*
Guillaume Vives, *Sorbonne Université, Paris*
Hanna Zhdanova, *Université de Strasbourg*

Темы повышенной сложности

Теоретические

1. Термодинамика: связь между константой равновесия и стандартной энергией Гиббса реакции, связь между термодинамическими и электрохимическими данными.
2. *Кинетика*: порядки реакций, время полупревращения, определение скорости как производной от концентрации, применение интегральных кинетических уравнений, классические приближения.
3. *Основные понятия квантовой химии*: волновая функция, выражения для простых МО, электронные уровни энергии, теория кристаллического поля.
4. *Спектроскопия*: стандартная ИК спектроскопия (только идентификация групп атомов), ¹H ЯМР спектроскопия (химические сдвиги, интегральные интенсивности, спин-спиновое взаимодействие и мультиплетность).
5. *Полимеры*: блок-сополимеры, полимеризация, полидисперсность, простая эксклюзионная хроматография (ЭХ).
6. *Стереохимия*: стереоизомеры в органической и неорганической химии, стереоселективность в органическом синтезе.

Экспериментальные

1. Методы органической химии (высушивание осадка, перекристаллизация, ТСХ).
2. Использование спектрофотометра (монохроматический свет).

Важные замечания

Теория. Следующие темы ТОЧНО НЕ ПОЯВЯТСЯ в задачах на олимпиаде:

- структуры твердых тел;
- специфические понятия катализа;
- специфические понятия ферментативной кинетики;
- специфические вопросы химии углеводов (реакционная способность в аномерном положении, номенклатура, структуры);
- стереохимия реакции Дильса-Альдера (супра-супра взаимодействие и эндо-конфигурация);
- теория Хюккеля;
- Математический анализ (дифференцирование и интегрирование).

Эксперимент. Следующие навыки НЕ ПОТРЕБУЮТСЯ от участников:

- использование разделительной воронки и экстракция несмешивающимися растворителями;
- использование роторного испарителя;
- сублимация;
- использование прибора для измерения температуры плавления;
- использование рН-метра.

Физические константы, единицы и уравнения

В этом сборнике везде предполагается, что активности частиц в одном растворе равны их концентрациям в моль л⁻¹. В нижеследующих формулах стандартная концентрация $c^\circ = 1$ моль л⁻¹ для простоты не указывается.

Постоянная Авогадро:

$$N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

Универсальная газовая постоянная:

$$R = 8.314 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

Стандартное давление:

$$p^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$$

Атмосферное давление:

$$P_{\text{атм}} = 1 \text{ атм} = 1.013 \text{ бар} = 1.013 \cdot 10^5 \text{ Па}$$

Ноль по шкале Цельсия:

$$273.15 \text{ К}$$

Постоянная Фарадея:

$$F = 9.6485 \cdot 10^4 \text{ Кл моль}^{-1}$$

Киловатт-час:

$$1 \text{ кВт} \cdot \text{ч} = 3.6 \cdot 10^6 \text{ Дж}$$

Уравнение идеального газа:

$$pV = nRT$$

Энергия Гиббса:

$$G = H - TS$$

$$\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$$

$$\Delta_r G^\circ = -n F E_{\text{cell}}^\circ$$

$$\Delta_r G = \Delta_r G^\circ + RT \ln Q$$

Реакционное отношение Q

$a A(\text{aq}) + b B(\text{aq}) = c C(\text{aq}) + d D(\text{aq})$:

$$Q = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}$$

Уравнение Гендерсона-Хассельбальха:

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

Уравнение Нернста:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

где Q – реакционное отношение для полуреакции восстановления

$$\text{при } T = 298 \text{ К, } \frac{RT}{F} \ln 10 \approx 0.059 \text{ В}$$

Закон Ламберта-Бэра:

$$A = \varepsilon l c$$

Соотношение Клаузиуса-Клапейрона:

$$\ln \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

Уравнение Аррениуса:

$$k = A e^{\frac{-E_a}{RT}}$$

Интегральные кинетические уравнения:

0-й порядок:

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

1-й порядок:

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

2-й порядок:

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

Время полупревращения в реакции 1-го порядка:

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

Среднечисловая молярная масса M_n :

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Среднемассовая молярная масса M_w :

$$M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Индекс полидисперсности I_p :

$$I_p = \frac{M_w}{M_n}$$

Эти константы, единицы и формулы будут в распоряжении участников на олимпиаде.

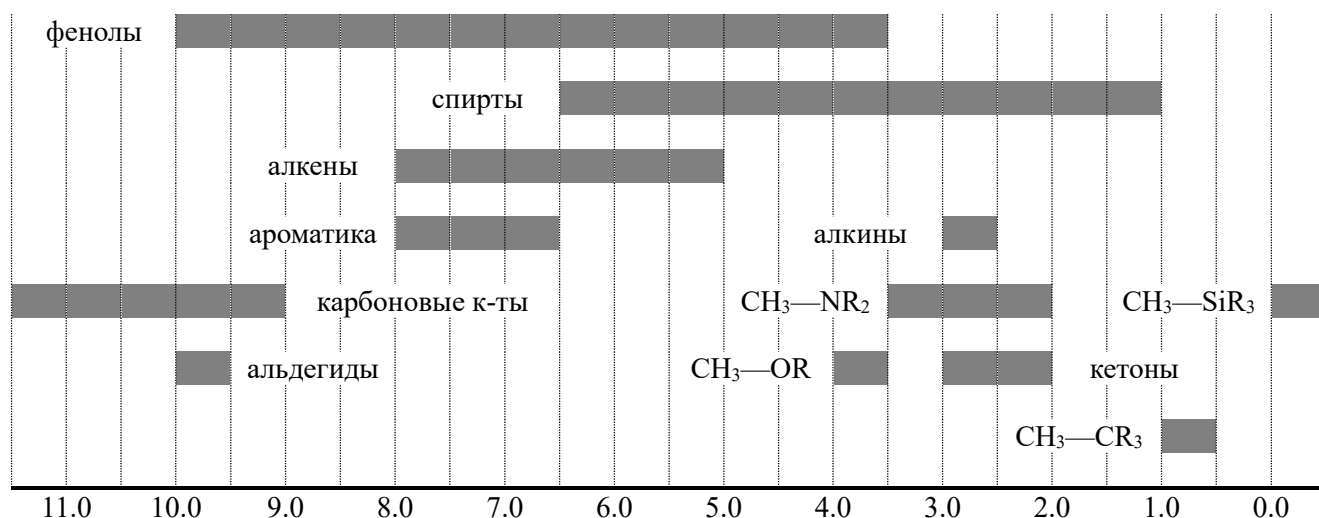
Периодическая таблица

1 H 1.008	2 He 4.003											13	14	15	16	17	18
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 -			



¹H ЯМР

Химические сдвиги водорода (в м.д. /TМС)



Константы спин-спинового взаимодействия Н-Н (в Гц)

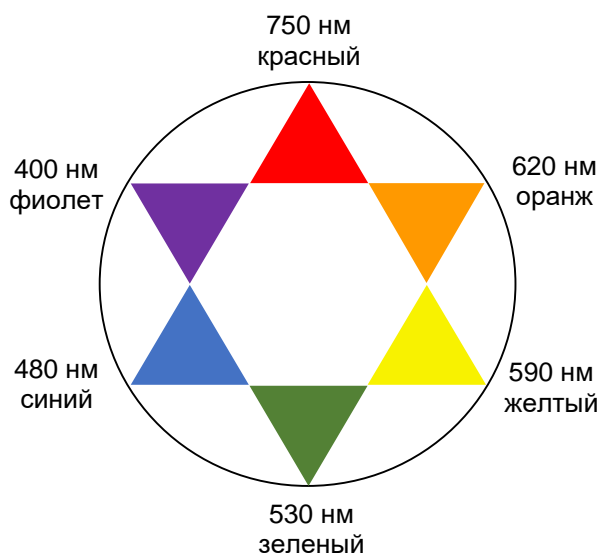
Тип атома водорода	J _{ab} (Гц)
R ₂ CH _a H _b	4-20
R ₂ H _a C—CR ₂ H _b	при свободном вращении: 6-8 акс-акс (циклогексан): 8-12 акс-эkv или экв-эkv (циклогексан): 2-5
R ₂ H _a C—CR ₂ —CR ₂ H _b	при свободном вращении: < 0.1 в остальных случаях (жесткая связь): 1-8
RH _a C=CRH _b	цис: 7-12 транс: 12-18
R ₂ C=CH _a H _b	0.5-3
H _a (CO)—CR ₂ H _b	1-3
RH _a C=CR—CR ₂ H _b	0.5-2.5

ИК спектроскопия

Колебательная мода	σ (см ⁻¹)	Интенсивность
спирт. О—Н (валентн)	3600-3200	сильн
карбокс. О—Н (валентн)	3600-2500	сильн
Н—Н (валентн)	3500-3350	сильн
≡С—Н (валентн)	3300	сильн
=С—Н (валентн)	3100-3000	слаб
С—Н (валентн)	2950-2840	слаб
—(СО)—Н (валентн)	2900-2800	слаб
С≡N (валентн)	2250	сильн

$C\equiv C$ (валентн+)	2260-2100	перем
альдегид $C=O$ (валентн)	1740-1720	сильн
ангидрид $C=O$ (валентн)	1840-1800; 1780-1740	слаб; сильн
сложноэф. $C=O$ (валентн)	1750-1720	сильн
кетон $C=O$ (валентн)	1745-1715	сильн
амид $C=O$ (валентн)	1700-1500	сильн
алкен $C=C$ (валентн)	1680-1600	слаб
ароматич. $C=C$ (валентн)	1600-1400	слаб
CH_2 (деформ)	1480-1440	средн
CH_3 (деформ)	1465-1440; 1390-1365	средн
$C-O-C$ (валентн)	1250-1050 (неск)	сильн
$C-OH$ (валентн)	1200-1020	сильн
NO_2 (валентн)	1600-1500; 1400-1300	сильн

Видимый свет



Теоретические задачи

Задача 1. π-Электронная система бутадиена

Бутадиен-1,3 (далее – просто бутадиен) – это углеводород состава C_4H_6 , который был впервые получен в 1863 году французским химиком Е. Кавенту и охарактеризован в 1886 году английским химиком Армстронгом. Это – основной реагент в производстве синтетического каучука, его годовое производство превышает 12.7 миллионов тонн. Мы изучим свойства π-электронной системы бутадиена и сравним их с гипотетическими свойствами циклобутадиена – углеводорода, который не был получен в чистом виде.



1. **Укажите** число π-электронов в молекуле бутадиена.

Молекулярные орбитали (МО) Ψ_i π-электронной системы можно записать в виде взвешенной суммы (линейной комбинации) $2p_z$ атомных орбиталей каждого атома углерода, φ_j :

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^4 c_{ij} \varphi_j ; i = 1 - 4$$

Ниже приведены приближенные формулы для МО и соответствующие им значения энергии. Последние выражены через два параметра – α и β , оба имеют отрицательные значения. α – энергия электрона на $2p_z$ орбитали отдельного атома, β – энергия взаимодействия между соседними $2p_z$ орбиталями.

$$\begin{aligned} \Psi_1 &= 0.3717 \varphi_1 + 0.6015 \varphi_2 + 0.6015 \varphi_3 + 0.3717 \varphi_4 ; E_1 = \alpha + 1.62 \beta \\ \Psi_2 &= 0.6015 \varphi_1 + 0.3717 \varphi_2 - 0.3717 \varphi_3 - 0.6015 \varphi_4 ; E_2 = \alpha + 0.62 \beta \\ \Psi_3 &= 0.6015 \varphi_1 - 0.3717 \varphi_2 - 0.3717 \varphi_3 + 0.6015 \varphi_4 ; E_3 = \alpha - 0.62 \beta \\ \Psi_4 &= 0.3717 \varphi_1 - 0.6015 \varphi_2 + 0.6015 \varphi_3 - 0.3717 \varphi_4 ; E_4 = \alpha - 1.62 \beta \end{aligned}$$

2. **Изобразите** диаграмму МО бутадиена и **заполните** ее электронами. **Изобразите** схематично каждую МО и **укажите** ее характер (связывающая или разрыхляющая).

Рассмотрим образование π-электронной системы бутадиена из четырех атомов углерода, каждый из которых содержит один электрон на $2p_z$ орбитали с энергией α .

3. **Рассчитайте** энергию образования ΔE_f π-электронной системы из атомов.

Определим энергию сопряжения как разность между общей энергией π-системы бутадиена и энергией двух изолированных молекул этилена. π-Электронная энергия этилена равна $2(\alpha + \beta)$.

4. **Рассчитайте** энергию сопряжения ΔE_c бутадиена. **Укажите** ее знак. Какая система более устойчива? **Выберите** правильный ответ.
 - Бутадиен
 - Две молекулы этилена
 - Обе системы одинаково устойчивы

Частичный заряд q_j на каждом атоме углерода (*т.е.*, заряд, который атом в молекуле приобретает или теряет по сравнению с изолированным состоянием) можно рассчитать по формуле:

$$q_j = 1 - \sum_{i=1}^{occ} n_i c_{ij}^2$$

где суммирование производится по **занятым** МО, n_i – число электронов на $i^{\text{й}}$ МО, а c_{ij} – коэффициент при $j^{\text{м}}$ атоме углерода в $i^{\text{й}}$ МО.

5. **Рассчитайте** частичные заряды q_1 и q_2 на атомах углерода 1 и 2. **Выведите** значения q_3 и q_4 .

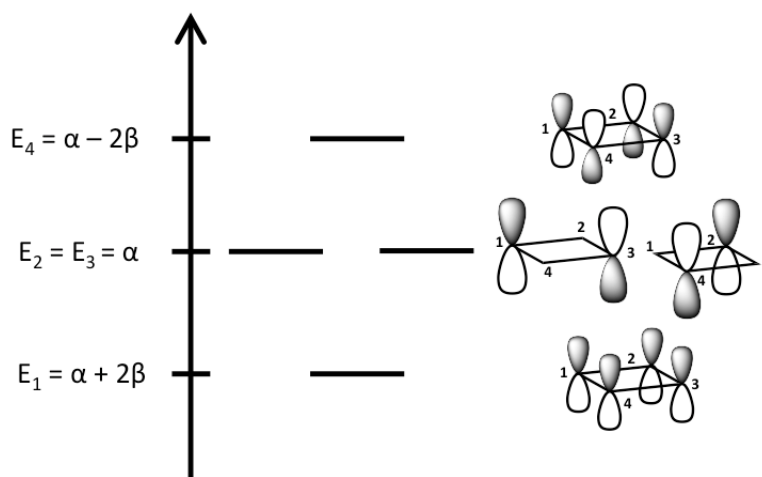
Порядок связи I – это оценка числа π связей между двумя атомами. Например, для чистой одинарной связи $I = 0$, чистая двойная связь дает $I = 1$, и т.д. Порядок связи I_{rs} между соседними атомами r и s можно определить через коэффициенты МО:

$$I_{rs} = \sum_{i=1}^{\text{занят}} n_i c_{ir} c_{is}$$

где I_{rs} – это сумма по всем занятым МО от произведения числа электронов на МО на коэффициенты при атомах r и s в этой МО.

6. **Рассчитайте** порядок каждой связи в бутадиене: I_{12} , I_{23} и I_{34} . **Укажите**, какая(ие) связь(и) ближе всего к двойной связи по характеру.
7. **Изобразите** альтернативные структуры Льюиса бутадиена, чтобы обосновать полученные результаты (заряды и порядки связей).

Ниже приведена диаграмма МО гипотетического углеводорода циклобутадиена. Размер каждой атомной орбитали пропорционален коэффициенту при ней в соответствующей МО, а цвет (серый или белый) отражает знак волновой функции.



8. **Заполните** диаграмму МО циклобутадиена.
9. Используя эту диаграмму и учитывая симметрию молекулы, **найдите** пропущенные коэффициенты (c_{ij}) в приведенных ниже выражениях для МО.

$$\begin{aligned} \psi_1 &= 0.5 \varphi_1 + c_{12} \varphi_2 + c_{13} \varphi_3 + c_{14} \varphi_4 \\ \psi_2 &= 0.707 \varphi_1 + c_{22} \varphi_2 + c_{23} \varphi_3 + c_{24} \varphi_4 \\ \psi_3 &= c_{31} \varphi_1 + 0.707 \varphi_2 + c_{33} \varphi_3 + c_{34} \varphi_4 \end{aligned}$$

$$\Psi_4 = 0.5 \varphi_1 + c_{42} \varphi_2 + c_{43} \varphi_3 + c_{44} \varphi_4$$

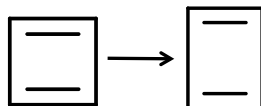
10. **Рассчитайте** энергии образования и сопряжения, $\Delta E_f'$ и $\Delta E_c'$, для циклобутадиена. Какая из перечисленных систем более устойчива? **Выберите** правильный ответ.

- Циклобутадиен
- Две молекулы этилена
- Обе системы одинаково устойчивы

11. **Сравните** энергии образования циклобутадиена и бутадиена. Какое соединение более устойчиво? **Выберите** правильный ответ.

- Бутадиен
- Циклобутадиен
- Оба соединения одинаково устойчивы

Рассмотрим пространственную деформацию циклобутадиена, а именно – локализацию и укорочение двойных связей и одновременное удлинение одинарных связей по сравнению с квадратной геометрией.



12. **Выберите** правильное(ые) утверждение(я):

- Эта деформация стабилизирует двойные связи C=C.
- Эта деформация ослабляет двойные связи C=C.
- Эта деформация не влияет на устойчивость двойных связей C=C.
- Эта деформация увеличивает устойчивость благодаря электронному сопряжению.
- Эта деформация уменьшает устойчивость благодаря электронному сопряжению.
- Эта деформация не влияет на устойчивость благодаря электронному сопряжению.

13. Используя предыдущие ответы, **выберите** правильное утверждение. После деформации π -система:

- более устойчива, чем у квадратного циклобутадиена.
- менее устойчива, чем у квадратного циклобутадиена.
- так же устойчива, как у квадратного циклобутадиена.

Задача 2. Локализация и делокализация в бензоле

Впервые в истории бензол был выделен из бензойного масла (компонента «Армянской бумаги», “Papier d’Arménie”). Затем, в середине 19 в. он был синтезирован французским химиком М. Бертло путем тримеризации ацетилена. Цель данной задачи – изучение электронных свойств этого вещества как представителя ароматических соединений. Для начала пронумеруем атомы углерода C_i , $i = 1 - 6$ по часовой стрелке.

14. **Запишите** уравнение реакции синтеза бензола из ацетилена C_2H_2 .

15. **Изобразите** структурную формулу бензола с тремя одинарными и тремя двойными связями между атомами углерода (так называемого бензола Кекуле).

16. **Изобразите** структурную формулу бензола с пятью одинарными и двумя двойными связями между атомами углерода (так называемого бензола Дьюара).

Начнем с кекулевской структуры K1, содержащей двойную связь между атомами C₁ и C₂. Простая модель описания π связи между C₁ и C₂ учитывает делокализацию одного электрона с изменением энергии $t < 0$.

17. **Запишите** выражение для энергии E_π π-системы этой связи как функции t .

18. В структуре K1 двойные связи считаются фиксированными. Для структуры K1 **рассчитайте** энергию π-системы E_{K1} как функцию t .

19. **Изобразите** резонансный аналог структуры K1 (обозначим его K2).

20. **Запишите** энергию E_{K2} структуры K2.

Математически молекулу бензола можно представить как среднее между K1 и K2, $K = c_1 K1 + c_2 K2$, где c_1 и c_2 – действительные числа, такие, что $c_1^2 + c_2^2 = 1$, $c_1 > 0$ и $c_2 > 0$. Это выражение подчеркивает, что изолированные структуры K1 или K2 не дают правильного описания бензола.

21. На схеме **изобразите** смещение двойной связи, локализованной между C₁ и C₂, и движение остальных двойных связей. Эти схемы представляют собой так называемые резонансные структуры бензола.

По сравнению с локализованными структурами K1 или K2, делокализацию электронов по всем атомам углерода можно учесть путем введения дополнительного слагаемого в энергию. Энергия E_K делокализованной структуры K имеет вид:

$$E_K = c_1^2 E_{K1} + c_2^2 E_{K2} + 2 c_1 c_2 H_{12}$$

где H_{12} варьируется между t и 0, причем $t < 0$. Следовательно, E_K – функция коэффициентов c_1 и c_2 .

22. **Выразите** E_K как функцию только одного коэффициента c_1 .

Можно показать, что E_K принимает минимальное значение при $c_1 = 1 / \sqrt{2}$. Далее мы будем полагать, что $c_1 = 1 / \sqrt{2}$.

23. Если $H_{12} = 0$, то чему равно E_K ? Энергию резонанса можно определить как разность $\Delta E_1 = E_K(H_{12} = t) - E_K(H_{12} = 0)$. **Найдите** ΔE_1 как функцию t .

24. **Укажите** знак ΔE_1 . **Выберите** правильное утверждение:

- делокализация электронов стабилизирует молекулу бензола.
- делокализация электронов дестабилизирует молекулу бензола.

С другой стороны, π-электронная энергия системы из n атомов углерода может быть найдена из заселенностей молекулярных орбиталей (МО). Ч. Коулсон (С. А. Coulson, Proc. Roy Soc., 1939) показал, что энергии ϵ_k МО циклической системы из n атомов углерода равны (не обязательно в порядке увеличения энергии):

$$\epsilon_k = 2t \cos \frac{2k\pi}{n}; k \in \mathbb{N}, k \in [0; n - 1]$$

25. **Изобразите** диаграмму МО π -системы бензола ($n = 6$) и рассчитайте соответствующие энергии для каждой МО.
26. **Заполните** диаграмму МО электронами.
27. **Рассчитайте** π -электронную энергию бензола, $E_{\text{МО}}$, заполнив МО в порядке увеличения энергии. Затем **рассчитайте** энергию резонанса, $\Delta E_2 = E_{\text{МО}} - E_{\text{K}}(H_{12} = 0)$.
28. **Сравните** ΔE_2 и ΔE_1 .
29. Исходя из полученных результатов, **выберите** одно выражение, характеризующее связь между стандартными энтальпиями гидрирования циклогексена ($\Delta_r H_c^\circ$) и бензола ($\Delta_r H_b^\circ$).
- $|\Delta_r H_b^\circ| < 3 |\Delta_r H_c^\circ|$
- $|\Delta_r H_b^\circ| > 3 |\Delta_r H_c^\circ|$
- $|\Delta_r H_b^\circ| = 3 |\Delta_r H_c^\circ|$

Задача 3. Гидрирование жидкого бензола

Определение стандартной энтальпии образования жидкого бензола

- Запишите** уравнение образования жидкого бензола из простых веществ в их стандартном состоянии.
- Рассчитайте** стандартную энтальпию образования жидкого бензола $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}))$ из стандартных энтальпий связи, стандартных энтальпий диссоциации и стандартной энтальпии сублимации бензола (см. справочные данные).
- Рассчитайте** стандартную энтальпию образования жидкого бензола $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}))$, используя закон Гесса.
- Рассчитайте** разность между значениями $\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6(\text{ж}))$, полученными в двух предыдущих ответах. **Выберите** правильное объяснение для этой разности.
 - Различие объясняется экспериментальными ошибками измерения стандартных энтальпий сгорания.
 - Метод расчета, использованный в вопросе 2, не учитывает природу химической связи в бензоле.
 - Закон Гесса строго применим только к стандартным энтальпиям образования.
 - Метод расчета, использованный в вопросе 2, не учитывает делокализацию электронов.

Изучение реакций последовательного гидрирования жидкого бензола

- Рассчитайте** энтальпию реакции полного гидрирования жидкого бензола в жидкий циклогексан.

Отдельные стадии гидрирования бензола приведены на схеме 1.

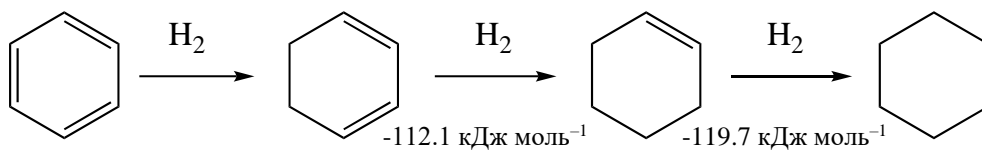


Схема 1: гидрирование бензола

6. **Дополните** схему, рассчитав стандартную энтальпию гидрирования бензола в циклогексадиен-1,3.

Знак стандартной энтальпии этой реакции отличается от знака энтальпий остальных стадий гидрирования на схеме 1.

7. **Какова** основная причина этого различия?

- Двойные связи в бензоле неэквивалентны: одни связи прочнее других.
- Разрушение ароматичности бензола.
- Образование продукта (циклогексадиена-1,3) с напряженной геометрией.

8. Используя только значения из схемы 1, **рассчитайте** энергию резонанса циклогексадиена-1,3 и энергию резонанса бензола.

Справочные данные:

Стандартные энтальпии сгорания $\Delta_{\text{comb}}H^\circ$ при 298 К в кДж моль⁻¹

Вещество	C(графит)	H ₂ (г)	C ₆ H ₆ (ж)
$\Delta_{\text{comb}}H^\circ$	-393.5	-285.6	-3268

Стандартная энтальпия образования циклогексана при 298 К

$$\Delta_f H^\circ(\text{C}_6\text{H}_{12}(\text{ж})) = -156.4 \text{ кДж моль}^{-1}$$

Стандартные энтальпии связи $\Delta_d H^\circ$ при 298 К в кДж моль⁻¹

Связь	C–H	C–C	C=C
$\Delta_d H^\circ$	414.8	346.9	614.5

Стандартные энтальпии диссоциации D° при 298 К в кДж моль⁻¹

Связь	O=O	H–H
D°	498.3	436.0

Стандартные теплоты испарения и сублимации при 298 К

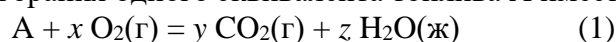
$$\Delta_{\text{sub}}H^\circ(\text{C(графит)}) = 716.70 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H^\circ(\text{C}_6\text{H}_6) = 33.90 \text{ кДж моль}^{-1}$$

Задача 4. Применение водорода: топливные элементы

Для производства электроэнергии можно использовать теплоту реакций сгорания топлива (водорода, метанола и др.). Эта теплота расходуется на испарение жидкой воды. Нагретый пар поступает в турбину, вал которой вращает ротор электрогенератора. Таким образом, химическая энергия сначала преобразуется в тепловую, затем в механическую и, наконец, в электрическую энергию. Потери энергии происходят на каждой стадии (в основном, за счет рассеивания теплоты), что понижает эффективность (кпд) суммарного процесса. В топливных элементах все по-другому: химическая энергия в них напрямую преобразуется в электрическую.

Уравнение реакции сгорания одного эквивалента топлива А имеет вид:



$\Delta_{comb}H^\circ(A)$ и $\Delta_{comb}G^\circ(A)$ – стандартные энтальпия и энергия Гиббса реакции (1), соответственно.

Водородный топливный элемент

Суммарная реакция, протекающая в водородном топливном элементе – такая же, как при сгорании H_2 . В этой задаче мы будем считать, что все соединения находятся в стандартном состоянии при 298 К.

1. **Запишите** уравнения полуреакций на аноде и катоде. **Запишите** суммарное уравнение реакции. Все уравнения составьте в расчете на один эквивалент молекулярного водорода.
2. **Рассчитайте** эдс цепи.
3. **Рассчитайте** максимальную электрическую работу, производимую данным элементом (на моль водорода).
4. Электромобили потребляют от 10 до 20 кВт·ч / 100 км. **Рассчитайте** объем водорода, необходимый для производства 20 кВт·ч при давлении 1.0 бар.

Термодинамический КПД химического источника тока определяют следующим образом:

$$\gamma_{т/д} = \frac{\Delta_r G^\circ}{\Delta_r H^\circ}$$

где $\Delta_r G^\circ$ и $\Delta_r H^\circ$ – соответственно, стандартные энергия Гиббса и энтальпия суммарной реакции, протекающей в топливном элементе.

5. **Рассчитайте** стандартную энтальпию сгорания газообразного водорода, $\Delta_{comb}H^\circ_{298}(H_2(g))$. **Найдите** термодинамический КПД водородного топливного элемента.

Термодинамический КПД оказывается меньше 1 из-за энтропийного фактора.

6. **Рассчитайте** стандартную энтропию сгорания водорода $\Delta_{comb}S^\circ_{298}(H_2(g))$.
7. **Определите**, соответствует ли знак стандартной энтропии уравнению реакции (**Да/Нет**). **Объясните**, используя коэффициенты в уравнении реакции.

Топливный элемент на жидком метаноле

Низкая энергетическая плотность молекулярного водорода и высокое давление, необходимое для его хранения, заставили искать другие виды топлива для топливных элементов. В элементе на основе жидкого метанола протекает реакция сгорания этого вещества.

8. **Определите** степени окисления атома углерода в метаноле и в диоксиде углерода.
9. **Запишите** уравнения полуреакций на аноде и катоде. **Запишите** суммарное уравнение реакции. Все уравнения составьте в расчете на один эквивалент жидкого метанола.
10. **Рассчитайте** КПД метанольного топливного элемента. **Сравните** его с КПД водородного топливного элемента.
11. **Рассчитайте** объем жидкого метанола, необходимого для производства 20 кВт·ч. **Сравните** его с объемом газообразного водорода.
12. Считая H_2 идеальным газом, **определите** давление, при котором объем водорода, необходимого для производства 20 кВт·ч, будет равен объему метанола, необходимого для производства такого же количества электроэнергии.

Справочные данные:

Стандартные энтальпии образования $\Delta_f H^\circ$ при 298 К в кДж моль⁻¹

Вещество	O ₂ (г)	CO ₂ (г)	H ₂ O(г)	CH ₃ OH(ж)
$\Delta_f H^\circ$	0.0	-394.0	-241.8	-239.0

Мольные изобарные теплоемкости C_p° в Дж моль⁻¹ К⁻¹. Считаются не зависящими от температуры.

Вещество	H ₂ O(г)	H ₂ O(ж)
C_p°	33.6	75.3

Стандартная теплота испарения воды при 373 К

$$\Delta_{\text{vap}} H^\circ(\text{H}_2\text{O}) = 40.66 \text{ кДж моль}^{-1}$$

Стандартные потенциалы полуреакций при 25 °С относительно стандартного водородного электрода

$$E^\circ(\text{O}_2(\text{г})/\text{H}_2\text{O}(\text{ж})) = 1.23 \text{ В}$$

$$E^\circ(\text{CO}_2(\text{г})/\text{CH}_3\text{OH}(\text{ж})) = 0.03 \text{ В}$$

Плотность жидкого метанола

$$\rho_{\text{метанол}} = 0.79 \text{ г см}^{-3}$$

Задача 5. Хранение водорода

Водород – топливо будущего, особенно перспективное для производства энергии. В отличие от ископаемых топлив (угля и углеводородов), при сгорании он не дает углекислого газа и тем самым не влияет на глобальное потепление. К сожалению,

хранить большие количества водорода непросто. К тому же, он обладает низкой энергоемкостью на единицу объема и горюч, поэтому для его использования в качестве замены углеводородам требуются специальные инженерные решения. В этой задаче мы рассмотрим преимущества и недостатки некоторых методов хранения водорода.

Хранение H₂ в газообразном состоянии

Сжатие молекулярного водорода – один из обычных методов его хранения. Газ закачивают в баллоны при давлении от 350 до 700 бар.

13. **Рассчитайте** плотность газообразного водорода (идеальный газ) при давлении 500 бар и комнатной температуре (293 К).

Хранение H₂ в жидком состоянии

Газообразный водород сжижают и хранят в сосудах Дьюара (термически изолированных) обычно при относительно низком давлении (от 1 до 4 бар). Однако, систему надо поддерживать при очень низких температурах, поскольку температура плавления H₂ при давлении $P = 1$ атм равна $T_{пл} = -259.2$ °С, а его температура кипения при том же давлении $T_{кип} = -252.78$ °С. Критическая точка водорода имеет координаты: $P_{кр} = 13.0$ бар, $T_{кр} = -240.01$ °С.

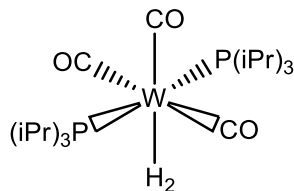
14. **При каких** температурах водород может быть жидким?

- 16 К
- 25 К
- 77 К
- 293 К

15. Используя уравнение Клаузиуса-Клапейрона, **рассчитайте** давление, необходимое для сжижения газообразного водорода при температуре 27.15 К.

Хранение молекулярного водорода в составе комплекса

В 1984 году, используя данные по дифракции нейтронов, G. J. Kubas с соавторами (G. J. Kubas *et al.*, J. Am. Chem. Soc., 1984) охарактеризовали строение комплекса вольфрама $[W(CO)_3(P(iPr)_3)_2(\eta^2-H_2)]^1$, в котором длина связи H–H 0.82 Å оказалась близка к длине связи в молекуле H₂ в газообразном состоянии (0.74 Å). Комплекс легко диссоциирует при пониженном давлении или в атмосфере аргона и регенерируется в присутствии газообразного водорода.



16. **Рассчитайте** массу дегидрированного комплекса, необходимого для связывания 1 кг водорода. **Рассчитайте** ρ_H – плотность водорода в комплексе, определяемую как масса водорода на единицу объема комплекса.

¹ (iPr = изопропил)

Далее мы рассмотрим связывание молекулы H_2 дегидрированным комплексом в поле остальных лигандов. Будем считать, что комплекс имеет форму квадратной пирамиды, к которой присоединяется молекула водорода.

Центральный атом металла

17. **Запишите** электронную конфигурацию атома вольфрама. **Укажите** число валентных электронов.
18. **Заполните** таблицу обозначениями изображенных атомных орбиталей (s , d_{yz} , d_{z^2} , $d(x^2 - y^2)$, d_{xz} , d_{xy}).

Молекула водорода как лиганд

19. **Изобразите и заполните** диаграмму молекулярных орбиталей H_2 .

Комплекс Кубаса

Поскольку комплекс рассматривается как квадратная пирамида, к которой присоединяется молекула водорода, необходимо учесть влияние остальных лигандов. Расщепление орбиталей показано на диаграмме ниже.

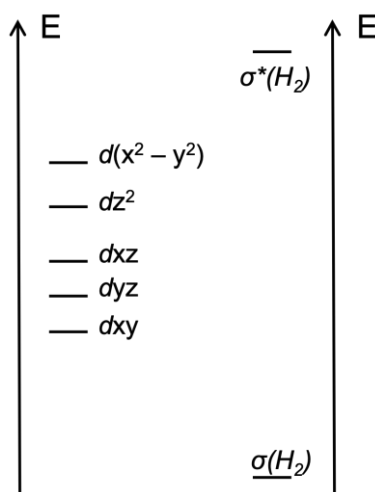


Рисунок 1: Упрощенная диаграмма молекулярных орбиталей комплекса Кубаса

Для того, чтобы построить диаграмму МО комплекса Кубаса, надо рассмотреть взаимодействие МО дегидрированного комплекса ($[W(CO)_3(P(iPr)_3)_2]$), под которыми мы будем понимать d орбитали центрального атома металла, с МО молекулы H_2 .

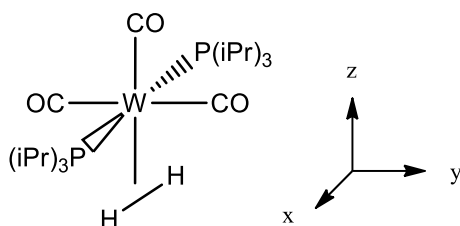
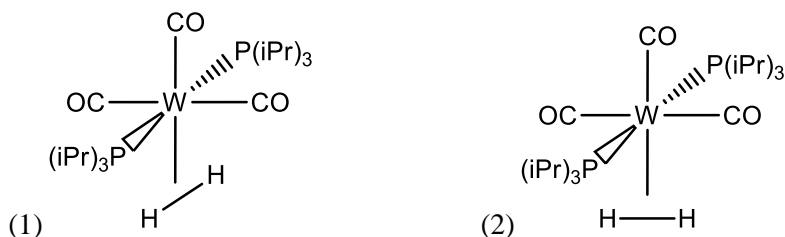


Рисунок 2: Комплекс Кубаса и система координат для анализа МО

20. **Укажите** две плоскости симметрии комплекса Кубаса (используйте обозначения осей на рисунке 2).
21. **Укажите** для каждой d орбитали центрального атома, является ли она симметричной или антисимметричной относительно каждой плоскости симметрии (используйте обозначения осей на рисунке 2).

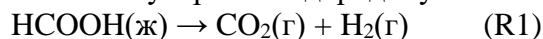
Было предложено две конформации комплекса Кубаса: (1) молекула H_2 параллельна фосфиновым лигандам $P(iPr)_3$, и (2) молекула H_2 параллельна лигандам CO . Хотя стерические затруднения меньше в конформации (2), на самом деле конформация (1) более устойчива.



22. **Заполните** диаграмму на рисунке 1 электронами.
23. Считая, что между собой взаимодействуют только орбитали одинаковой симметрии, **перечислите** возможные взаимодействия для каждой конформации. **Какая** конформация более устойчива?

Хранение водорода в составе муравьиной кислоты

В 2006 году команда исследователей из EPFL (Швейцария) (C. Fellay *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008) предложила хранить H_2 в составе муравьиной кислоты. Основная идея – использовать муравьиную кислоту в качестве топлива, которое может разлагаться на рутениевом катализаторе на молекулярный водород и углекислый газ:



24. **Рассчитайте** ρ_H (плотность водорода в муравьиной кислоте) при $25^\circ C$, определяемую как масса атомов водорода на единицу объема муравьиной кислоты. **Сравните** это значение с плотностью газообразного водорода при давлении 500 бар и плотностью жидкого водорода.
25. **Рассчитайте** стандартные энтальпию и энтропию реакции (R1) при $20^\circ C$.

26. **Рассчитайте** константу равновесия реакции (R1) при 20 °С.

Муравьиную кислоту массой 2.3 г поместили в сосуд объемом 1 л, содержащий 0.1 г рутениевого катализатора, при постоянном атмосферном давлении и начальной температуре 25 °С. В газовой фазе сначала был только молекулярный азот.

27. **Определите** конечный состав газовой смеси.

Хранение водорода в гидридах металлов

Молекулярный водород можно также хранить в составе гидридов металлов. Соединения состава $X_xY_yH_n$ могут содержать большие количества водорода в компактном виде. Более того, параметры адсорбции-десорбции водорода можно варьировать, выбирая элемент X среди легких элементов (Li, Mg, B,...) и других электроположительных элементов (лантаниды), которые имеют хорошее сродство к гидридным лигандам, и элемент Y среди переходных металлов, имеющих низкое сродство к гидридным лигандам. Среди множества гидридов металлов особенно хорошо в соответствующих условиях изучены два: $LaNi_5H_6$ (300 К, 2 бар) и Mg_2NiH_4 (550 К, 4 бар).

28. **Определите** ρ_H (плотность водорода в гидриде) при 25 °С, определяемую как масса атомов водорода на единицу объема гидрида в операционных условиях.

Равновесие адсорбция-десорбция можно рассматривать как фазовый переход $A(g) \rightarrow A(адс)$. Следовательно, молекулярный водород можно считать идеальным газом и применять уравнение Клаузиуса-Клапейрона. Теплотой испарения в данном случае можно считать энтальпию адсорбции. В таблицах ниже приведена зависимость давления (МПа) от температуры (К).

$LaNi_5H_6$

P (МПа)	2.15	0.68	0.10	0.07
T (К)	370	333	285	278

Mg_2NiH_4

P (МПа)	1.94	0.71	0.26	0.10
T (К)	667	625	588	555

Таблица 1: Зависимость давления (МПа) от температуры (К) для некоторых гидридов металлов (A. Züttel, *Naturwissenschaften*, 2004)

29. Используя данные таблицы 1, **определите** энтальпии адсорбции водорода в $LaNi_5H_6$ и Mg_2NiH_4 .

Справочные данные:

Уравнение ван-дер-Ваальса: $\left(p + \frac{n^2a}{V^2}\right)(V - nb) = nRT$

Параметры уравнения ван-дер-Ваальса для H_2 :

$a = 0.2476 \text{ л}^2 \text{ бар моль}^{-2}$

$b = 0.02661 \text{ л моль}^{-1}$

Удельная теплота плавления H_2 (при стандартном давлении): $\Delta_{пл}H_m^\circ = 58.089 \text{ кДж кг}^{-1}$

Удельная теплота испарения H_2 (при стандартном давлении): $\Delta_{исп}H_m^\circ = 448.69 \text{ кДж кг}^{-1}$

Плотности

Газообразный H_2 , стандартные условия: 0.08988 г л^{-1}

Жидкий H_2 , $-252.78 \text{ }^\circ\text{C}$: 70.849 г л^{-1}

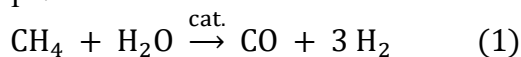
соединение	комплекс Кубаса	муравьиная кислота	$LaNi_5H_6$	Mg_2NiH_4
условия	--	$25 \text{ }^\circ\text{C}$	300 К	550 К
ρ	1.94 г см^{-3}	1.22 кг л^{-1}	8620 кг м^{-3}	2643 кг м^{-3}

Термодинамические данные при комнатных температуре и давлении ($20 \text{ }^\circ\text{C}$, 1 атм)

соединение	$HCOOH(г)$	$HCOOH(ж)$	$CO_2(г)$	$H_2(г)$	$N_2(г)$
$\Delta_f H^\circ \text{ кДж моль}^{-1}$	-378.60	-425.09	-393.51	0.00	0.00
$S_m^\circ \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$	248.70	131.84	213.79	130.68	191.61

Задача 6. Нейтрализация и обессеривание природного газа

95% молекулярного водорода производится паровой конверсией природного газа. Этот процесс аналогичен реакции метана (реакция (1)), которая происходит при $900 \text{ }^\circ\text{C}$ в присутствии катализатора.



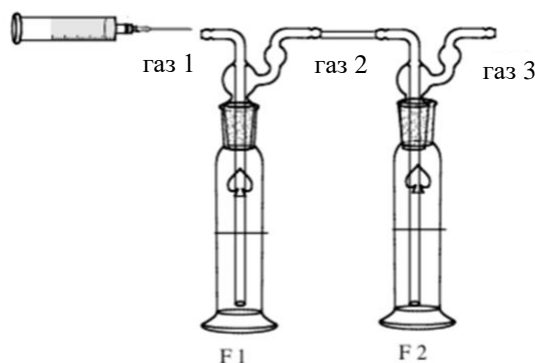
От 35% до 40% полученного водорода расходуется на синтез аммиака. Однако, всего одного атома серы на 1000 атомов никеля достаточно, чтобы отравить никелевый катализатор. Поскольку кислотные газы (H_2S и CO_2), содержащиеся в природном газе, могут повредить трубопроводы, природный газ необходимо нейтрализовать и обессерить.

Паровая конверсия природного газа

1. **Запишите** уравнение паровой конверсии алкана C_nH_{2n+2} .
2. **Рассчитайте** константу равновесия K° реакции (1) при $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Удаление кислотных газов

Общий метод удаления кислотных газов из природного газа – использование раствора амина. Одни растворы аминов способны поглощать все кислотные газы, тогда как другие селективны благодаря кинетическим различиям между H_2S и CO_2 . Это процесс описан ниже, роль углеводородов выполняет N_2 . В экспериментах производится нейтрализация двумя разными аминами: моноэтаноламином (МЕА) и метилдиэтаноломином (МДЕА), с использованием прибора, изображенного ниже.



Склянка F1 изначально содержит 100 мл 0.5 моль л^{-1} раствора амина ($n_0 = 50 \text{ ммоль}$: большой избыток).

Склянка F2 изначально содержит 100 мл 0.5 моль л^{-1} раствора NaOH (также большой избыток).

Стадия 1: образец газа (газ 1) пропускают в потоке N_2 через колбу, содержащую раствор амина; выходящий из склянки газ (газ 2) проходит через вторую колбу с раствором NaOH; газ на выходе (газ 3) больше не содержит кислотных газов.

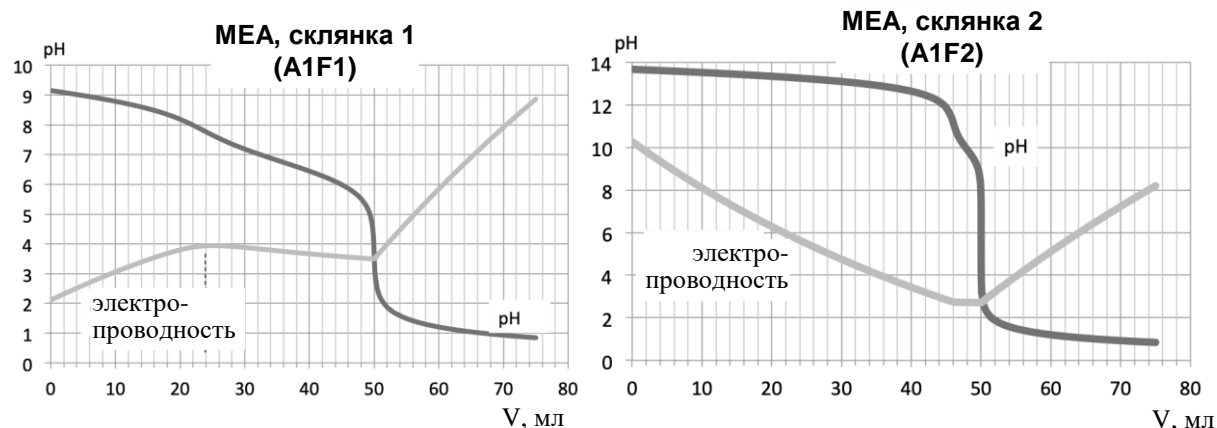
Стадия 2: жидкое содержимое каждой склянки титруют раствором HCl ($c_{\text{HCl}} = 1.0 \text{ моль л}^{-1}$). При титровании измеряются pH и электропроводность, поэтому в каждом эксперименте получают две кривые (см. ниже).

Образец газа 1 содержит n_1 ммоль O_2 , n_2 ммоль H_2S и n_3 ммоль CH_3SH . Первый эксперимент выполняют с первичным амином MEA, а второй – с третичным амином MDEA.

3. **Запишите** термодинамически необратимые ($K^\circ \gg 1$) реакции между различными кислотными газами и (i) раствором амина, (ii) раствором NaOH.

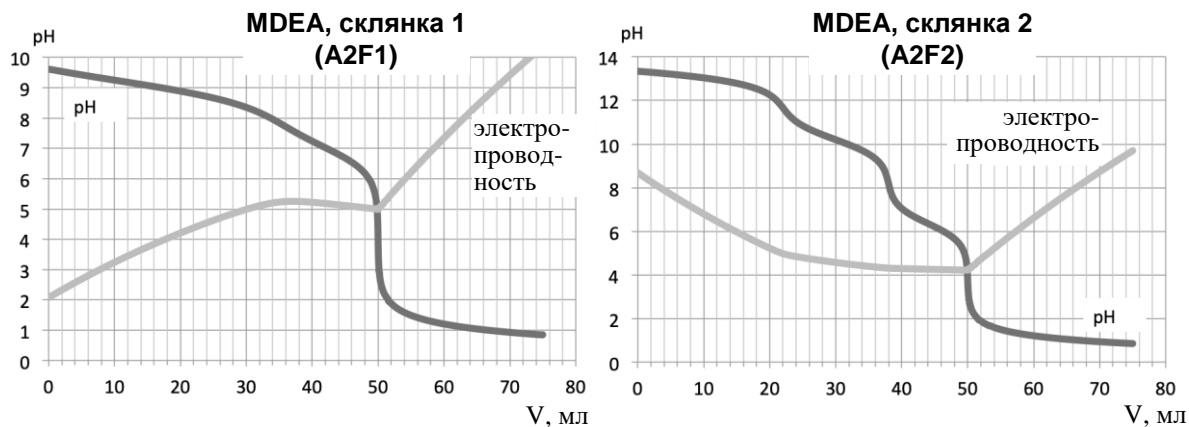
Рассмотрим сначала эксперимент с MEA, в этом случае нет кинетического торможения.

- Определите** количества каждой частицы в растворе (как функцию n_1 , n_2 и n_3) в склянке F1 перед титрованием.
- Какие(ое)** вещества(о) присутствуют(ет) в газе 2?
- Используя кривые A1F1 и A1F2, **определите** (i) n_3 и (ii) соотношение между n_1 и n_2 .



MDEA реагирует только с одним из кислотных газов, остальные реакции кинетически заторможены.

- Определите** количество реагирующего газа, используя кривую A2F1.
- Используя кривую A2F2, **определите**, с чем селективно реагирует MDEA – с CO_2 или с H_2S . **Рассчитайте** значения n_1 и n_2 .



Справочные данные при 298 К:

	$\text{CO}_2(\text{г})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	$\text{CH}_4(\text{г})$	$\text{C}_5\text{H}_{12}(\text{ж})$	$\text{CO}(\text{г})$	$\text{CH}_3\text{CH}_3(\text{г})$	$\text{H}_2(\text{г})$
$\Delta_f H^\circ$ (кДж моль $^{-1}$)	-393.5	-241.8	-74.6	-178.4	-110.5	-84.0	0.0
S_m° (Дж К $^{-1}$ моль $^{-1}$)	213.8	188.8	186.3	260.4	197.7	229.2	130.7

pK_a

Амины: MEA^+/MEA ; $\text{MDEA}^+/\text{MDEA}$

$\text{CO}_2(\text{p-p})$

H_2S

CH_3SH

$pK_a = 9.5$

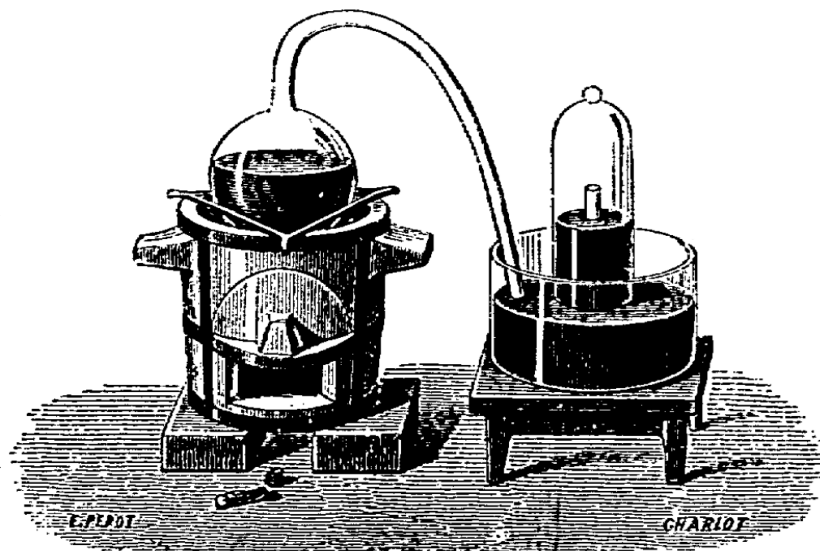
$pK_{a1} = 6.4$; $pK_{a2} = 10.3$

$pK_{a1} = 7.0$; $pK_{a2} = 13.0$

$pK_a = 10.3$

Задача 7. Эксперимент Лавуазье

В 1775 году французский химик А.Л. де Лавуазье, отец современной химии, экспериментально доказал, что кислород – составная часть воздуха.



Эксперимент Лавуазье (Bussard и Dubois, *Leçons élémentaires de chimie*, 1897)

Его эксперимент состоял в следующем:

- сначала он поместил 122 г ртути в реторту, конец которой находился внутри перевернутого сосуда (см. рисунок выше), содержащего 0.80 л воздуха и помещенного в емкость со ртутью,
- затем он нагревал реторту в течение нескольких дней, так что ртуть в ней все время кипела,
- через два дня поверхность ртути покрылась красными частицами,
- через двенадцать дней обжиг ртути завершился, поскольку толщина красного слоя перестала увеличиваться. После этого нагревание было прекращено,
- после охлаждения было замечено, что:
 - в сосуде осталось всего 0.66 л “воздуха”,
 - оставшийся “воздух” мог погасить свечу, мышь погибала в его атмосфере,
 - образовалось 2.3 г красного вещества. Он назвал его “ртутной ржавчиной”.

В таблице ниже приведены термодинамические параметры кислорода и некоторых соединений ртути при 298 К.

Вещество	$\Delta_f H^\circ$ (кДж моль ⁻¹)	S_m° (Дж К ⁻¹ моль ⁻¹)
HgO(тв) (красн)	-90	70
HgO(тв) (желт)	-87	70
Hg ₂ O(тв)	-90	
Hg(ж)		75
Hg(г)	60	175
O ₂ (г)		200

9. Стандартная мольная энтропия S_m° оксида ртути Hg_2O не была найдена экспериментально. **Выберите** значение, которое наиболее вероятно для этой величины:

- 0 Дж K^{-1} моль $^{-1}$
- 100 Дж K^{-1} моль $^{-1}$
- 200 Дж K^{-1} моль $^{-1}$
- 300 Дж K^{-1} моль $^{-1}$

10. **Запишите** уравнения образования $\text{HgO}(\text{тв})$ и $\text{Hg}_2\text{O}(\text{тв})$.

11. Предположим, что с кислородом реагирует только жидкая ртуть, и что при этом образуется только красный или желтый HgO . Используя значение, выбранное в вопросе 9, **рассчитайте** константы равновесия образования K° при 298 К для: а) красного HgO , б) желтого HgO и в) Hg_2O .

Красная и желтая формы оксида ртути (II) имеют, в частности, очень близкие стандартные потенциалы и почти одинаковые магнитные восприимчивости. Однако, в желтой форме больше структурных дефектов, чем в красной. Красный оксид ртути может быть получен медленным пиролизом $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, а желтый – осаждением ионов ртути (II) в щелочной среде.

12. **Запишите** химические уравнения этих процессов.

Эксперимент Лавуазье ближе по сути к пиролизу, поскольку использовалось нагревание и отсутствовала водная среда. Это отчасти объясняет образование красного оксида в опыте Лавуазье. Ниже будем считать красную форму основным продуктом реакции.

13. **Рассчитайте** конечные теоретические количества всех участников реакции по окончании опыта Лавуазье.

14. **Рассчитайте** теоретическую массу оксида ртути (II) после опыта.

15. **Выберите** правильное объяснение того, что масса оксида, полученного в опыте Лавуазье, отличалась от теоретической.

- Образовались другие оксиды типа HgO_x ($x > 1$).
- Выход – не максимальный.
- Лавуазье измерял объем при $T < 25^\circ\text{C}$.
- Ртутная ржавчина содержит также Hg_xN_y .

Задача 8. Какое это вино? Слепая дегустация

Брожение виноградного сока – важнейший этап производства вина. Во время этого биохимического процесса сахара, содержащиеся в винограде, превращаются в этанол. Этот процесс осуществляется природными микроорганизмами, которые присутствуют, в частности, на поверхности плодов. Одним из сахаров, на которые действуют микроорганизмы, является глюкоза. В этой задаче мы не будем рассматривать механизм действия микроорганизмов.

1. **Запишите** уравнение превращения твердой глюкозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{тв})$) в жидкий этанол ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}(\text{ж})$) и углекислый газ. Требуется ли данная реакция присутствия кислорода? (**Да/Нет**)

2. **Рассчитайте** стандартные энтальпию, энтропию и энергию Гиббса этой реакции при 298 К. Выделяется ли теплота? (Да/Нет)

Превращение глюкозы в углекислый газ и воду называют клеточным дыханием.

3. **Запишите** уравнение превращения глюкозы в углекислый газ и воду. Требуется ли данная реакция присутствия кислорода? (Да/Нет)

Концентрация этанола в различных винах сильно варьируется. Некоторые рислинги из Германии (например, “kabinett”) содержат всего 7–8 об.% этанола, тогда как в винах Шатоней дю Пап (долина Роны, Франция) этанола обычно 14 об.% (“объемный %” определяется как отношение объема этанола к объему вина, умноженное на 100%, при 298 К). Очень важно контролировать концентрацию этанола в виноградном соке в процессе брожения. Для определения содержания этанола в вине использовали следующую процедуру: вино X разбавили в 50 раз дистиллированной водой. Полученный водный раствор добавляли по каплям к 100 мл водного раствора дихромата калия ($5.0 \cdot 10^{-3}$ моль·л⁻¹), содержащего серную кислоту (0.1 моль л⁻¹). Объем добавленного раствора в точке эквивалентности составил $V_e = 15$ мл.

4. **Запишите** уравнение окисления этанола дихромат-анионами.
5. **Рассчитайте** константу равновесия этой реакции. Можно ли реакцию использовать для определения концентрации этанола в вине? (Да/Нет)
6. **Рассчитайте** pH подкисленного раствора дихромата калия перед титрованием. Серную кислоту считайте сильной одноосновной кислотой.
7. **Рассчитайте** pH раствора в точке эквивалентности (серная кислота – сильная одноосновная). Можно ли надежно определить точку эквивалентности по изменению pH раствора? (Да/Нет)
8. **Рассчитайте** концентрацию этанола (в об.%) в вине X. Это немецкий рислинг или французское Шатоней дю Пап?

Справочные данные:

Термодинамические данные (при 298 К):

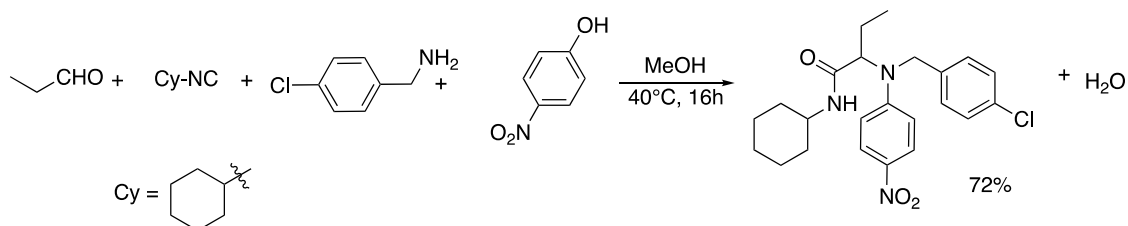
	CO ₂ (г)	Глюкоза(тв)	Этанол(ж)
$\Delta_f H^\circ$ (кДж моль ⁻¹)	-393.5	-1274	-277.0
S°_m (Дж моль ⁻¹ К ⁻¹)	213.6	212.1	160.7

	Cr ₂ O ₇ ²⁻ /Cr ³⁺	CH ₃ COOH/CH ₃ CH ₂ OH
E° (В)	1.33	0.19

Плотность этанола при 298 К: 0.79 г см⁻³

Задача 9. Нитрофенолы: синтез и физические свойства

Многокомпонентными реакциями называют процессы, в которых в реакцию вступают три и более веществ, и все они входят в состав продукта. Примером служит сочетание Уги-Смайlsa, которое исследовали в 2005 г. французские химики L. El-Kaïm и L. Grimaud. В последнее десятилетие эту реакцию широко применяли для синтеза различных гетероциклических соединений, комбинируя ее с последующей конденсацией. В реакции участвуют альдегид, амин, изоцианид и активированные фенолы, например, нитрофенолы.

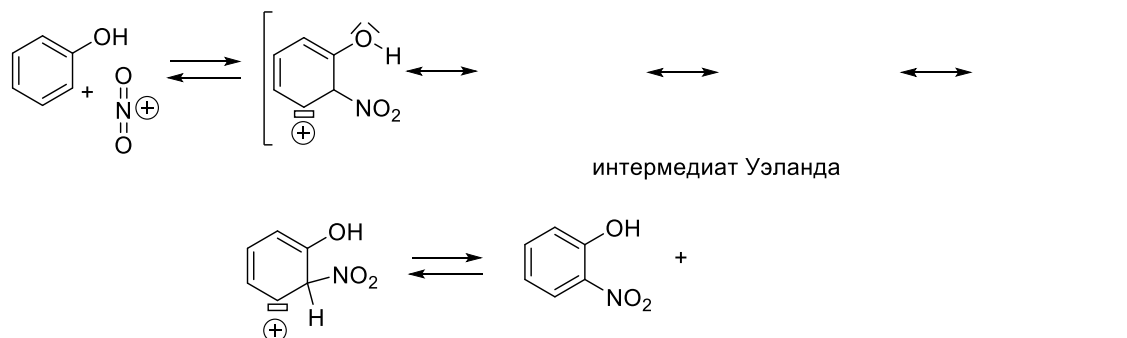


В этой задаче рассматривается синтез нитрофенолов и изучаются некоторые физические свойства 4-нитрофенола.

Синтез нитрофенолов

В трехгорлой колбе приготовили раствор из 20.0 г нитрата натрия (235 ммоль) и 50.0 мл воды. После охлаждения раствора на ледяной бане к нему маленькими порциями добавили концентрированную серную кислоту (H₂SO₄, 14.5 мл). Затем медленно, при интенсивном перемешивании прилили раствор фенола (12.5 г в 5.00 мл воды, 133 ммоль). Содержимое колбы перемешивали в течение 2 часов, при этом температуру поддерживали ниже 20 °С. При упаривании раствора получили желтое соединение, 2-нитрофенол (46.5 ммоль). Отогнанную жидкость собрали в колбе для перегонки, охладили, затем добавили 2.00 моль л⁻¹ раствор NaOH до pH = 8-9 и активированный уголь (2.00 г). Затем смесь прокипятили с обратным холодильником в течение 5 минут и сразу же отфильтровали. После отгонки 30 мл воды концентрированную смесь охладили на ледяной бане. Полученные кристаллы растворили в 50.0 мл соляной кислоты (HCl, 3.7%), прокипятили и перекристаллизовали. Получили 4-нитрофенол (20.0 ммоль).

1. Ниже приведена схема образования 2-нитрофенола из катиона нитрония NO₂⁺. **Изобразите** пропущенные интермеидаты и продукты.



2. **Укажите**, по меньшей мере, два дополнительных продукта, образование которых объясняет низкий выход 2-нитрофенола и 4-нитрофенола.

Полученные 2-нитрофенол и 4-нитрофенол охарактеризовали с помощью ^1H ЯМР, измерений температуры плавления, температуры кипения и растворимости в воде. Результаты приведены ниже и зашифрованы символами **A** и **B**.

^1H ЯМР A и B:

A (δ , м.д. в CDCl_3): 10.6 (интенс. с, 1H), 8.1 (в, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.6 (дд, $J = 8.5, 8.4$ Гц, 1H), 7.2 (д, $J = 8.4$ Гц, 1H), 7.0 (дд, $J = 8.5, 8.4$ Гц, 1H)

B (δ , м.д. в DMSO-d^6): 11.1 (интенс. с, 1H), 8.1 (д, $J = 9.1$ Гц, 2H), 7.0 (д, $J = 9.1$ Гц, 2H)

Свойства	т.пл.	т.кип.	Растворимость в воде (298K)
A	44 °C	214 °C	2 г л ⁻¹
B	113-115 °C	--	15 г л ⁻¹

- Используя данные ЯМР, **определите**, какие продукты (2-нитрофенол или 4-нитрофенол) соответствуют обозначениям **A** и **B**. Ответ обоснуйте с помощью химсдвигов.
- Какое(ие) взаимодействие(я) между **B** и водой объясняет его более высокую растворимость по сравнению с **A**? **Выберите** правильный(е) ответ(ы).
 - Межмолекулярные водородные связи
 - Внутримолекулярные водородные связи
 - Электростатические взаимодействия
 - Ван-дер-Ваальсовы взаимодействия
 - Ковалентные связи

Для проверки чистоты веществ **A** и **B** была проведена тонкослойная хроматография (ТСХ) на силикагеле. Элюэнтom служила смесь пентан/диэтиловый эфир (7:3 по объему). После проявления пятен УФ светом были измерены факторы удерживания (0.4 и 0.9).

- Выберите** правильное(ые) утверждение(я).

A имеет

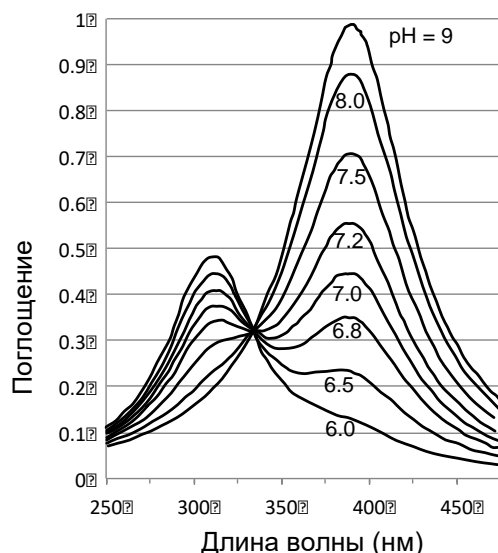
- более низкий
- более высокий

R_f , чем **B**, поскольку:

- A** образует межмолекулярные водородные связи с силикагелем.
- A** образует внутримолекулярные водородные связи.
- B** образует межмолекулярные водородные связи с силикагелем.
- B** образует внутримолекулярные водородные связи.

Характеристика 4-нитрофенола

Поглощение. Зависимости поглощения (A) от длины волны при различных рН приведены на рисунке ниже. Поглощение выше 450 нм пренебрежимо мало. Максимумы в спектре соответствуют длинам волн 310 нм и 390 нм.



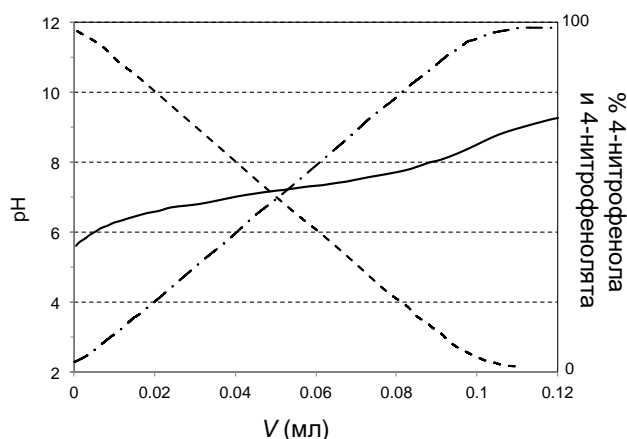
6. Какой цвет имеет раствор 4-нитрофенола в нейтральной водной среде? **Выберите** правильный ответ.

- Синий Зеленый Розовый Фиолетовый Красный Желтый

7. **Выберите** правильное утверждение.

- 4-нитрофенол поглощает при больших длинах волн, чем сопряженное ему основание, так как сопряжение в его структуре играет более важную роль.
- 4-нитрофенол поглощает при больших длинах волн, чем сопряженное ему основание, так как сопряжение в его структуре играет менее важную роль.
- 4-нитрофенол поглощает при меньших длинах волн, чем сопряженное ему основание, так как сопряжение в его структуре играет более важную роль.
- 4-нитрофенол поглощает при меньших длинах волн, чем сопряженное ему основание, так как сопряжение в его структуре играет менее важную роль.

Определение pK_a . 10 мл раствора 4-нитрофенола ($c = 1.00 \cdot 10^{-4}$ моль $л^{-1}$) титровали $1.00 \cdot 10^{-2}$ моль $л^{-1}$ раствором NaOH. На рисунке ниже показано рассчитанное теоретически изменение pH в зависимости от объема раствора NaOH (сплошная кривая). Пунктирными линиями изображены рассчитанные доли 4-нитрофенола и 4-нитрофенолята в растворе.



8. **Отнесите** каждую кривую к 4-нитрофенолу или 4-нитрофеноляту.

9. **Оцените** pK_a 4-нитрофенола.

Согласно теоретической кривой, скачок pH очень небольшой, что делает экспериментальные данные трудными для анализа.

10. Какой(ие) альтернативный(е) метод(ы) можно использовать для титрования 4-нитрофенола? **Выберите** правильный(е) ответ(ы).

- УФ-видимую спектроскопию
- Потенциометрию
- ЯМР
- Кондуктометрию

Задача 10. Французский каменный цветок

Ломонтит – это природный цеолит, гидратированный алюмосиликат кальция состава $(CaO)_x(A)_y(B)_z \cdot yH_2O$, где **A** и **B** – оксиды. В сухом воздухе он обезвоживается и становится очень хрупким. Благодаря этому свойству его сначала назвали *zéolithe efflorescente* (каменный цветок). Но позднее минерал получил название в честь французского минералога Ф. Жилия де Ломона, который открыл его в 1785 году



Ломонтит с месторождения Espira-de-l'Agly, France (© Christian Berbain)

Ломонтит кристаллизуется в моноклинной системе с параметрами: $a = 1.49$ нм, $b = 1.37$ нм, $c = 0.76$ нм, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 112^\circ$, $Z = 4$. Плотность минерала $\rho = 2.17$ г см⁻³. При нагревании в сухом воздухе минерал теряет 15.3% массы, и дальнейшего изменения массы не происходит.

1. **Рассчитайте** индекс y при воде в формуле ломонтита.

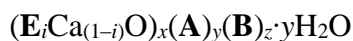
Указание 1: объем моноклинной элементарной ячейки $V = abc \times \sin \beta$.

Указание 2: масса m 4-х формульных единиц $(\text{CaO})_x(\text{A})_y(\text{B})_z \cdot y\text{H}_2\text{O}$ в элементарной ячейке: $m = 4 M/N_A$, где M – молярная масса минерала, N_A – постоянная Авогадро. Кроме того, $m = \rho V$, где ρ – плотность минерала, V – объем элементарной ячейки.

Для определения состава минерала 0.500 г ломонтита поместили в тигель, добавили 2 мл концентрированной соляной кислоты и нагрели до 90 °С. Затем образец промыли дистиллированной водой и высушили при 120 °С в течение нескольких часов. Твердый остаток поместили в другой тигель ($m_0 = 14.375$ г) и прокалили при температуре 900 °С до постоянной массы. Конечная масса тигля вместе с содержимым составила $m_1 = 14.630$ г. Твердый остаток представляет собой чистое бинарное соединение, не содержащее атомов хлора.

2. **Определите** формулы **A** и **B** и значения x и z .

Некоторые образцы ломонтита окрашены в оранжевый цвет. Окраска вызвана присутствием примеси – элемента **E**, который частично замещает кальций, образуя соединение состава:



Навеску 0.500 г минерала растворили в азотной кислоте и получили тот же осадок, что и в предыдущем опыте. Фильтрат отделили. При добавлении нескольких капель раствора NH_4SCN к фильтрату последний окрасился в ярко-красный цвет. Затем фильтрат нейтрализовали избытком концентрированного водного раствора аммиака (NH_3) до полного выпадения осадка. Осадок отфильтровали, промыли водой и растворили в 1 М серной кислоте (H_2SO_4), а затем добавили избыток цинкового порошка. Избыток порошка отфильтровали, а раствор перенесли в мерную колбу на 100.0 мл и довели до метки дистиллированной водой.

Аликвоту 20.0 мл перенесли в колбу для титрования и оттитровали потенциометрически (с использованием стандартного каломельного электрода (SCE)). Было израсходовано 5.15 мл 2.00 ммоль л^{-1} раствора $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ в 1 моль л^{-1} H_2SO_4 .

3. **Установите** элемент **E**.

4. **Запишите** уравнения реакций, происходящих при подготовке аликвоты и титровании.

5. **Определите** количество примеси **E** (в мол. % относительно Ca).

6. **Докажите**, что потенциал в точке эквивалентности $E_{e.p.}$ может быть записан следующим образом:

$$E_{e.p.} = \frac{1}{2} (E^\circ(\text{E}^{3+}/\text{E}^{2+}) + E^\circ(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}))$$

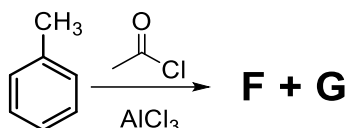
7. Используя нижеприведенную таблицу, **укажите** два наилучших индикатора для данного титрования.

Индикатор	E° (В /SCE)	Цвет	
		Окисленная форма	Восстановленная форма
дифениламин-4-сульфоновая кислота, натриевая соль	0.60	синий	бесцв.
5,6-диметил-10-фенантролин	0.73	желтый	красный

3,3'-диметоксибензидин	0.54	красный	бесцв.
сафранин Т	0.00	фиолетовый	бесцв.
4-этоксихризоидин гидрохлорид	0.76	красный	желтый
1,2-бензантрацен	1.00	бесцв.	бесцв.

Цеолиты широко применяются в гетерогенном катализе благодаря своей высокой удельной поверхности, пористой структуре и большому числу кислотных центров. Высокоорганизованная пористая структура цеолитов обеспечивает эффект молекулярного сита. Этот эффект приводит к увеличению селективности некоторых реакций, в которых реагенты и продукты имеют кинетический диаметр (т.е., типичное расстояние, при котором молекула будет сталкиваться с препятствием), близкий к размеру пор цеолита. В ломонтите наибольшие поры имеют диаметр $d_{\max} = 0.604$ нм. Для сравнения, кинетический диаметр бензола, 1,4-диметилбензола и толуола равен 0.585 нм, а 1,2-диметилбензола – $d = 0.680$ нм.

Рассмотрим следующую реакцию:



8. **Изобразите** структуры главных продуктов **F** и **G**.

9. Реакцию можно катализировать ломонтитом. **Определите**, какой продукт будет преимущественно образовываться в системе пор минерала.

Справочные данные при T = 298 K:

$$E^{\circ}(\text{E}^{3+}/\text{E}^{2+}) = 0.53 \text{ В /SCE}$$

$$E^{\circ}(\text{NO}_3^-/\text{NO}_2) = 0.56 \text{ В /SCE}$$

$$E^{\circ}(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -1.00 \text{ В /SCE}$$

$$E^{\circ}(\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}) = 1.09 \text{ В /SCE}$$

$$E(\text{SCE}) = 0.24 \text{ В}$$

$$E^{\circ}(\text{Ox/Red}) (\text{В /SCE}) = E^{\circ}(\text{Ox/Red})(\text{В /SHE}) - E(\text{SCE}) (\text{В})$$

Задача 11. Минерал победителей

Минерал пироморфит (от греческого *pyro* – огонь и *morpho* – форма) имеет формулу: $A_5(PO_4)_3B$. Он получил свое название благодаря способности к перекристаллизации после плавления. Поэтому его иногда также называют *минералом победителей*. Во Франции залежи этого минерала находятся в центральном регионе.

Пироморфит кристаллизуется в гексагональной системе с параметрами: $a = b = 0.999$ нм, $c = 0.733$ нм, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 120^\circ$, $Z = 2$. Его плотность: $\rho = 7.111$ г см⁻³.

Навеску пироморфита массой 1.000 г растворили в концентрированной азотной кислоте и раствор нейтрализовали гидроксидом калия до $pH \approx 5$. Для образования 1.700 г ярко-желтого осадка к этому раствору потребовалось добавить 1.224 г KI.



Pyromorphite from Chaillac Mine, Centre, France (© Didier Descouens)

1. **Определите** формулу пироморфита.

Указание 1: объем гексагональной элементарной ячейки $V = abc \times \sin \beta$.

Указание 2: масса m 2-х формульных единиц $A_5(PO_4)_3B$ в одной элементарной ячейке: $m = 2M/N_A$, где M – молярная масса минерала, N_A – постоянная Авогадро. Кроме того, $m = \rho V$, где ρ – плотность минерала, V – объем элементарной ячейки.

2. **Запишите** уравнение реакции, которая может произойти при избытке KI.

В некоторых случаях элемент **A** может быть замещен на элемент **C** в значительных количествах. Атомная масса **A** в 3.98 больше атомной массы **C**. Для определения количества примеси 1.00 г минерала растворили в HNO_3 . После добавления Na_2SO_4 к раствору выпал белый осадок. Его отфильтровали, а фильтрат добавили к водному раствору NH_3 . Выпавший $C(OH)_n$ отделили и растворили в растворе H_2SO_4 . Для титрования $C(+n)$ эту примесь надо предварительно окислить до $C(+m)$. Для этого раствора $C(+n)$ в H_2SO_4 нагрели в присутствии $Ag_2S_2O_8$ (Ag^+ играет роль катализатора). Полученный раствор перенесли в мерную колбу на 100.0 мл и довели до метки дистиллированной водой. Аликвоту 10.0 мл перенесли в колбу для титрования. Затем добавили 10.0 мл 0.100 моль л⁻¹ подкисленного раствора $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$. Полученную смесь оттитровали 15.0 мл водного раствора $KMnO_4$ с концентрацией $9.44 \cdot 10^{-3}$ моль л⁻¹.

3. **Установите** элемент **C**. **Запишите** уравнения всех реакций, упомянутых в предыдущем параграфе.

4. **Рассчитайте** долю **C** в исследуемом пироморфите (масс. %).

5. **Рассчитайте** константу равновесия реакции титрования в расчете на один эквивалент перманганат-ионов при 298 К.

Mn^{2+} может быть добавлен к раствору для определения полноты предварительного окисления до $C(+n)$.

6. **Запишите** уравнение реакции, которая доказывает полноту предварительного окисления до $C(+n)$. **Подчеркните** формулу частицы, по которой судят о полноте.
7. Почему для окислительно-восстановительного титрования часто используют $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ вместо $FeSO_4$? **Выберите** правильный ответ:
- $FeSO_4$ неустойчив и быстро окисляется кислородом воздуха.
 - $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ лучше растворим, чем $FeSO_4$.
 - $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$ дешевле, чем $FeSO_4$.

Справочные данные при 298 К:

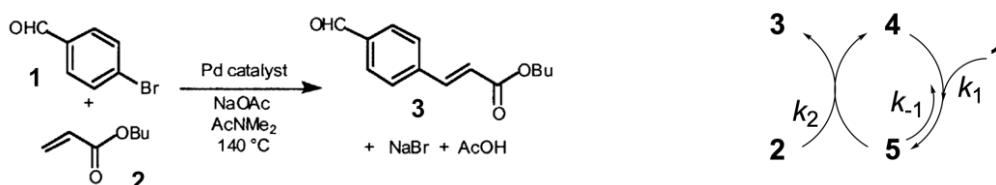
$$E^\circ(MnO_4^-/Mn^{2+}) = 1.51 \text{ В /SHE}$$

$$E^\circ(Fe^{3+}/Fe^{2+}) = 0.77 \text{ В /SHE}$$

$$E^\circ(C(+m)/C(+n)) = 1.33 \text{ В /SHE}$$

Задача 12. Кинетический анализ хода реакции

Изучение кинетики многостадийных органических реакций играет огромную роль в фундаментальных механистических исследованиях и имеет практическое значение для органического синтеза. Кинетический анализ хода реакции – это методология, использующая большие массивы данных, которые можно получить из непрерывного мониторинга реакций. На рисунке ниже изображена схема реакции Хека, катализируемой комплексом палладия, и ее механизм, включающий каталитический цикл, где **1** реагирует с катализатором **4**, образуя интермедиат **5** (константа скорости k_1). Обратная реакция происходит с константой скорости k_{-1} . Последующая реакция интермедиата с другим субстратом **2** дает продукт **3** и высвобождает катализатор **4** (константа скорости k_2). Точная природа палладиевых комплексов **4** и **5** неизвестна.



- Выразите** скорость реакции r через константу скорости k_2 и текущие концентрации веществ **2** и **5** ($[2]$ и $[5]$, соответственно).
- Выразите** общую концентрацию катализатора $[4]_{\text{общ}}$ через $[4]$ и $[5]$.
- Предполагая, что интермедиат **5** находится в квазистационарном состоянии, **покажите**, что скорость r реакции можно выразить следующим образом:

$$r = \frac{k_1 k_2 [1][2][4]_{\text{общ}}}{k_{-1} + k_1 [1] + k_2 [2]}$$

Определим параметр [“избыток”] как разность между начальными концентрациями двух субстратов:

$$[\text{“избыток”}] = [2]_0 - [1]_0$$

Текущие концентрации также связаны с «избытком»:

$$[2] = [2]_0 - [1]_0 + [1] = [\text{“избыток”}] + [1]$$

4. **Покажите**, что скорость реакции можно представить в виде:

$$r = a \frac{[\text{«избыток»}][1] + [1]^2}{1 + b[1]} [4]_{\text{общ}}$$

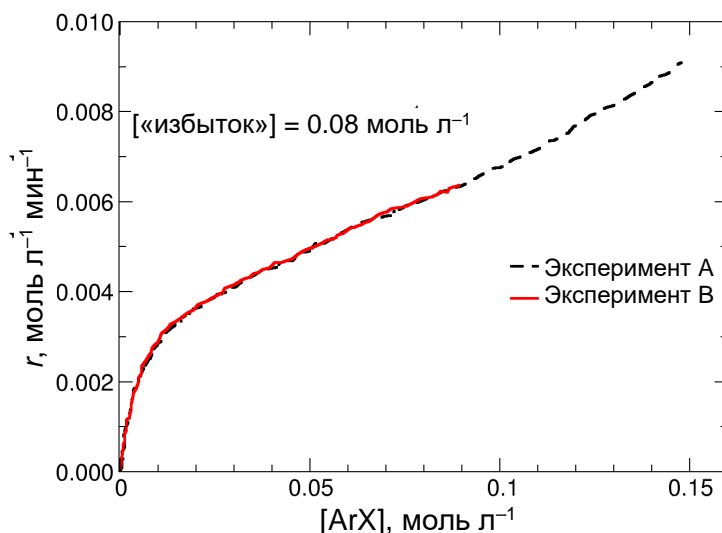
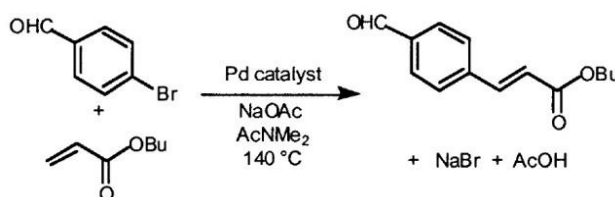
где $a = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2 [\text{«избыток»}]}$ и $b = \frac{k_1 + k_2}{k_{-1} + k_2 [\text{«избыток»}]}$

Для заданных условий эксперимента значения $[4]_{\text{общ}}$ и [«избыток»] являются постоянными, поэтому единственная переменная величина – [1]. Таким образом, имеется прямая связь между скоростью реакции r и текущей концентрацией одного из реагентов [1], которую можно определить, например, спектрофотометрически.

Можно также использовать калориметрические методы. Для этого измеряют поток теплоты, входящей в реактор или выходящей из него, в зависимости от времени при постоянной температуре. Предположим, что в реакторе происходит только реакция $1 + 2 \rightarrow 3$.

5. **Запишите** соотношение между потоком теплоты $dq(t)$ в момент времени t за период dt , объемом реактора V , энтальпией реакции $\Delta_r H$ и скоростью реакции r .

Комбинируя данные, полученные с помощью различных экспериментальных методов, можно построить графики зависимости скорости реакции r от концентрации **1**. На рисунке ниже приведена такая зависимость – скорости реакции Хека r от концентрации субстрата ArX. Приведены результаты двух экспериментов с разными начальными условиями, но одинаковыми значениями общей концентрации катализатора и [«избытка»].



Эксперимент А: $[ArX]_0 = 0.16 \text{ моль л}^{-1}$ и $[алкен]_0 = 0.24 \text{ моль л}^{-1}$

Эксперимент В: $[ArX]_0 = 0.12 \text{ моль л}^{-1}$ и $[алкен]_0 = 0.20 \text{ моль л}^{-1}$

6. Для заданной концентрации $[ArX]$ на графике, в каком эксперименте образуется больше продукта? (**Эксперимент А / Эксперимент В**)

7. Для заданной концентрации $[AgX]$ на графике, в какой реакции катализатор совершит больше оборотов? (Эксперимент А / Эксперимент В)

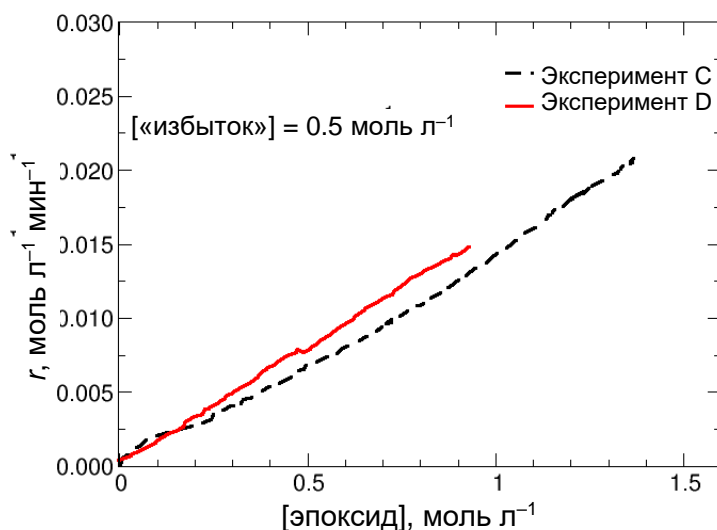
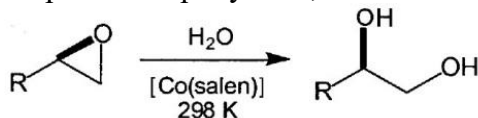
В последующих вопросах выберите правильный ответ (Истина / Ложь).

8. Ингибирование продуктом сильнее уменьшит скорость той реакции, в которой образуется больше продукта. (Истина / Ложь)

9. Дезактивация катализатора уменьшит скорость той реакции, где катализатор сделал больше оборотов. (Истина / Ложь)

10. Ни дезактивация катализатора, ни ингибирование продуктом не имеют места в реакции Хека. (Истина / Ложь)

Ниже показаны экспериментальные данные по кинетическому анализу раскрытия эпоксидного цикла, катализируемого комплексом кобальта. Здесь ситуация отличается от предыдущей. При одной и той же текущей концентрации эпоксида немного более высокая скорость наблюдалась в эксперименте D (меньшая начальная концентрация), чем в эксперименте C (большая начальная концентрация). Это свидетельствует о том, что имеет место либо ингибирование продуктом, либо дезактивация катализатора.



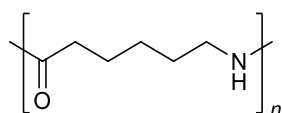
Эксперимент C: $[\text{эпоксид}]_0 = 1.5 \text{ моль л}^{-1}$ и $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 2.0 \text{ моль л}^{-1}$
 Эксперимент D: $[\text{эпоксид}]_0 = 1.0 \text{ моль л}^{-1}$ и $[\text{H}_2\text{O}]_0 = 1.5 \text{ моль л}^{-1}$

Рассмотрим еще один эксперимент, E, который проводится при тех же начальных условиях, что и эксперимент D, но некоторое количество продукта присутствовало с самого начала реакции.

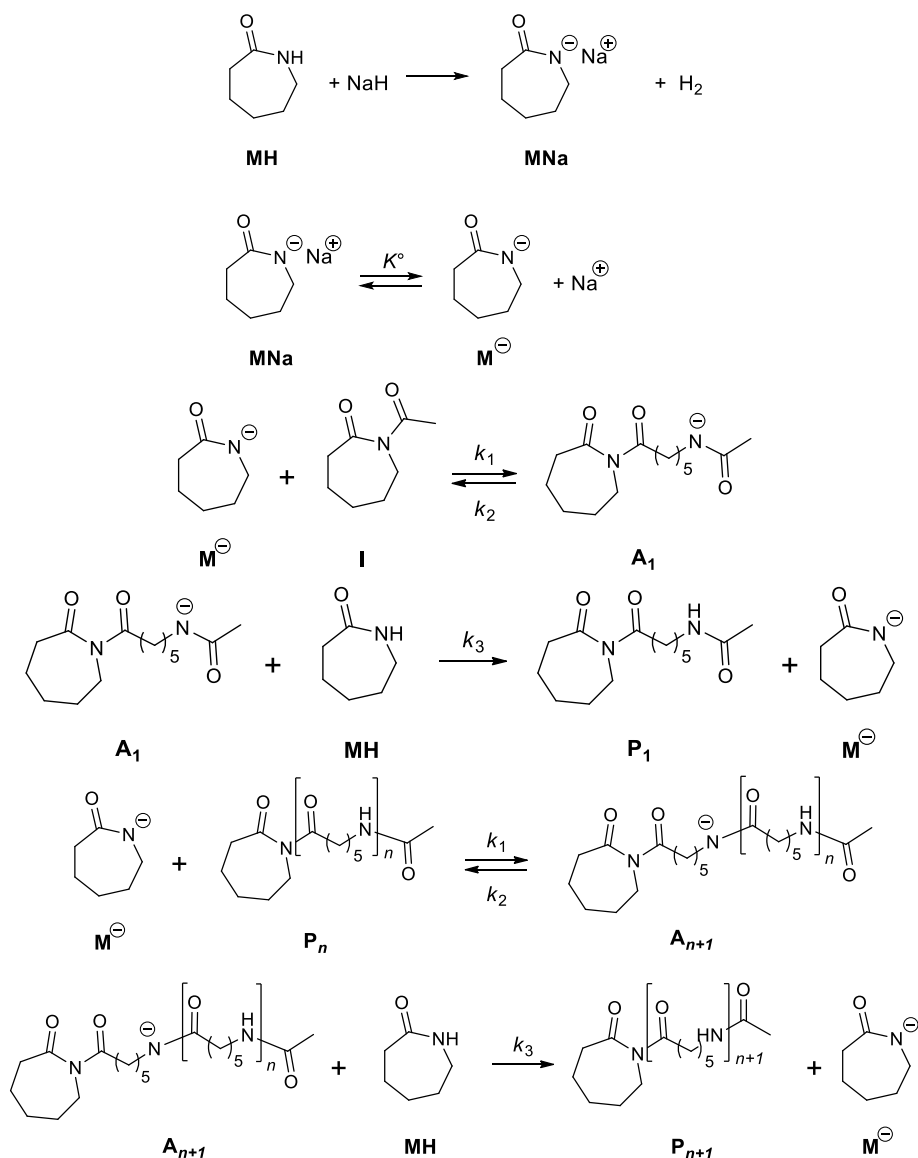
11. Если в эксперименте E кривая зависимости скорости от концентрации совпадает с кривой для эксперимента D, то в системе имеет место дезактивация катализатора. (Истина / Ложь)

Задача 13. Найлон 6

Найлон 6 – синтетический линейный полиамид. Его мономерное звено содержит 6 атомов углерода, оно показано ниже. Полимер был впервые синтезирован П. Шлэком в немецком концерне И.Г.Фарбен. В большинстве случаев найлон 6 – частично кристаллический полимер, его производят в виде волокнистых нитей. Найлон – прочный материал с хорошей термической и химической стойкостью.



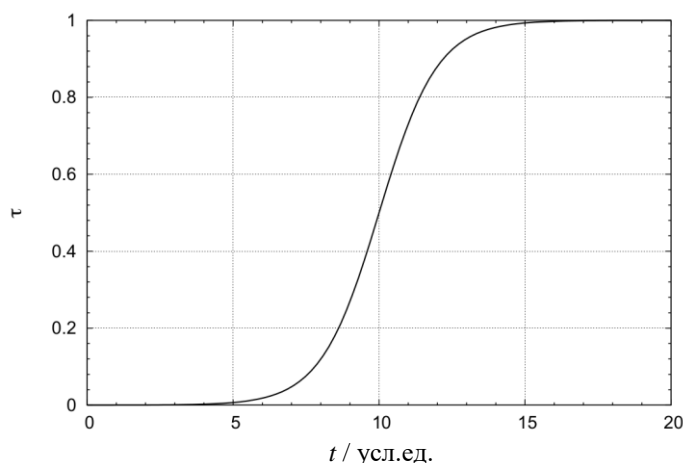
Найлон 6 можно получить из ϵ -капролактама путем каталитической анионной полимеризации с раскрытием цикла. Полимеризацию можно ускорить с помощью ацилированного лактама **I**. Один из возможных механизмов этой реакции приведен ниже.



Самую первую стадию мы здесь не рассматриваем. Будем предполагать, что никакие другие реакции, кроме перечисленных, не протекают.

1. **Выведите** соотношение между концентрациями $[I]_0$ (начальная концентрация **I**), $[I]$, $\sum_{i=1}^n [A_i]$ и $\sum_{i=1}^n [P_i]$.
2. **Примените** квазистационарное приближение ко всем интермедиатам **A_n**.
3. **Выведите** скорость расходования мономера **MH** как функцию величин $[I]_0$, $[MNa]$, $[MH]$, k_i и K° .
4. **Покажите**, что, в зависимости от лимитирующей стадии, порядок по мономеру **MH** может быть равен 0 или 1, и **найдите** степень конверсии τ , т.е. долю исходной концентрации мономера, которая была израсходована.
5. В двух предельных случаях, рассмотренных в предыдущем пункте, **постройте** зависимость степени конверсии мономера **MH** от времени.

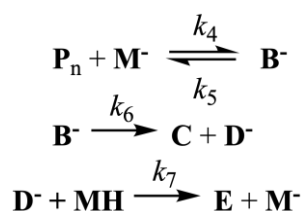
Зависимость степени конверсии мономера τ от времени, найденная Macosco *et al.*, имеет вид:



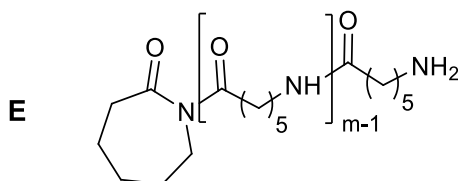
6. Что выражает форма данной кривой? **Выберите** правильный(е) ответ(ы).

- Эффект ингибирования мономером
- Колебательную реакцию
- Реакцию 2-го порядка
- Автокаталитический процесс
- Каталитическую реакцию

Для объяснения экспериментальных кинетических данных был предложен другой механизм. Побочная реакция уменьшает степень полимеризация найлона:



E имеет структуру:



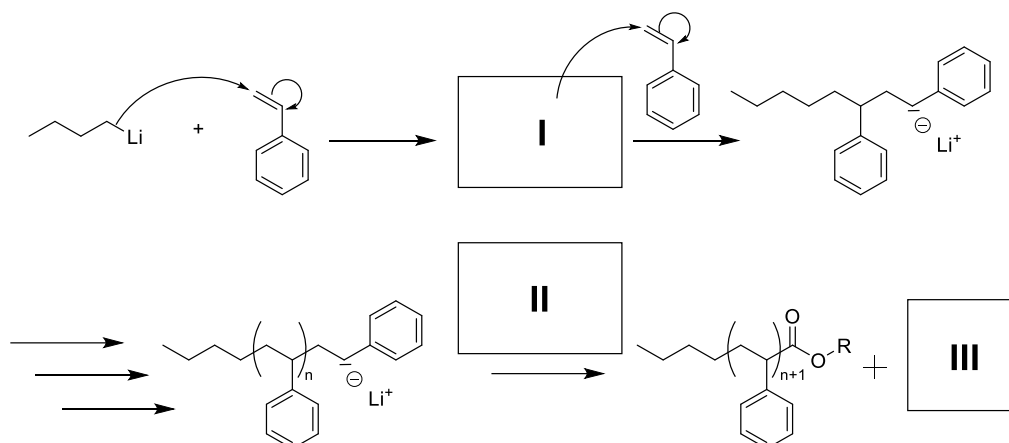
7. **Изобразите** возможные структуры **B⁻**, **C** и **D⁻**.
8. В рамках данного механизма скорость расходования мономера **MH** пропорциональна $[MH]([MH]_0 - [MH])$. **Изобразите** зависимость скорости потребления мономера **MH** от концентрации мономера $[MH]$. **Найдите** концентрацию мономера, при которой скорость – наибольшая.

Задача 14. Синтез блок-сополимеров с последующей эксклюзионной хроматографией

Полимеры и полимерные материалы обладают самыми разнообразными свойствами. На практике бывает необходимо объединить в одном материале разные свойства, например, химические, термические или механические. Один из способов достичь такой комбинации – объединить полимеры с известными свойствами в блок-сополимеры. Мы обсудим стратегию синтеза и методы описания блок-сополимеров стирола и диметилсилоксана.

Синтез полистирола (ПС)

1. Известны три типа инициаторов: анионной, катионной и свободнорадикальной полимеризации. В приведенном ниже списке укажите инициатор(ы) анионной полимеризации. **Выберите** правильный(е) ответ(ы).
 - Пероксид бензоила
 - Серная кислота
 - Азобисизобутиронитрил (АИБН)
 - n*-Бутиллитий (*n*-BuLi)
2. **Заполните** схему механизма полимеризации при синтезе полистирола из стирола в присутствии *n*-BuLi (блок **I**). **Приведите** пример реакционной частицы, которую можно использовать для получения концевого сложного эфира на стадии обрыва (блок **II**), и соответствующего второго продукта (блок **III**).

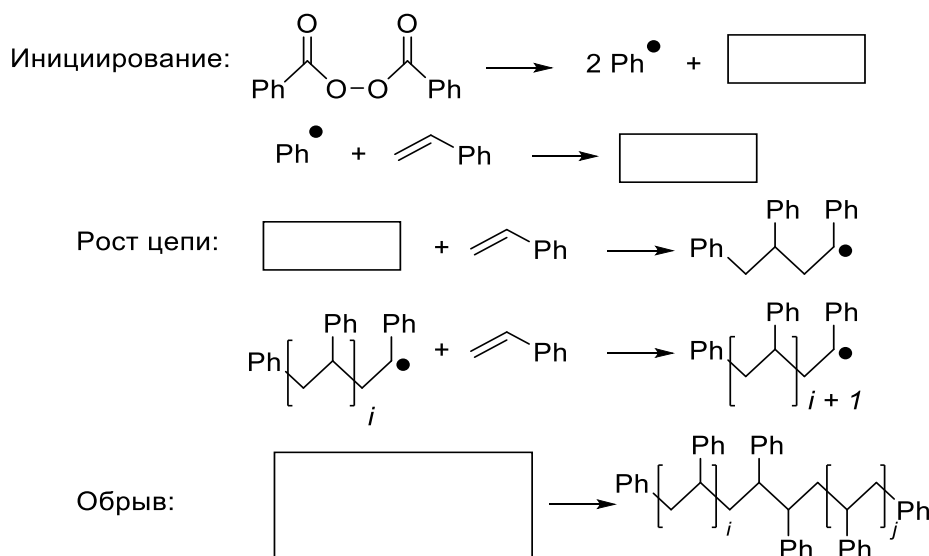


Для дальнейшего обозначим: **M** – мономер, **A** – инициатор, и **AM_i** – растущий полимер со степенью полимеризации *i*. Константа скорости развития цепи k_p – одна и та же на каждой стадии роста. k_a – константа скорости стадии иницирования. Считаем, что реакция иницирования – быстрая и протекает до конца.

3. **Сравните** k_a и k_p .
4. **Выразите** скорость расходования мономера **M** через константу скорости k_p , концентрацию растущего полимера $[AM_i]$, концентрацию мономера $[M]$, время и *i*.

Будем считать, что концентрация активных частиц постоянна и равна *C*.

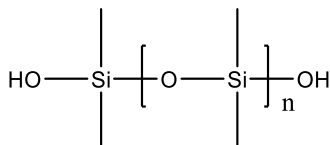
5. **Запишите** скорость расходования мономера **M**, полученную в п. 4, через *C*, $[M]$ и k_p .
6. **Выведите** из этого уравнения время полупревращения мономера ($t_{1/2}$) через k_p и *C*.
7. Рассмотрим теперь другие условия синтеза полистирола. **Заполните** молекулами схему механизма, приведенную ниже.



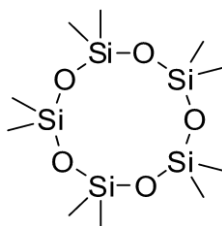
8. Является ли этот синтез полистирола региоселективным? (**Да/Нет**)

Синтез полидиметилсилоксана (ПДМС)

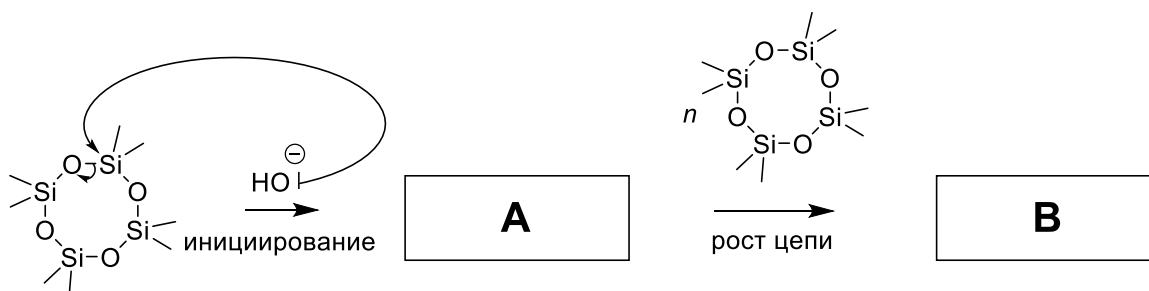
Изучим теперь синтез полидиметилсилоксана (структура ниже), известного также как силикон. Этот полимер используют в герметиках, адгезивах, смазочных материалах, медицине, посуде и теплоизоляции.



Рассмотрим также циклические короткие молекулы полидиметилсилоксана, обозначим их \mathbf{D}_n , где n – число атомов Si. Например, структура \mathbf{D}_5 имеет вид:



9. Рассмотрим реакцию между \mathbf{D}_4 и гидроксид-ионами. **Приведите** структуры **A** и **B** в приведенном ниже механизме образования ПДМС.



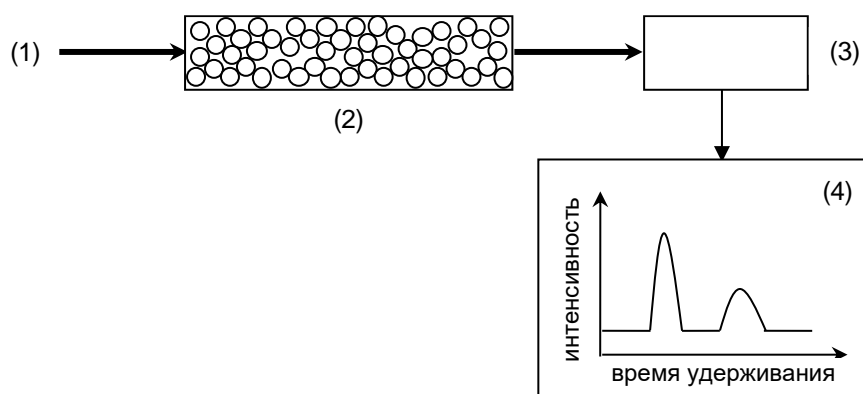
10. В ходе этой реакции наблюдается образование макроциклов. **Изобразите** механизм или схему образования таких макроциклов.

11. В ходе реакции происходят также процессы переноса цепи. **Изобразите** механизм такого процесса в данной реакционной системе.

Эксклюзионная хроматография и синтез блок-сополимера

Сополимер изучают методом эксклюзионной хроматографии (ЭХ), также называемой гель-проникающей хроматографией, или гель-фильтрацией. Принципы метода представлены на рисунке ниже: (1) образец вводится в колонку, заполненную микропористым упаковочным материалом (миллионы высокопористых твердых частиц, плотно упакованных в колонке). Этот материал (2) не вступает в реакцию с полимерами. Молекулы разных размеров элюируются из колонки с разной скоростью. Колонка удерживает молекулы с низким гидродинамическим объемом (то есть меньшие по размеру молекулы) дольше, чем молекулы с высоким гидродинамическим объемом. Детектор (3), измеряющий показатель преломления или ИК поглощение, обнаруживает молекулы в конце колонки. Для частиц одного вида интенсивность измеренного сигнала

(4) пропорциональна концентрации. Экспериментальную кривую (4) можно преобразовать в кривую, показывающую массовую долю полимерных цепей в образце как функцию их молярной массы. Это преобразование выполняется с использованием монодисперсных полимеров в качестве стандарта.

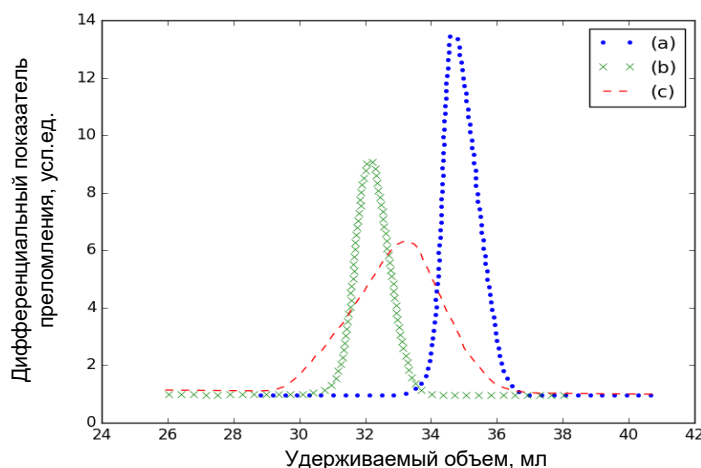


Синтез ПДМС проводят в ТГФ из D_3 и $n\text{-BuLi}$ с начальной концентрацией $[\text{BuLi}]_0$. Свойства полученного продукта зависят от температуры и/или $[\text{BuLi}]_0$. Для характеристики полимера введем индекс полидисперсности, $I_p = M_w/M_n$, где M_w – среднemasсовая, а M_n – среднечисловая молекулярная масса.

12. Для того, чтобы лучше разобраться в понятии «индекс полидисперсности», **заполните** пропуски в нижеследующем тексте словами “низкий” или “высокий”:

“ M_n более чувствителен к молекулам с _____ молекулярной массой, а M_w более чувствителен к молекулам с _____ молекулярной массой. Следовательно, чем больше полимерных цепей имеют одинаковую длину, тем ближе I_p к 1.”

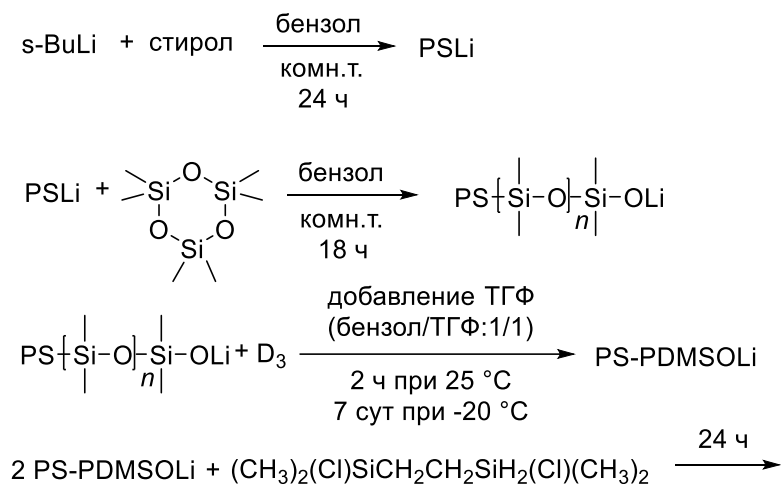
В работе (V. Bellas *et al.*, *Macromolecules*, 2000) было проведено три эксперимента в различных условиях, и в каждом случае был определен индекс полидисперсности I_p .
 (I) 25 °С, до степени конверсии 50%. Анализ с помощью ЭХ показал значение $I_p = 1.06$.
 (II) Условия (I) с последующей полимеризацией при –20 °С в течение 8 суток.
 (III) 25 °С до полной конверсии (100%). Анализ с помощью ЭХ показал значение $I_p = 1.3$.
 Хроматограммы ЭХ, полученные в трех экспериментах, приведены на рисунке.



13. Количественный анализ экспериментальных хроматограмм позволяет определить, какие условия реакции дают наибольшую M_n . **Какая** из трех кривых соответствует наибольшей M_n ?

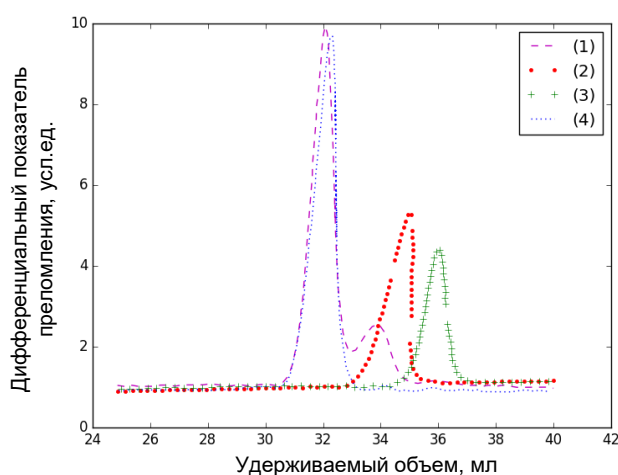
14. **Поставьте в соответствие** каждой кривой ((a), (b) и (c)) условия реакции ((I, II и III).

Блок-сополимер синтезируют по приведенной ниже методике, ход реакции контролируют с помощью эксклюзионной хроматографии.



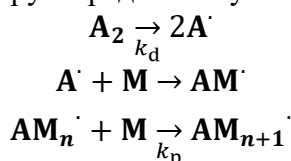
15. **Определите** структуру полученного полимера.

16. Финальный продукт затем фракционируют (разделяют на фракции по длине цепочек). **Поставьте в соответствие** экспериментальным хроматограммам (1, 2, 3 и 4), полученным на различных стадиях синтеза (см. рисунок ниже), вещества, участвующие в синтезе (PS, прекурсор PS-PDMS, не разделенный на фракции продукт, разделенный на фракции).

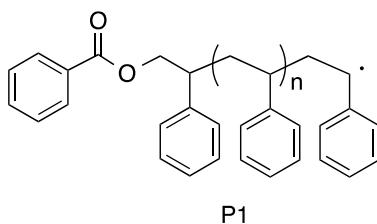


Задача 15. Радикальная полимеризация

Радикальная полимеризация – гибкий метод синтеза полимеров. Простой в реализации и совместимый с широким спектром функциональных мономеров, этот процесс можно проводить в различных экспериментальных условиях, в том числе в присутствии воды. Как правило, радикальная полимеризация состоит из трех этапов: (i) зарождение цепи, (ii) рост цепи и (iii) обрыв цепи. Стадия зарождения основана на термическом разложении органического соединения по радикальному механизму (первая стадия кинетической схемы ниже). Это приводит к образованию свободных радикалов, которые затем инициируют радикальную полимеризацию.



1. Считая, что инициатор – симметричная молекула, **установите** структуры инициатора и мономера, использованных для синтеза полимера **P1**.



При заданной температуре можно экспериментально определить время полураспада инициатора, $t_{1/2}$, измеряя зависимость его концентрации от времени.

2. В таблице ниже приведены данные по зависимости концентрации A_2 от времени при 82 °С в хлорбензоле. **Определите** графически значение $t_{1/2}$ для инициатора A_2 в этих условиях.

$[A_2]$ (ммоль л ⁻¹)	1.00	0.81	0.66	0.54	0.44	0.24	0.06
время (ч)	0.0	0.3	0.6	0.9	1.2	3.0	6.0

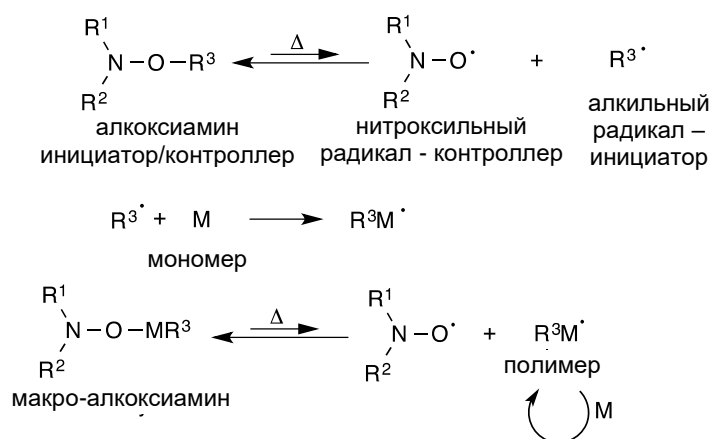
3. **Рассчитайте** константу скорости k_d для диссоциации инициатора A_2 при 82 °С в хлорбензоле.

Несмотря на свои многочисленные достоинства, радикальная полимеризация имеет некоторые недостатки, в основном, связанные с необратимыми реакциями обрыва (ассоциация, диспропорционирование, перенос цепи), которые ограничивают возможности получения полимеров с контролируемой архитектурой и составом.

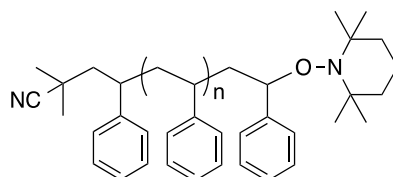
4. **Запишите** уравнение самоассоциации **P1**.

Для того, чтобы избежать необратимого обрыва растущих радикальных цепей, была разработана методика Радикальной Полимеризации с Обратимой Дезактивацией (RDRP). RDRP в присутствии нитроксида называют NMP-полимеризацией (Nitroxide Mediated Polymerization). В NMP используют алкоксиамины в качестве инициатора, как показано на приведенной ниже схеме. Алкоксиамины при нагревании гомолитически

диссоциируют, образуя алкильный радикал, который служит инициатором, и нитроксильный радикал, который обратимо связывается с концом полимерной цепи в процессе полимеризации.



5. **Приведите** структуру алкоксиамина (обозначим **ALK1**), который был использован для получения полимера **P2**.

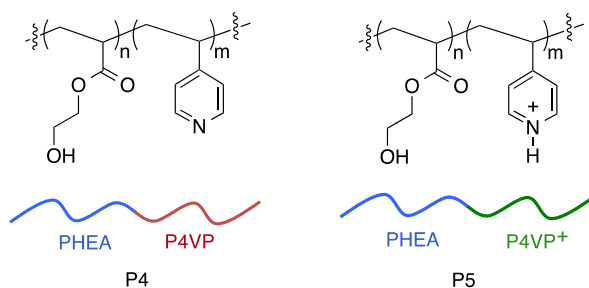


P2

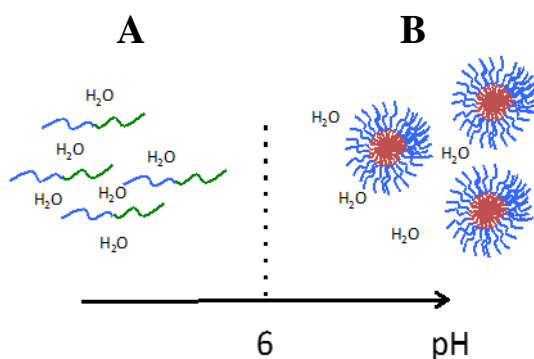
Дальше используем следующие обозначения: $conv$ – степень конверсии мономера (доля израсходованного мономера), m – масса стирола, n – число молей инициатора, f – фактор эффективности (для алкоксиамина $f = 1$).

6. Исходя из того, что среднечисловую молярную массу можно выразить следующим образом: $M_n = conv \times \frac{m}{f \times n}$, **найдите** число молей и массу **ALK1**, необходимого для получения 10 г полистирола с $M_n = 20000$ г моль⁻¹ при 100%-й конверсии стирола.

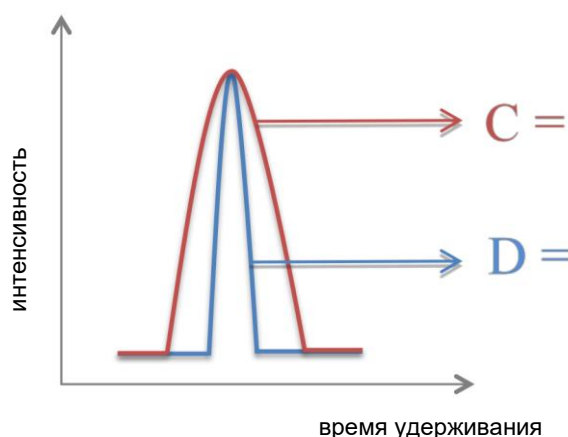
Благодаря методу RDRP стало значительно легче получать блок-сополимеры. Эти вещества состоят из нескольких (не менее двух) блоков гомополимеров, соединенных ковалентной связью. Они объединяют в себе свойства гомополимеров (например, гидрофильность и гидрофобность). Так, поли(гидроксиэтилакрилат)-*b*-поли(4-винилпиридин) диблок-сополимер (PHEA-*b*-P4VP, **P4**) проявляет свойства ПАВ. Поли(гидроксиэтилакрилат) – гидрофильный блок, а поли(4-винилпиридин) растворим в воде при $pH < 6$ (благодаря протонированию пиридина) и нерастворим в ней при $pH > 6$.



7. Изучив приведенный ниже рисунок, **определите**, в каком состоянии (**P4** или **P5**) будет находиться блок-сополимер PHEA-*b*-P4VP в водном растворе при различных pH.



8. **Укажите** ожидаемое число сигналов в спектре ^1H ЯМР, включая мультиплетность, для боковых цепей $\text{C}(=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ сополимера **P4**, растворенного в дейтерированном тетрагидрофуране. В этом веществе сополимер **P4** отлично растворим. (Указание: не рассматривайте взаимодействие с концевыми OH группами).
9. **Укажите** на приведенной ниже хроматограмме (эксклюзионная хроматография, см. предыдущую задачу), какая кривая соответствует полистиролу, полученному классической радикальной полимеризацией (**P6**), а какая – полистиролу, полученному методом NMP (**P7**).



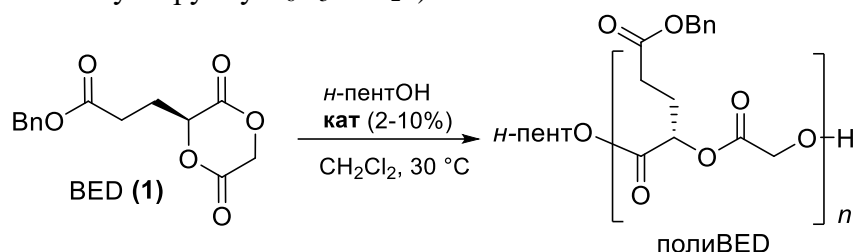
Задача 16. Биоразлагаемые полиэфиры

Одна из ключевых задач химической промышленности – замена традиционных полимерных материалов, загрязняющих окружающую среду, биоразлагаемыми полимерами. В этой задаче мы рассмотрим синтез и описание такого полимера.

1. Что такое биоразлагаемый полимер? **Выберите** правильный(е) ответ(ы).

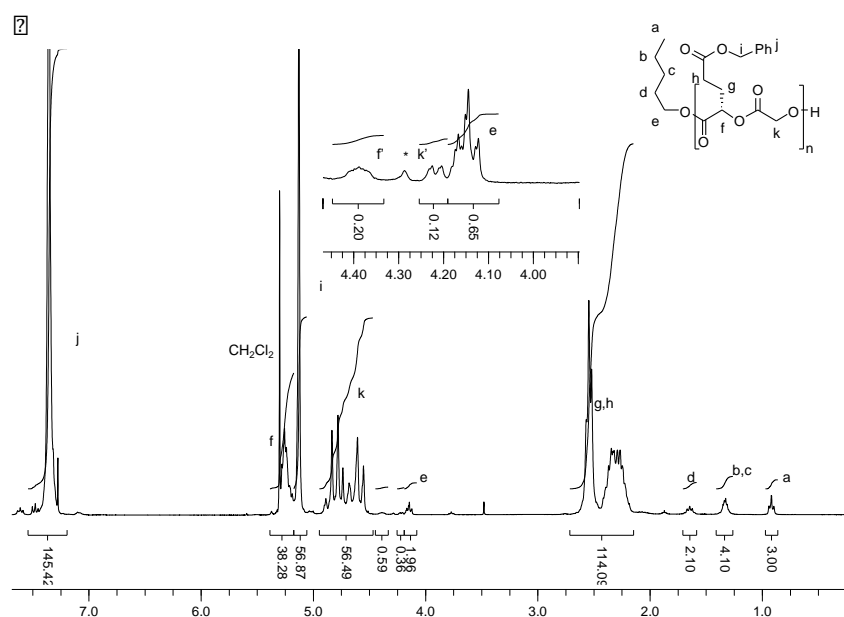
- Природный полимер в нативной форме.
- Полимер, состоящий из природных соединений.
- Полимер, способный разлагаться под действием микроорганизмов на вещества, не загрязняющие окружающую среду.

Полимер, функционализированный сложноэфирной группой в боковой цепи, получают полимеризацией соответствующего мономера (BED) в присутствии катализатора. Полимеризацию инициируют пентанол-1 (на схеме обозначен *n*-пентОН. Вп обозначает бензильную группу C₆H₅-CH₂-).



2. **Укажите** функциональную(ые) группу(ы), которая(ые) обеспечивает(ют) биоразлагаемость этого полимера.

Полимер был сначала охарактеризован с помощью ЯМР спектроскопии. ¹H ЯМР спектр (CDCl₃, 300 МГц) приведен на рисунке ниже:



3. **Дайте** определение среднечисловой степени полимеризации X_n .

ЯМР позволяет определить среднечисловую степень полимеризации $X_{n, \text{ЯМР}}$ и среднечисловую молярную массу $M_{n, \text{ЯМР}}$. Для этого надо сравнить интегральную интенсивность сигналов от протонов на концевых группах и от протонов в основной цепи.

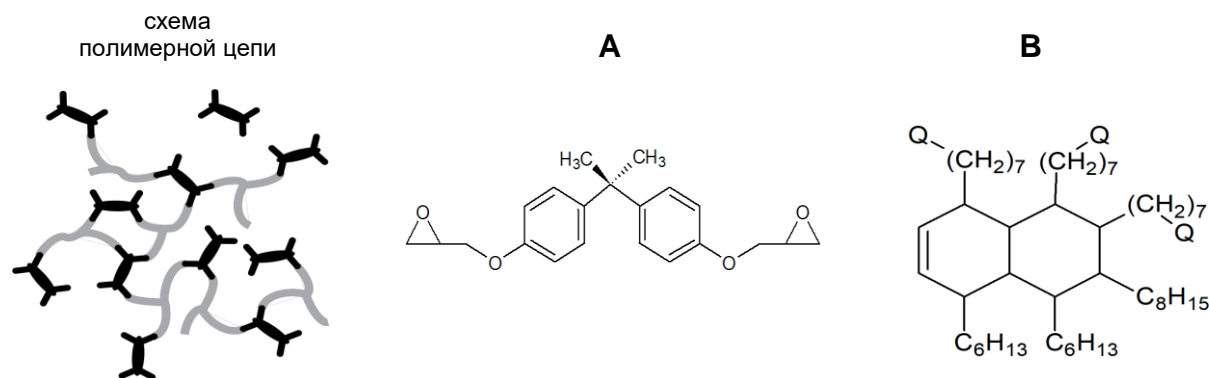
4. Используя интегральные интенсивности соответствующих пиков, **определите** $X_{n, \text{ЯМР}}$.
5. **Рассчитайте** $M_{n, \text{ЯМР}}$, используя значения молярной массы мономерного звена и концевой группы 278 и 88 г моль⁻¹, соответственно.
6. В целом, ¹H ЯМР спектроскопия – эффективный метод определения M_n . Однако, он лишь ограниченно применим для очень больших полимеров. Почему? **Выберите** правильный(е) ответ(ы).
 - Пики концевых групп плохо разрешены по сравнению с пиками основной цепи.
 - Интегрирование пиков осложнено уширением, имеющим место для полимеров большой массы.
 - Число протонов слишком велико для корректного анализа.

Полимер анализируют с помощью эксклюзионной хроматографии (ЭХ, см. вопрос 12 в задаче 14). Молярную массу полимера можно определить по удерживаемому объему, используя для сравнения набор стандартных образцов полистирола с известной молярной массой. В эксперименте получено значение $M_{n, \text{ЭХ}} = 8950$ г моль⁻¹.

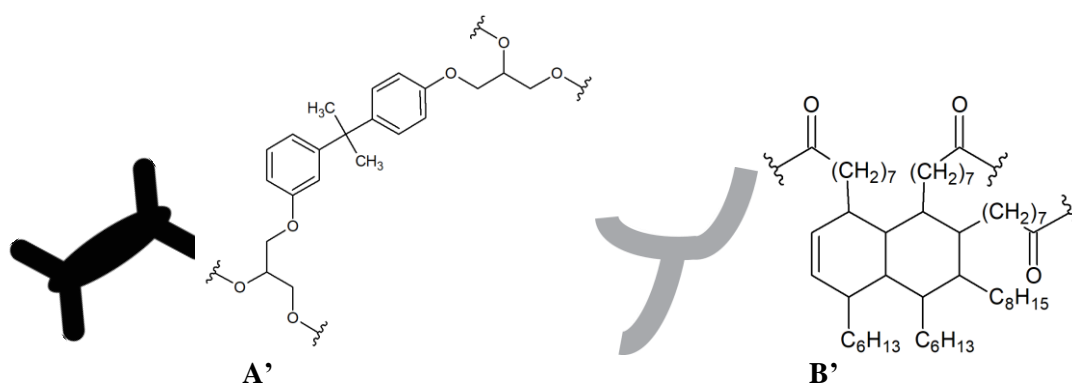
7. **Сравните** значения $M_{n, \text{ЯМР}}$ и $M_{n, \text{ЭХ}}$. Чем объясняется различие? **Выберите** правильный(е) ответ(ы).
 - ЭХ – недостаточно точный аналитический метод.
 - Полистирол имеет больший гидродинамический объем, чем полиВЕД.
 - Полистирол имеет меньший гидродинамический объем, чем полиВЕД.
8. **Укажите** свойство полимеров, которое нельзя определить с помощью ЯМР, но можно определить методом ЭХ.

Задача 17. Витримеры

Витримеры – новый класс полимерных материалов с лабильными ковалентными связями. Они были разработаны во Франции (L. Leibler *et al.*) в начале 2010-х гг. Эти полимеры легко обрабатываются при высоких температурах, что используется в самовосстанавливающихся материалах. Мы рассмотрим один из первых витримеров. Полимерная сеть была создана из веществ **A** и **B** в кислой среде.



1. **Запишите** возможную структуру реакционной группы Q в молекуле **B**, зная, что полимерная сеть состоит из фрагментов **A'** и **B'**, соединенных сложноэфирными связями (волнистые линии на схеме ниже).



Каждая эпокси группа в **A** реагирует с двумя группами Q в молекуле **B**, образуя две сложноэфирные связи. В молекуле **A** – две эпокси группы, а в молекуле **B** – три группы Q. **A** смешивают с **B** в соотношении 3:4. Из всех реакционных групп (эпокси и Q) в образовании связей участвует доля ζ (степень конверсии = $\zeta \times 100\%$), так что при 100%-й конверсии ($\zeta = 1.0$) реагируют все эпокси группы в **A** и все группы Q в **B**.

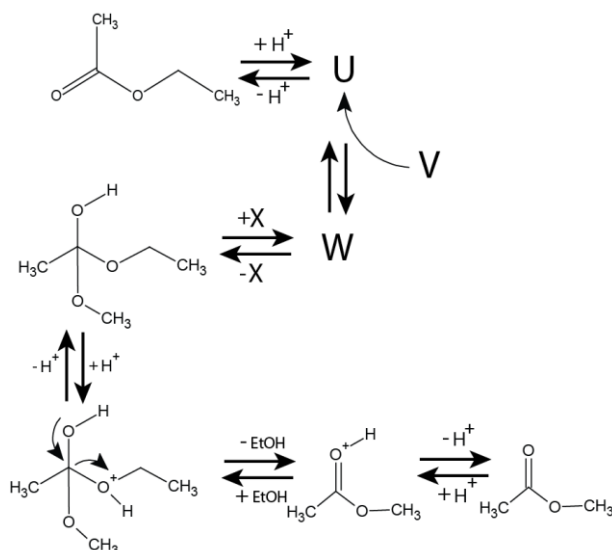
2. **Выразите** через ζ среднее число сложноэфирных связей n_{EA} , образованных молекулой **A**.
3. **Выразите** через ζ среднее число сложноэфирных связей n_{EB} , образованных молекулой **B**.

Обозначим общее число молекул **A** и **B** через $N = N_A + N_B$.

4. **Выразите** общее число сложноэфирных связей в полимере, N_E , через N_A , N_B , n_{EA} , n_{EB} .
5. **Рассчитайте** среднее число сложноэфирных связей на молекулу мономера, \bar{n} , как функцию ζ (например, **A'** имеет 4 сложноэфирных связи).
6. **Рассчитайте** минимальное значение ζ , при котором возможно образование сшитой полимерной цепи.

Сеть становится динамической, когда химические связи непрерывно взаимно заменяют друг друга. Чтобы достичь такого состояния, можно использовать реакции

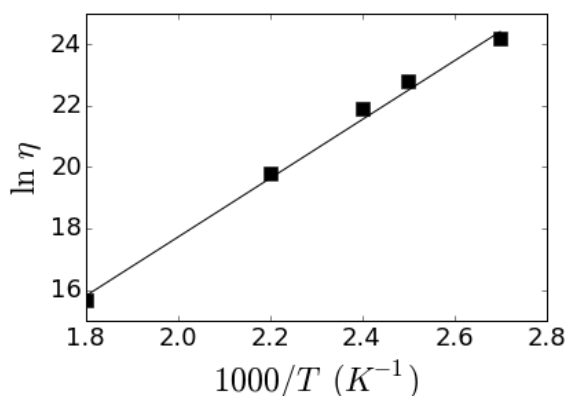
этерификации. Механизм реакции переэтерификации, катализируемой кислотой, с участием этилацетата (CH_3COOEt) и неизвестного спирта **V** приведен ниже.



7. **Приведите** структуры **U**, **V**, **W**, **X**.

Если реакции переэтерификации – достаточно быстрые, витример легко деформируется. Измерения вязкости η показали, что обратная величина $1/\eta$ описывается уравнением Аррениуса. Вязкость η пропорциональна времени, необходимому для деформации материала, а время, в свою очередь, обратно пропорционально константе скорости переэтерификации k : $\eta \propto 1/k$.

График и таблица, приведенные ниже, подтверждают, что $1/\eta$ подчиняется уравнению Аррениуса.



η (Па с)	$6.310 \cdot 10^6$	$3.981 \cdot 10^8$	$3.162 \cdot 10^9$	$7.943 \cdot 10^9$	$3.134 \cdot 10^{10}$
$\ln \eta$	15.66	19.80	21.87	22.80	24.17
$1000/T \text{ (K}^{-1}\text{)}$	1.8	2.2	2.4	2.5	2.7

8. Используя данные таблицы, **определите** энергию активации E_A для переэтерификации (в кДж моль $^{-1}$).

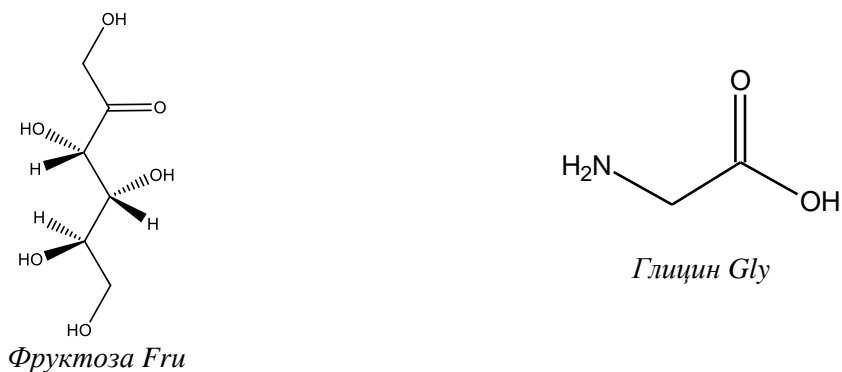
Вязкостью материала η можно управлять, изменяя условия реакции.

9. **Выберите** правильное утверждение:

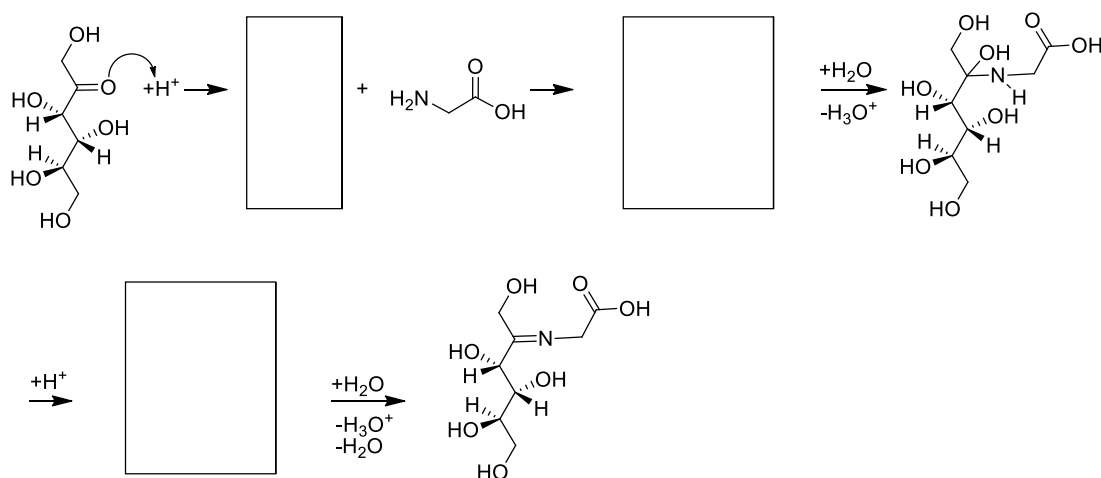
- I) Когда катализатор переэтерификации добавляют к материалу,
 η растет η не изменяется η уменьшается
- II) При понижении температуры
 η растет η не изменяется η уменьшается
- III) При понижении pH от нейтрального до кислого
 η растет η не изменяется η уменьшается

Задача 18. Изучение кинетики реакции Майяра

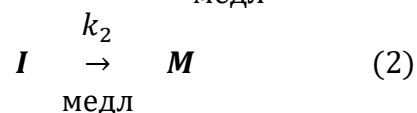
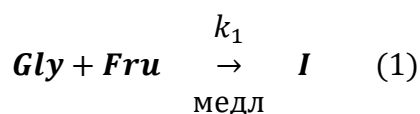
Реакция Майяра – это химическая реакция между аминокислотами и сахарами. Она приводит к образованию полимеров, окрашенных в коричневый цвет (меланоидинов) и не требует участия ферментов. На различных стадиях сложного механизма реакции образуются и многие другие вещества, которые заметно усиливают вкус и запах. Реакция была впервые описана французским химиком Луи Камилом Майяром в 1912 году (L. C. Maillard, Compt. Rend., 1912). Реакция Майяра происходит во время процессов жарки мяса и поджаривания хлеба, кофе и др. продуктов (S. Martins *et al.*, Trends in Food Science & Technology, 2001). Для моделирования реакции Майяра рассмотрим взаимодействие аминокислоты глицина ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}$) и углевода фруктозы ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).



1. **Заполните** схему первой стадии присоединения глицина к фруктозе, приводящей к образованию имида (кислая среда).

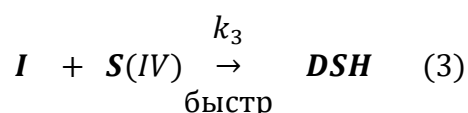


Для образования меланоидинов был предложен следующий механизм (S. Mundt *et al.*, J. Agric. Food Chem., 2003):



где **Gly** – глицин, **Fru** – фруктоза, **I** – неизвестный интермедиат, **M** – меланоидин. Предыдущие кинетические исследования показали, что стадия (1) имеет нулевой порядок по глицину **Gly**, а стадия (2) – первый порядок по интермедиату **I**. Определим константы скорости k_1 и k_2 , а также кинетический порядок (α) по фруктозе на стадии (1).

Рассмотрим реакцию интермедиата **I** с метабисульфитом натрия, **S(IV)**. Эта реакция выгодна и термодинамически, и кинетически, и приводит к устойчивому продукту **DSH** (3,4-дидезокси-4-сульфогексозону), который не реагирует с другими компонентами реакционной смеси. Реакция – быстрая:



Метабисульфит натрия реагирует с реактивом Элмана (5,5'-дитиобис-2-нитробензойная кислота). При этом образуется окрашенное соединение, концентрацию которого можно определить спектрофотометрически на длине волны 412 нм. Метабисульфит натрия не реагирует с остальными участниками и продуктами реакции Майяра. Меланоидиновый продукт **M** поглощает при 470 нм, его коэффициент поглощения в этих условиях равен $\epsilon_M = 478 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Остальные соединения не поглощают в этом диапазоне длин волн.

Был приготовлен 1 л раствора с ацетатным буфером (pH = 5.5). Все эксперименты проводили при 55 °С. Длина спектрофотометрической ячейки составляла $l = 1 \text{ см}$.

2. **Запишите** выражения для скоростей расщедования **Fru** и **I**.
3. В данном случае необходимо контролировать pH и температуру реакционной смеси. **Выберите** правильное(ые) утверждение(я).

- Константа равновесия может зависеть от pH.
- Константа равновесия может зависеть от температуры.
- Константы скорости могут зависеть от констант равновесия.
- Константы скорости могут зависеть от pH.
- Константы скорости могут зависеть от температуры.

Первый эксперимент (А) провели, добавив $n_{\text{Fru,A,0}} = 1 \text{ моль}$ фруктозы, $n_{\text{Gly,A,0}} = 0.5 \text{ моль}$ глицина и $n_{\text{S(IV),A,0}} = 0.02 \text{ моль}$ **S(IV)** одновременно к 1 л ацетатного буфера. Каждые 15 часов (примерно) из реакционной среды отбирали аликвоту 1 мл, помещали в ячейку с $l = 1 \text{ см}$ и добавляли каплю реактива Элмана. После перемешивания измеряли поглощение. Полученные результаты приведены на рисунке 1.

4. **Выберите** длину волны, на которой надо измерять поглощение аликвоты в эксперименте (А).

5. **Покажите**, что текущую концентрацию фруктозы [Fru] в момент времени t можно выразить через текущую концентрацию [S(IV)] и начальные концентрации [S(IV)]₀ и [Fru]₀:

$$[\text{Fru}] = [\text{Fru}]_0 - [\text{S(IV)}]_0 + [\text{S(IV)}]$$

6. Используя рисунок 1 и кинетические уравнения, записанные в вопросе 2, **определите** кинетический порядок α по фруктозе в стадии (1). Порядок может быть равен 0, 1 или 2.
7. **Рассчитайте** константу скорости k_1 .

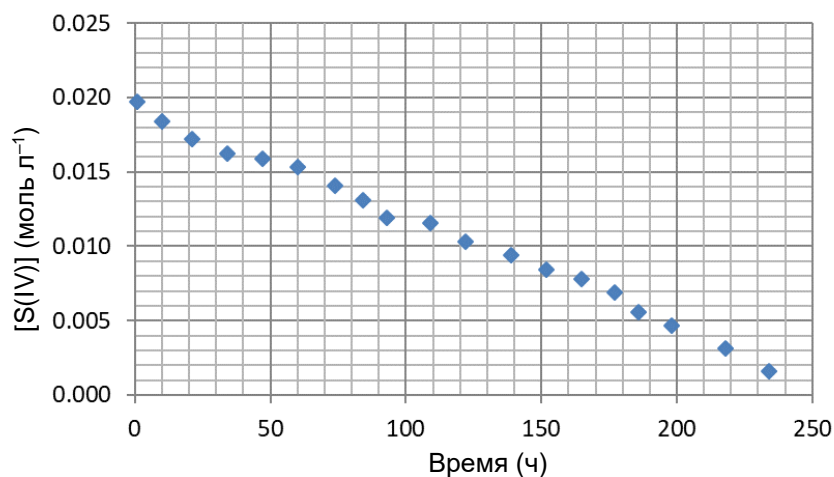


Рисунок 1: Зависимость [S(IV)] от времени для реакции фруктоза – глицин – метабисульфит натрия S(IV)

В другом эксперименте (B) добавили $n_{\text{Fru},\text{B},0} = 1$ моль фруктозы и $n_{\text{Gly},\text{B},0} = 0.5$ моль глицина без метабисульфита натрия к 1 л раствора ацетатного буфера. В течение всего эксперимента использовали магнитную мешалку. Каждые 6 часов измеряли поглощение аликвоты 1 мл на длине волны 470 нм в ячейке с $l = 1$ см. Полученные результаты приведены на рисунке 2. С учетом стадий (1) и (2), зависимость концентрации меланоидина [M] от времени имеет вид:

$$[\text{M}] = k_1 t - \frac{k_1}{k_2} (1 - e^{-k_2 t})$$

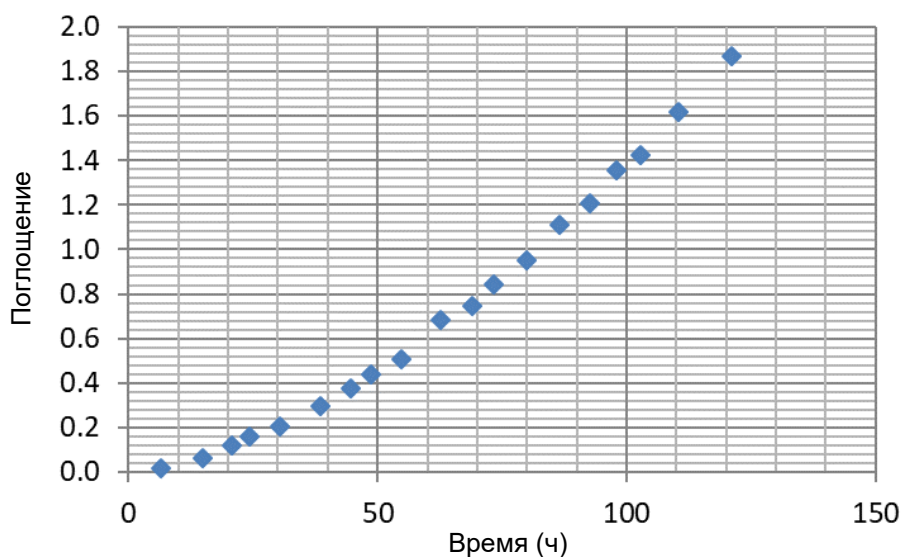


Рисунок 2: Зависимость A_{470} (поглощение при 470 нм) от времени для реакции фруктоза - глицин

8. **Определите** графически по рисунку 2 значение производной $\left. \frac{dA_{470}}{dt} \right|_{t=80 \text{ ч}}$ поглощения при 470 нм и $t = 80$ ч.

t (ч)	15.0	30.5	44.6	62.7	80.0
dA_{470}/dt (ч ⁻¹)	$6.95 \cdot 10^{-3}$	$9.22 \cdot 10^{-3}$	$1.35 \cdot 10^{-2}$	$1.82 \cdot 10^{-2}$	

Производная по времени от поглощения A_{470} для реакции фруктоза - глицин

9. Учитывая, что: $\ln \left[1 - \frac{1}{\varepsilon_M l k_1} \frac{dA_{470}}{dt} \right] = -k_2 t$, **рассчитайте** константу скорости k_2 .

Задача 19. Гликозидазы и ингибиторы

Гликозидная связь является одной из наиболее устойчивых в биологических полимерах. Эта связь присутствует в ДНК, гликопротеинах и полисахаридах. Гликозидазы, также именуемые гликозидгидролазами, - ферменты, катализирующие реакцию, представленную на схеме 1. Это самые распространенные и эффективные ферменты в природе: они могут увеличивать скорость расщепления связи C–O в 10^{17} раз.

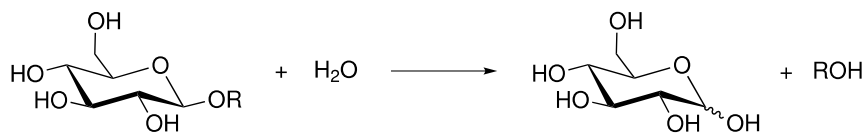


Схема 1: Гидролиз гликозидной связи

Механизм гидролиза, катализируемого гликозидазой

Гидролиз гликозидной связи может протекать с обращением (схема 2) или сохранением (схема 3) конфигурации.

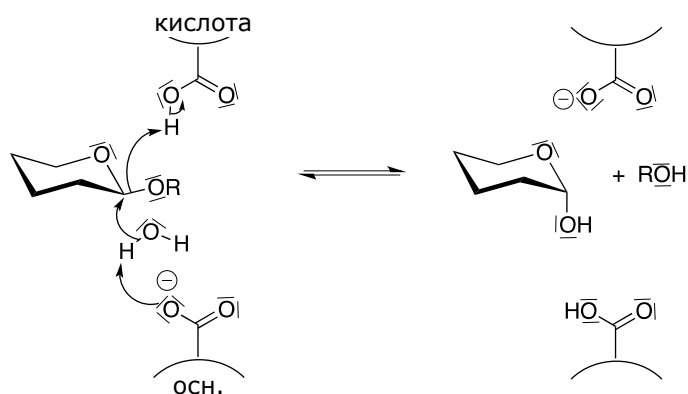


Схема 2: Механизм с обращением конфигурации

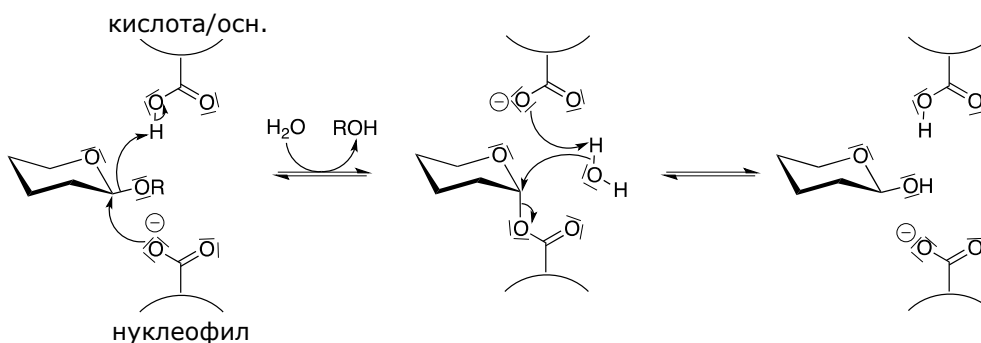


Схема 3: Механизм с сохранением конфигурации

1. **Дорисуйте** структуру переходного состояния (схема 4) для механизма с сохранением конфигурации (стадия 1), обозначая образующиеся и разрывающиеся связи пунктирной линией (----).

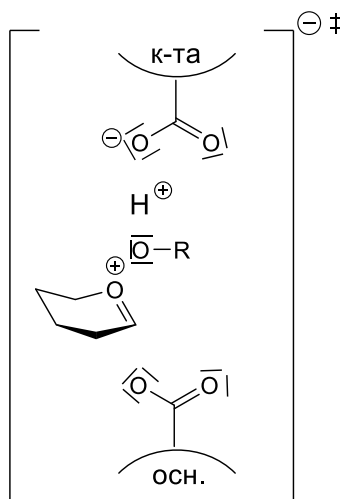


Схема 4: Структура переходного состояния первой стадии механизма с сохранением конфигурации

Синтез ингибитора гликозидазы

Учитывая существенную роль гликозидаз, исследователи уделяют повышенное внимание гликозидазным ингибиторам, которые позволяют прояснить механизм гидролиза гликозидной связи, а также используются в терапевтических целях при лечении различных заболеваний (диабета, гриппа, кистозного фиброза и т.д.). Один из

подходов к получению имитирующих углеводы соединений, которые могли бы выступать, как ингибиторы, заключается в замене эндоциклического атома кислорода на атом азота. Такие ингибиторы способны образовывать аналоги промежуточных продуктов или переходных состояний гликозидазного гидролиза. В этой части задачи мы рассмотрим синтез β-маннозидазного ингибитора манноимидазольного типа.

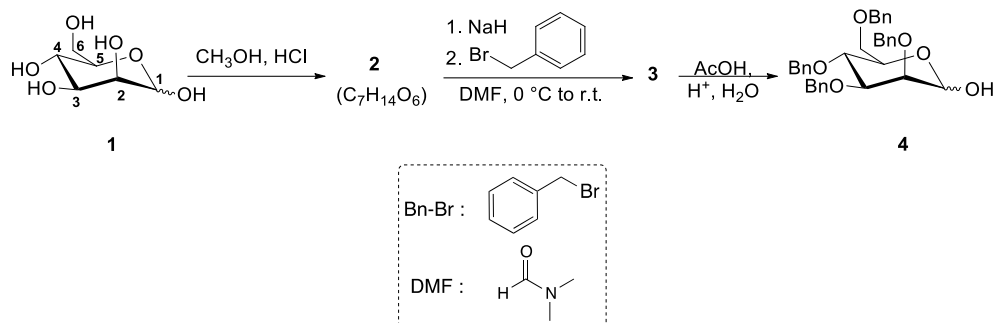


Схема 5

На первой стадии соединение **2** образуется из природного углевода **1**, который реагирует в кислой среде с метанолом.

2. **Укажите** номер наиболее электрофильного атома углерода в соединении **1**. **Изобразите** таутомерную форму, существующую в кислой среде, для подтверждения Вашего ответа.
3. Брутто-формула соединения **2** $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_6$. **Изобразите** его конформационную формулу.

Соединение **2** реагирует с гидридом натрия NaH и бензилбромидом Bn-Br с образованием соединения **3**.

4. **Выберите** правильное утверждение о роли гидрида натрия в реакции:
 - основание
 - кислота
 - нуклеофил
 - электрофил
5. **Выберите** правильное утверждение о реакции, протекающей на второй стадии:
 - нуклеофильное присоединение
 - нуклеофильное замещение
 - элиминирование
 - перенос электрона
6. **Изобразите** структуру соединения **3**.

Соединение **4** получается после гидролиза ацетальной группировки в структуре **3** с образованием полуацетальной группировки.

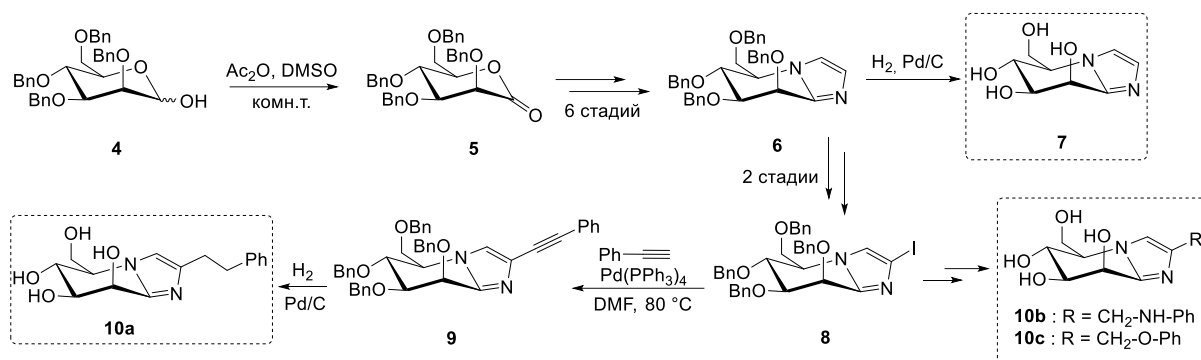


Схема 6

Соединение **4** дает лактон **5**. Далее в результате 6 стадий образуется бициклическая структура (подробности опущены), из которой образуется продукт **7** после снятия защиты гидроксильных групп в соединении **6** с использованием водорода в присутствии Pd/C. Три аналога соединения **7** (**10a**, **10b**, **10c**) синтезируют из соединения **6** в 4 стадии.

- 7. Запишите** окислительно-восстановительную полуреакцию, ведущую от соединения **4** к соединению **5**.
- Используя структуру переходного состояния из вопроса **Ошибка! Источник с ссылки не найден.**, **изобразите** схему, объясняющую механизм действия соединения **7**.

Таким образом, была составлена библиотека потенциальных ингибиторов гликозидазы. Далее необходимо установить, позволяет ли то или иное синтезированное соединение имитировать переходное состояние, для чего необходимо определить аффинность каждого ингибитора по отношению к активному центру фермента. Для этого рассмотрим исследование, основанное на классической модели ферментативной кинетики Михаэлиса-Ментен.

Кинетика Михаэлиса-Ментен

Следующая схема часто используется для описания начальных этапов процесса ферментативного катализа. На первой стадии фермент **E** связывается с субстратом **S** с образованием фермент-субстратного комплекса, обозначаемого **ES**. Это равновесие устанавливается быстро. На второй стадии фермент-субстратный комплекс распадается с образованием продукта **P** и регенерацией катализатора **E**.



- 9. Покажите**, что скорость реакции r выражается следующим образом:

$$r = \frac{R_{\text{max}}[\text{S}]}{[\text{S}] + K_m} \quad \text{где } K_m = \frac{k_- + k_{\text{cat}}}{k_+} \text{ и } R_{\text{max}} = k_{\text{cat}}[\text{E}]_{\text{tot}}$$

где $[\text{E}]_{\text{tot}}$ – общая концентрация фермента, изначально внесенного в раствор.

- Рассмотрим два случая: $[\text{S}] \gg K_m$ и $[\text{S}] \ll K_m$. Для обоих случаев **запишите** выражение для скорости реакции r и **изобразите** зависимость r от $[\text{S}]$.

k_{cat} – константа скорости превращения фермент-субстратного комплекса в продукт. K_m – константа Михаэлиса.

11. **Запишите** выражение для K_m для случая $k_{-1} \gg k_{cat}$.

12. **Отметьте** ячейки, указывающие соответствие между K_m и аффинностью фермента к субстрату:

	Низкая K_m	Высокая K_m
Высокая аффинность		
Низкая аффинность		

В присутствии конкурентного ингибитора устанавливается равновесие с константой ингибирования K_i :

$$EI = E + I$$

где I - ингибитор.

В эксперименте можно измерить концентрацию ингибирования s_i , представляющую собой такую концентрацию, при которой связана половина активных центров фермента. Нижеследующие значения s_i были определены для различных соединений, имитирующих субстрат β -маннозидазы из *Bacteroides thetaiotaomicron*:

Соединение	7	10a	10b	10c	11	12
s_i (моль л ⁻¹)	400	57	72	401	1000	975

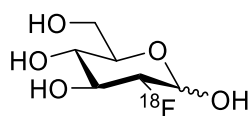
13. **Запишите** соотношение, связывающее s_i и K_i . **Выберите** соединение, наиболее точно имитирующее субстрат, то есть демонстрирующее наибольшую аффинность к ферменту.

Задача 20. Фтордезоксиглюкоза и ПЭТ

Позитронная эмиссионная томография (ПЭТ) – метод диагностики, позволяющий измерить *in vivo* распределение изотопов, испускающих позитроны (β^+) при радиоактивном распаде. Среди таких изотопов наибольшее распространение получил ^{18}F благодаря комбинации свойств ($t_{1/2} = 109.74$ мин; β^+ распад; удельная активность = $6.336 \cdot 10^{19}$ Бк моль⁻¹). ^{18}F вводят в органические молекулы путем нуклеофильного замещения, используя ион $^{18}\text{F}^-$ в виде фторида в водном растворе.

Примечание: Бк (Беккерель) – единица измерения радиоактивности, соответствующая одному распаду в секунду.

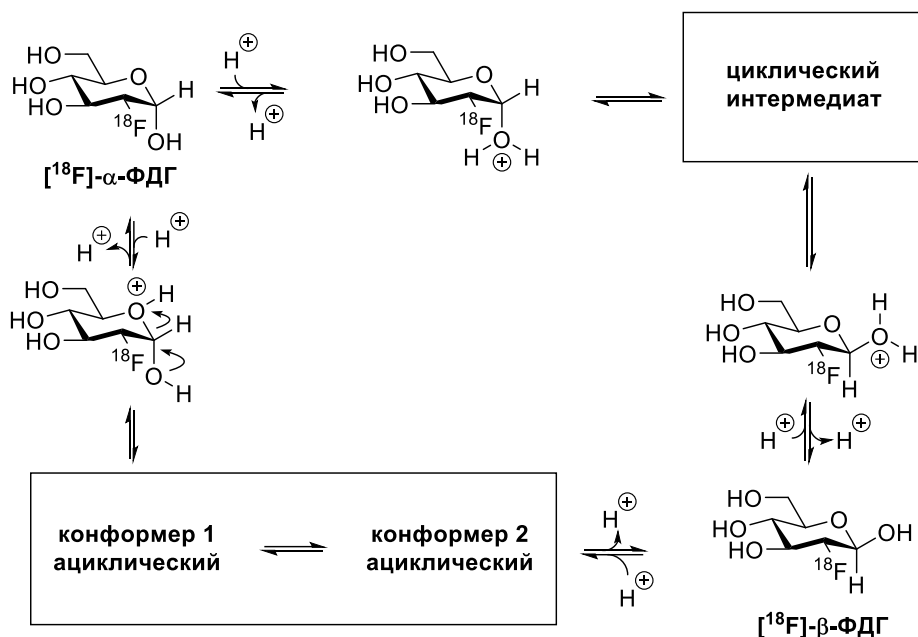
Среди очень небольшого числа меченых фтором органических веществ наиболее широко применяется 2-дезоксид-2-[^{18}F]фторглюкоза ([^{18}F]-ФДГ). В данной задаче мы рассмотрим образование [^{18}F]-ФДГ из органических соединений и $^{18}\text{F}^-$.



[^{18}F]-ФДГ

Реакционная способность и стереохимия при C¹

Изомеризация α-аномера в β-форму [¹⁸F]-ФДГ в протонных растворителях может происходить по двум разным механизмам.



1. Механизм с разрывом связи в цикле включает равновесие между двумя ациклическими формами, которые могут циклизироваться с образованием $[\text{F}^{18}]\text{-}\alpha\text{-ФДГ}$ и $[\text{F}^{18}]\text{-}\beta\text{-ФДГ}$. **Изобразите** структуры двух ациклических конформеров, из которых образуется $[\text{F}^{18}]\text{-}\alpha\text{-ФДГ}$ и $[\text{F}^{18}]\text{-}\beta\text{-ФДГ}$, соответственно.
2. **Выберите** правильное(ые) утверждение(я) о структурном соотношении между $[\text{F}^{18}]\text{-}\alpha\text{-ФДГ}$ и $[\text{F}^{18}]\text{-}\beta\text{-ФДГ}$.
 - $[\text{F}^{18}]\text{-}\alpha\text{-ФДГ}$ и $[\text{F}^{18}]\text{-}\beta\text{-ФДГ}$ – энантиомеры.
 - $[\text{F}^{18}]\text{-}\alpha\text{-ФДГ}$ и $[\text{F}^{18}]\text{-}\beta\text{-ФДГ}$ – эпимеры.
 - $[\text{F}^{18}]\text{-}\alpha\text{-ФДГ}$ и $[\text{F}^{18}]\text{-}\beta\text{-ФДГ}$ – диастереомеры.
 - $[\text{F}^{18}]\text{-}\alpha\text{-ФДГ}$ и $[\text{F}^{18}]\text{-}\beta\text{-ФДГ}$ – атропоизомеры.
3. **Изобразите** структуру циклического интермедиата.

Превращение ^{18}F и молекулярные следствия изотопного распределения и распада

^{18}F – радиоактивный изотоп, который распадается с испусканием позитрона ${}^0_1\beta^+$.

4. **Запишите** ядерное уравнение радиоактивного распада ^{18}F .
5. **Изобразите** структуру гексозы, образующейся при распаде $[\text{F}^{18}]\text{-ФДГ}$.
6. **Запишите** кинетическое уравнение радиоактивного распада и **рассчитайте** значение постоянной распада (λ – полный аналог кинетической константы скорости для реакций первого порядка).

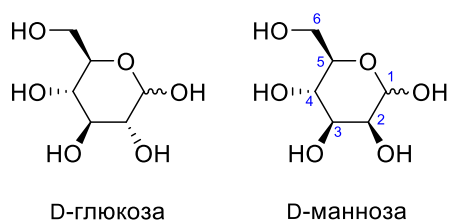
7. Для томографии необходимо, чтобы разовая инъекция давала исходную активность не меньше 370 МБк, при этом пациент после инъекции должен отдохнуть не меньше часа. **Рассчитайте** остаточную активность: (i) в начале томографии, (ii) через 4 ч.

Синтез 2-дезоксид-2-[¹⁸F]фторглюкозы нуклеофильным радиофторированием

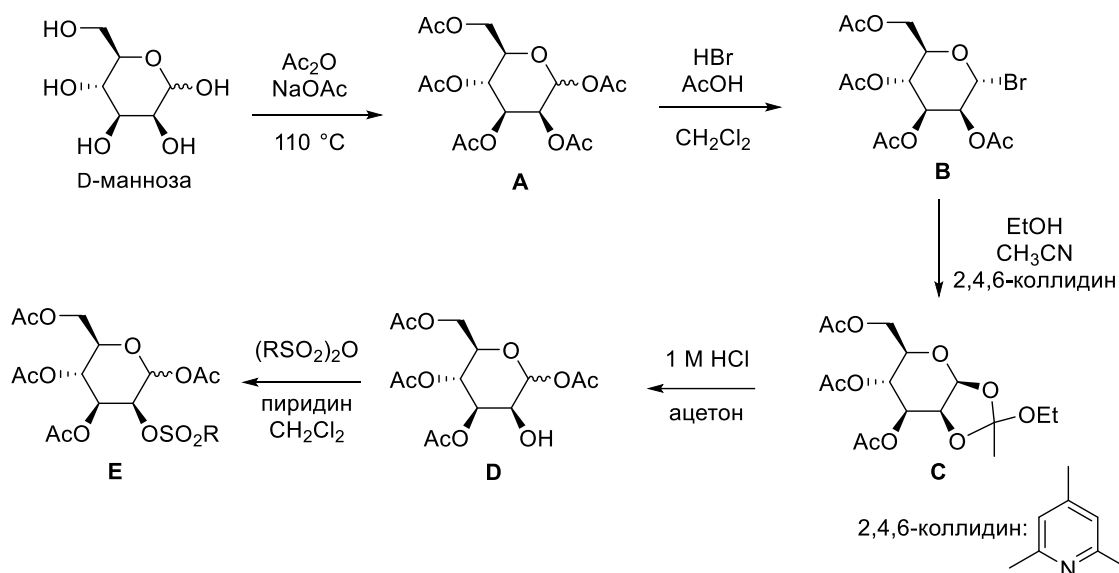
D-Манноза – исходное вещество для синтеза 2-дезоксид-2-[¹⁸F]фторглюкозы нуклеофильным радиофторированием.

8. Среди перечисленного ниже **выберите**, какой тип реакции надо использовать для превращения соединения класса маннозы в соединение класса глюкозы с полным контролем стереохимии:

- нуклеофильное замещение второго порядка
 нуклеофильное замещение первого порядка
 механизм отщепления-присоединения



Ниже описан синтез полностью ацелированного сульфоната маннозы **Е**, который служит прекурсором в реакции радиофторирования.



9. Первая стадия – полное ацелирование D-маннозы с образованием **А**. **Изобразите** тетраэдрический интермедиат, участвующий в ацелировании спиртов в указанных условиях.
10. Превращение **А** → **В** включает замещение ацетата в α положении относительно атома кислорода в цикле. **Изобразите** структуру карбокатиона, образующегося в

ходе этой реакции, и объясните, какой электронный эффект определяет наблюдаемую селективность.

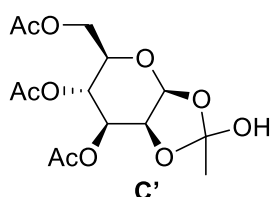
11. Для реакции **B** → **C** укажите правильную роль этанола:

- нуклеофил
- электрофил
- инертный растворитель

12. Для этой же реакции укажите правильную роль 2,4,6-коллидина:

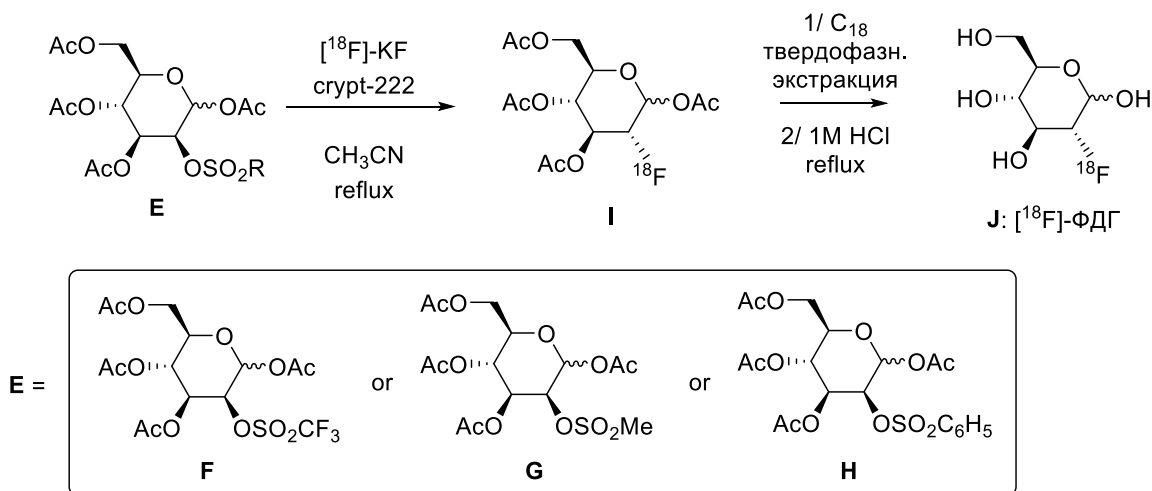
- нуклеофильный катализатор
- основание
- соразтворитель

Одним из интермедиатов в превращении **C** в **D** является **C'**.



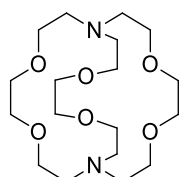
13. Изобразите структуру ионного интермедиата на пути от **C** к **C'**.

Синтез [¹⁸F]-ФДГ завершается следующим образом. Соединение общей формулы **E** в приведенной ниже схеме может иметь структуру **F**, **G** или **H**.



14. Укажите, какое из трех соединений – **F**, **G** или **H** – наиболее реакционноспособно при нуклеофильном замещении с образованием **I**.

Криптант Срупт-222 имеет следующую структуру:



15. Почему crypt-222 увеличивает нуклеофильность фторид-иона? **Выберите** правильный ответ:

- Crypt-222 связывает ион калия.
- Crypt-222 связывает фторид-ион.
- Crypt-222 селективно захватывает $^{18}\text{F}^-$ и увеличивает выход радиофторирования.
- Crypt-222 связывает **E**, облегчая замещение фторидом.

Твердофазная экстракция на C_{18} представляет собой процесс очистки, который позволяет разделить полярные и неполярные соединения, причем последние удерживаются на картридже при обработке водой. Неполярные соединения затем элюируют органическим растворителем.

16. При получении ^{18}F -ФДГ первую промывку (элюирование) проводят в слабокислой водной фазе (pH около 3), а затем вторую промывку ацетонитрилом. **Выберите** правильное утверждение об этом процессе (значения pK_a приведены в конце задачи):

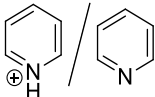
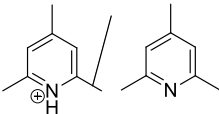
- Crypt-222 элюируется первым, затем ^{18}F -ФДГ.
- ^{18}F -ФДГ элюируется первым, затем Crypt-222.
- Crypt-222 сохраняется в C_{18} колонке, а производные глюкозы элюируются.

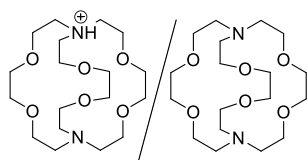
17. Поскольку $^{18}\text{F}^-$ находится в недостатке, после кислотного гидролиза наряду с ^{18}F -ФДГ образуется моносахарид. **Изобразите** структуру этого моносахарида. Почему нет необходимости разделять этот моносахарид и ^{18}F -ФДГ перед инъекцией для *in vivo* томографии?

Превращение выбранного **E** в искомый **J** занимает 30 минут и происходит с 75%-м выходом.

18. **Рассчитайте** минимальное количество молей $^{18}\text{F}^-$, необходимое в начале синтеза **J** для последующей инъекции человеку.

Справочные данные при 298 К:

AcOH/AcO ⁻	pK_a 4.8
ROH/RO ⁻	15.5 – 17
 пиридиний/пиридин	5.23
 2,4,6-коллидиний/2,4,6-коллидин	7.43



протонированный Crypt-222/
Crypt-222

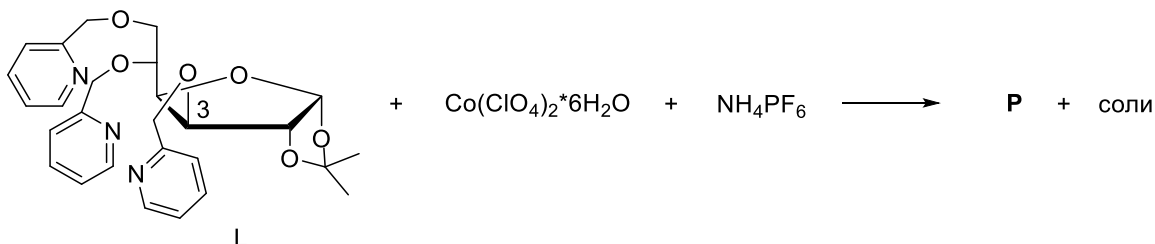
8.5

Задача 21. Катализ и стереоселективный синтез гликокомплексов кобальта

Стереоселективный синтез комплексных соединений с хиральными лигандами – бурно развивающаяся область исследований. Это связано с потенциальными приложениями таких комплексов в асимметрическом катализе и разработке лекарств. Одна из стратегий синтеза использует разнообразие углеводных скелетов, добавляя основания Льюиса в выбранные позиции в углеводном цикле (F. Cisnetti *et al.*, Dalton Trans., 2007 и F. Bellot *et al.*, Chem. Commun., 2005).

Стереоселективный синтез комплексов кобальта

Были синтезированы гликолиганд **L** и его эпимер **L'** (при атоме C3). Затем из них получили комплексы кобальта **P** и **P'**:



Ниже приведены экспериментально определенные свойства комплексов **P** и **P'**.

<p>Элементный анализ нейтральной соли P C: 38.50%; H: 3.71%; N: 4.99%; Co: 7.00 %; P: 7.35 %.</p>	<p>Кристаллическая структура P (рентгеноструктурный анализ) <i>Противоионы не показаны</i></p>
<p>Видимый спектр P (*) $\lambda_{\max} = 515 \text{ нм}$ ($\epsilon = 50 \text{ л моль}^{-1} \text{ см}^{-1}$) (*) $c_P = 10^{-2} \text{ моль л}^{-1}$ в смеси этанол/ацетон (1/1)</p>	
<p>Спиновое состояние P $S = 3/2$</p>	<p>Схема координационной сферы</p>

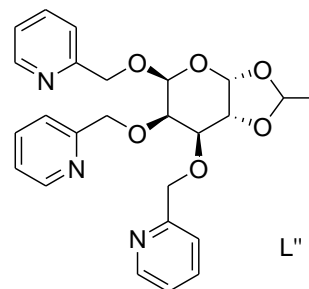
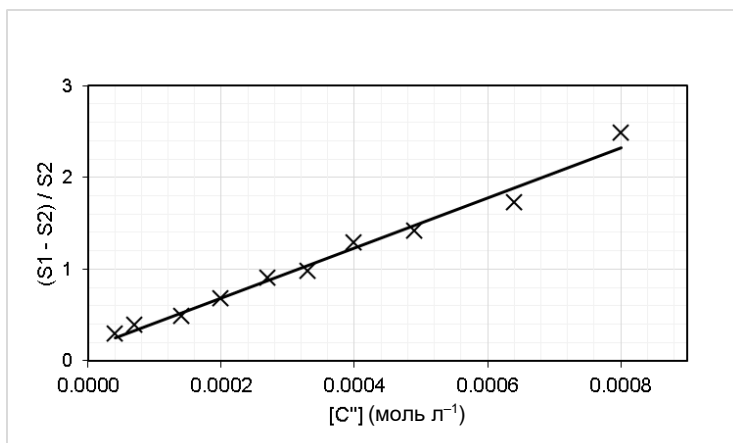
1. Изобразите структуру **L'** – эпимера **L** при атоме C3, используя клиновидные связи.

2. Основываясь на данных элементного анализа нейтральной соли **P**, **определите** степень окисления кобальта в **P**. **Запишите** электронную конфигурацию соответствующего свободного иона.
3. **Укажите** тип перехода, соответствующего максимуму в спектре поглощения **P**.
4. **Изобразите и заполните** диаграмму d-орбиталей комплекса **P**, объясняющую его спиновое состояние. **Укажите** тип лиганда **L** (**слабого поля / сильного поля**).
5. **Изобразите** схему координационной сферы **P'** (аналогично тому, как показано в таблице выше).

Антиоксидантная активность

Комплекс кобальта **C''**, синтезированный из гликолиганда **L''**, был исследован на потенциальную антиоксидантную активность (аналогичную СОД – супероксиддисмутазе), которая представляет значительный фармацевтический интерес для защиты от окислительного стресса.

Модифицированный метод МакКорда-Фридовича был использован для изучения кинетики конкурирующей реакции супероксида с **C''** и с феррицитохромом-С. На приведенном ниже графике S1 – наклон кинетической кривой для восстановления $\text{cytcFe}^{\text{III}}$ до введения комплекса, а S2 – наклон, измеренный после добавления аналога СОД.



6. **Изобразите** структуру Льюиса радикал-аниона супероксида $\text{O}_2^{\cdot-}$.
7. **Запишите** уравнение реакции диспропорционирования супероксид-радикала на молекулярный кислород и пероксид водорода.
8. **Определите** концентрацию полуингибирования (IC_{50}) комплекса **C''**, т.е., такую концентрацию, при которой процесс ингибируется на 50%.

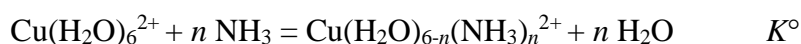
Задача 22. Изучение структуры комплексов меди (II)

Стехиометрия и молекулярная формула

Стехиометрический состав комплексов можно определить различными методами. Один из них – метод Джоба, или метод молярных отношений. Мы используем его для определения состава водно-аммиачного комплекса меди (II) **Z**.

1. Водный раствор сульфата меди (CuSO_4) имеет голубой цвет. **Запишите** формулу комплекса, вызывающего такой цвет, и примерную длину волны λ_1 , на которой поглощает комплекс.

Рассмотрим реакцию между комплексом гексааквамеди и аммиаком в водном растворе. Обозначим константу равновесия K° . Пусть n молекул аммиака замещают воду во внутренней сфере комплекса. Соответствующее уравнение имеет вид:



Была приготовлена серия растворов путем смешения раствора сульфата меди ($c_0 = 0.044$ моль л^{-1}), раствора аммиака ($c_0 = 0.044$ моль л^{-1}) и 2.0 г нитрата аммония NH_4NO_3 . Измерялось поглощение каждого раствора при длине волны λ_1 . Холостой раствор содержал только NH_4NO_3 . Результаты измерений приведены в таблице.

Раствор	1	2	3	4	5	6
Cu^{2+} : x мл	2.50	3.00	3.50	3.75	4.00	4.25
NH_3 : $(20-x)$ мл	17.50	17.00	16.50	16.25	16.00	15.75
A	0.224	0.262	0.305	0.327	0.329	0.326
Раствор	7	8	9	10	11	12
Cu^{2+} : x мл	4.50	5.00	5.50	6.00	12.0	20.0
NH_3 : $(20-x)$ мл	15.50	15.00	14.50	14.00	8.00	0.00
A	0.319	0.309	0.295	0.275	0.134	0.080

2. **Покажите**, что, если поглощением аммиака и сульфата при λ_1 можно пренебречь, то скорректированное поглощение A' можно записать в виде:

$$A' = A - x/20 A_{12} = (\epsilon_Z - \epsilon_{\text{Cu}}) \times [Z] \times l$$

где A_{12} – поглощение 12^{го} раствора, ϵ_Z – молярный коэффициент поглощения водно-аммиачного комплекса меди (II) **Z**, ϵ_{Cu} – молярный коэффициент поглощения свободного иона меди, $[Z]$ – концентрация комплекса **Z**, l – оптическая длина пути.

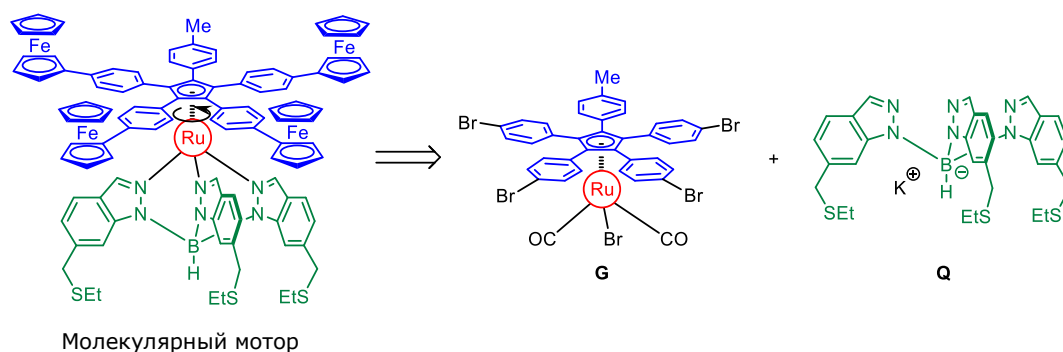
3. **Постройте график** зависимости скорректированного поглощения A' от x .
4. **Выразите** зависимость скорректированного поглощения A' от x для случая, когда ион меди находится в недостатке.
5. **Выразите** зависимость скорректированного поглощения A' от x для случая, когда лиганд находится в недостатке.
6. **Покажите**, что две прямые линии пересекаются при $x_{\text{max}} = 20/(1+n)$.
7. **Определите** молекулярную формулу водно-аммиачного комплекса меди (II) **Z**.

Электронная структура комплексов

8. Считая, что лиганды образуют правильный октаэдр вокруг иона меди, **изобразите** диаграмму d -орбиталей **и заполните** ее электронами.
9. **Изобразите** диаграмму d -орбиталей в октаэдрическом поле **и заполните** ее электронами для иона марганца (II) (комплекс $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$). **Чему равно** максимально возможное значение спина для этого комплекса?
10. **Изобразите** диаграмму d -орбиталей в октаэдрическом поле цианид-ионов (комплекс $\text{Mn}(\text{CN})_6^{4-}$) **и заполните** ее электронами. **Чему равно** значение спина для этого комплекса?
11. **Укажите** стрелочками изменение электронных уровней энергии комплекса меди (II) при последовательной замене молекул воды молекулами аммиака (как в вопросе 2). Незамещенные молекулы воды расположены вдоль оси z .

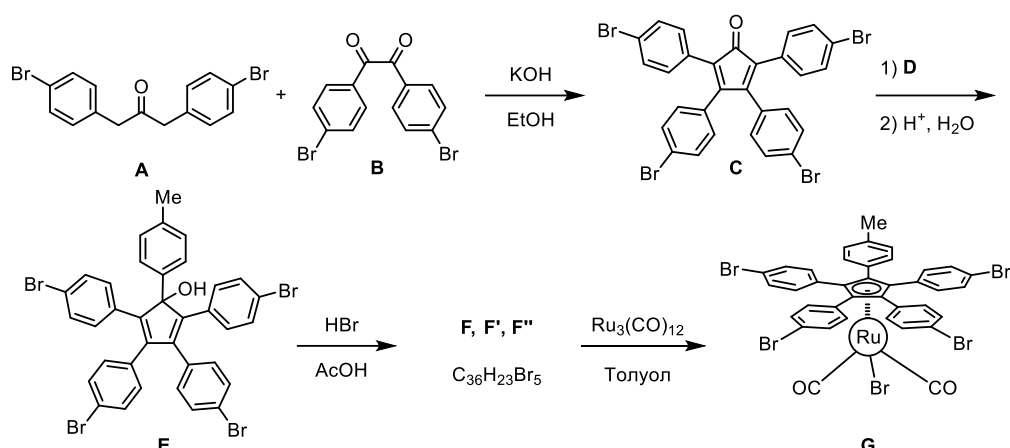
Задача 23. Синтез и изучение молекулярного мотора

В 2016 году Нобелевская премия по химии была присуждена Ж.-П. Саважу, Ф. Стодарту и Б. Феринга за “дизайн и синтез молекулярных машин”. Информация о синтезе нового типа молекулярного мотора, который позволяет преобразовывать энергию потока электронов в контролируемое однонаправленное вращательное движение, была впервые опубликована в 2008 году (G. Vives *et al.*, *Tetrahedron*, 2008).



В основе молекулярного мотора лежит комплекс рутения (II) с циклопентадениловым (вращающаяся часть, именуемая ротором, показана синим) и трис(индазолил)боратным лигандами (неподвижная часть, именуемая статором, показана зеленым). неподвижный лиганд модифицирован тиоэфирными группами, которые прочно фиксируют мотор на поверхности золота. В данной задаче мы сначала рассмотрим получение ключевого интермедиата – рутениевого комплекса **G**. Далее мы проясним подробности синтетической последовательности, ведущей к трис(индазолил)боратному лиганду **Q**, после чего обратим внимание на окислительно-восстановительные свойства мотора в сборе.

Синтез интермедиата – рутениевого комплекса **G**



1. **Изобразите** структуру интермедиата первой реакции, образующегося в результате действия KOH на соединение **A**.
2. Может ли KOH использоваться в каталитических количествах в реакциях такого типа? (**Да/Нет**)
3. **Изобразите** структуру возможного реагента **D**, который может привести к образованию спирта **E** из **C**.

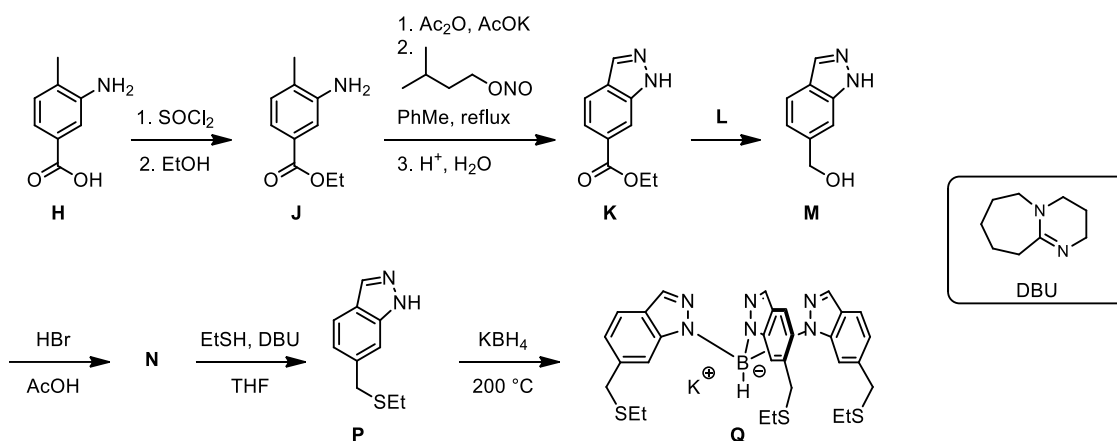
На третьей стадии ($E \rightarrow F + F' + F''$) **E** обрабатывают HBr в ледяной уксусной кислоте с образованием в качестве продукта смеси трех региоизомеров (и их энантиомеров) **F**, **F'** и **F''** (молекулярная формула: $C_{36}H_{23}Br_5$).

4. Из приведенных ниже вариантов **выберите** тип механизма, согласно которому протекает стадия $E \rightarrow F + F' + F''$:
 - Электрофильное ароматическое замещение
 - Нуклеофильное ароматическое замещение
 - Мономолекулярное нуклеофильное замещение S_N1
 - Бимолекулярное нуклеофильное замещение S_N2
5. **Приведите** структуру интермедиата реакции с учетом информации о наличии трех региоизомеров.
6. **Изобразите** структуру изомеров **F**, **F'** и **F''**.

На четвертой стадии ($F + F' + F'' \rightarrow G$) три региоизомера реагируют с кластером рутения $Ru_3(CO)_{12}$ с образованием комплекса рутения(II) **G** – ключевого интермедиата синтеза молекулярного мотора. При протекании этой реакции наблюдается выделение газа.

7. Металлический кластер – структура, включающая, по крайней мере, три атома металла, соединенные связями металл-металл. **Укажите** степень окисления атомов рутения в кластере $Ru_3(CO)_{12}$.
8. **Запишите** электронную конфигурацию рутения в свободном ионе, соответствующем **G**.
9. **Запишите** уравнение образования комплекса **G** из **F** и $Ru_3(CO)_{12}$.

Синтез трис(индазолил)боратного лиганда



10. **Изобразите** соединение, которое образуется в качестве интермедиата на первой стадии (**H** → **J**).
11. **Изобразите** структуру Льюиса для реагента 3-метилбутилнитрита, вступающего в реакцию на второй стадии (**J** → **K**).
12. **Выберите** подходящие экспериментальные условия для третьей стадии (**K** → **M**).
- NaBH_4 в водно-этанольной смеси (50/50 по объему)
 - LiAlH_4 в диэтиловом эфире
 - CrO_3 , H_2SO_4 в воде
 - n*-Толуолсульфокислота в толуоле
 - $(\text{COCl})_2$, ДМСО, NEt_3 в дихлорметане
13. **Изобразите** структуру **N**.

Альтернативно, спирт **M** может быть превращен в мезилат реакцией **M** с метансульфонилхлоридом $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ в присутствии пиридина. Однако эффективность данной реакции ограничена образованием побочного продукта с молекулярной формулой $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_5\text{S}_2$.

14. **Изобразите** структуру этого побочного продукта.

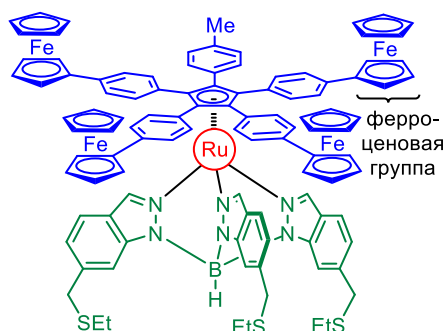
На пятой стадии (**N** → **P**) происходит нуклеофильное замещение в присутствии DBU (1,8-диазабисцикло[5.4.0]ундек-7-ен).

15. Какова роль DBU в этой реакции? **Выберите** правильный ответ из приведенных ниже:
- нуклеофил
 - электрофил
 - основание Бренстеда
 - кислота Бренстеда
 - окислитель
 - восстановитель

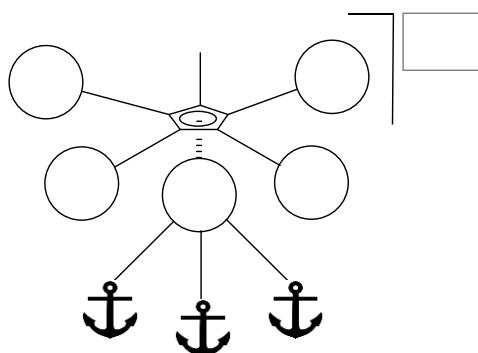
16. **Запишите** уравнение реакции образования трис(индазолил)бората калия **Q**, исходя из модифицированного индазола **P** и боргидрида калия.

Окислительно-восстановительные свойства молекулярного мотора

Схема молекулярного мотора включает электроактивные группы, такие как ферроцены, расположенные на концах четырех лопастей ротора. Ферроценовые группы играют важную роль в контроле вращательного движения, когда мотор сопрягают с потоком электронов. Циклические вольт-амперные исследования молекулярного мотора показали, что редокс потенциал рутения выше, чем у железа в ферроценовых центрах.

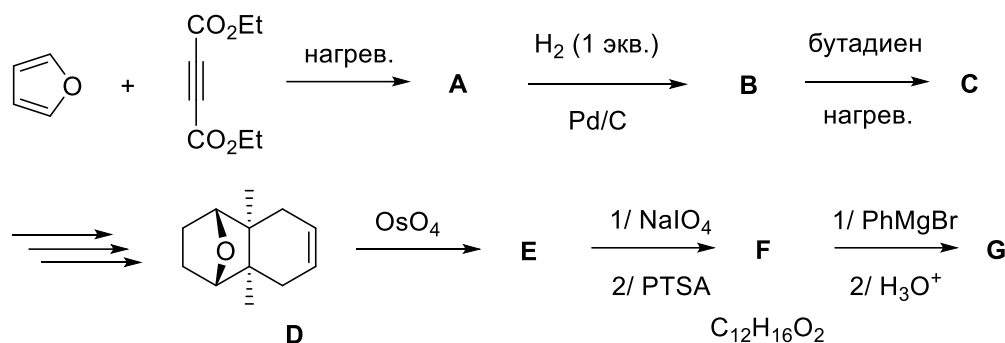


17. **Укажите** степень окисления железа в каждой ферроценовой группе.
18. Четыре железосодержащих центра должны окисляться селективно. **Сравните** стандартный потенциал подходящего окислителя (обозначьте “Ох”) со стандартными потенциалами ионов рутения и железа.
19. **Впишите** в кружочки на схеме ниже степень окисления каждого металлсодержащего центра и заряд комплекса после селективного окисления четырех железосодержащих центров.



Задача 24. Некоторые стадии синтеза кантаридина

Кантаридин – терпеноид, секретлируемый некоторыми жуками. Ряд медицинских применений кантаридина известен с древности, однако его тщательное исследование стало возможным только в 1810 году, когда французский химик П. Робике осуществил его выделение. В настоящее время кантаридин считается сильным ядом, особенно для лошадей, но иногда все-таки применяется как лекарственное средство для выведения бородавок. В настоящей задаче рассматриваются некоторые стадии синтеза кантаридина, осуществленные бельгийским химиком Г. Сторком.



- Изобразите** структуры **A** и **B**.
 - Является ли A** оптически активным?
 - да
 - нет
 - Изобразите** наиболее устойчивую конформацию бутадиена.
 - Изобразите** 3D структуру **C** (образуется в виде единственного диастереомера).
 - Изобразите** 3D структуру переходного состояния, приводящего к продукту **C**
- Стадии, позволяющие перейти от **C** к **D**, не рассматриваются в данной задаче.
- Изобразите** структуры **E** и **F** в виде смеси изомеров.
 - Как** можно сдвинуть термодинамическое равновесие в сторону образования **F**?
 - нагреванием
 - использованием безводного сульфата магния.
 - охлаждением
 - использованием окислителя
 - Изобразите** структуру **G** в виде смеси изомеров.

Задача 25. Изучение рицинолевой кислоты

Семена клещевины содержат от 50 до 70% триацилглицерида, жирнокислотные цепи которого почти на 90% состоят из остатков рицинолевой кислоты. Олеиновая и линолевая кислоты также присутствуют, но в меньших количествах (порядка 4 и 3% жирнокислотных цепей, соответственно). Жирные кислоты – это карбоновые кислоты с длинной алифатической цепью. Существует два основных класса жирных кислот: насыщенные и моно- или полиненасыщенные. Если в молекуле присутствует одна или несколько двойных связей, их положение по цепи и конфигурация указываются согласно правилам IUPAC.

- Запишите** общую формулу насыщенной жирной кислоты.

Рицинолевая кислота является жирной кислотой с формулой $C_{18}H_{34}O_2$ и неразветвленным углеродным скелетом. Двойная связь находится между 9 и 10 атомами углерода ($C_9=C_{10}$), а стереоцентр при C_{12} имеет *R*-конфигурацию.

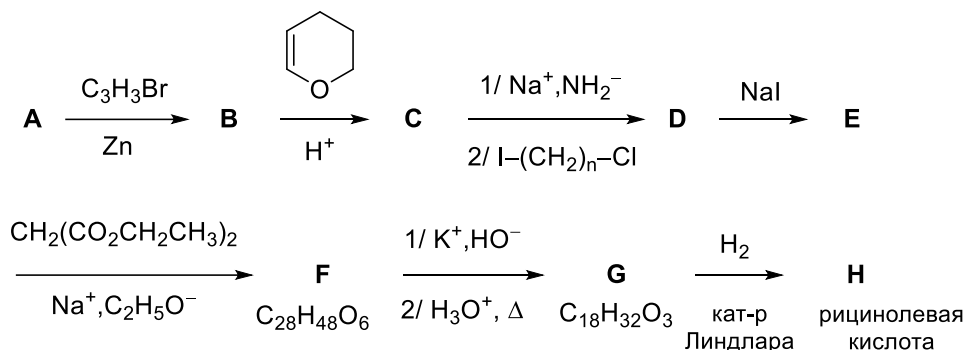
Отдельные спектральные данные:

1H ЯМР ($CDCl_3$, 300 МГц): константа спин-спинового взаимодействия между двумя этиленовыми протонами при 5.53 и 5.40 м.д. составляет 7.8 Гц.

ИК (σ , cm^{-1}): 1711; 3406.

- Изобразите** структуру рицинолевой кислоты на основании спектроскопических данных.
- Укажите** число стереоизомеров рицинолевой кислоты.
- Расположите** заместители при C_{12} по старшинству, тем самым подтверждая выбор *R* конфигурации для данного стереоцентра.

Полный синтез рацемата рицинолевой кислоты, опубликованный в 1955 году Л. Кромбье и А.Г. Жаклин, представлен на схеме ниже. Синтез **В** из **А** может быть осуществлен по реакции Реформатского (*R*-Br с цинком).



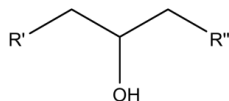
Некоторые данные об использованных веществах:

А:

- массовый состав **А**: %C = 74%; %H = 12%; %O = 14%

- 1H ЯМР ($CDCl_3$, δ , м.д. при 300 МГц): 9.7 (синглет, 1H), 2.1 (мультиплет, 2H), 1.6 (мультиплет, 2H), 1.3 (мультиплет, 6H), 0.9 (триплет, 3H)

В:



- общая структура:

$I-(CH_2)_n-Cl$: %I = 52%; %C = 29%; %Cl = 14%; %H = 5%

5. **Изобразите** структуры **А** и **В**.

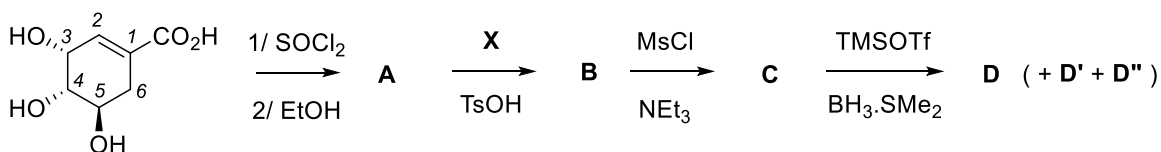
6. **Выберите** истинные утверждения.

- Смесь, получаемая при образовании **В**, будет вращать плоскость поляризации света
- Смесь, получаемая при образовании **В**, не будет вращать плоскость поляризации света
- В** содержит один асимметрический атом углерода
- В** содержит два асимметрических атома углерода

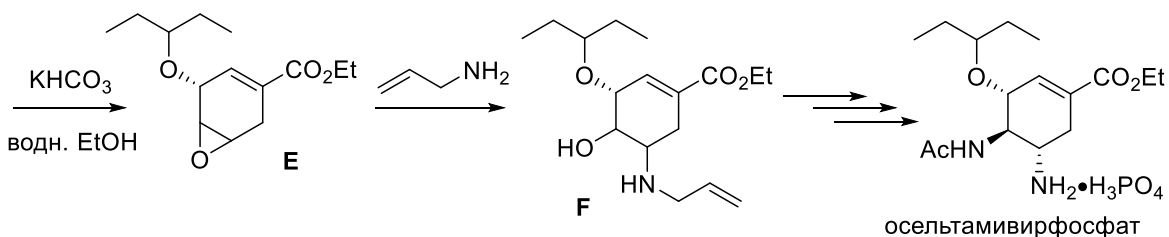
- Реакция стереоселективна
 - Образуется смесь 50/50 R/S
7. **Выберите** реагенты, которые могли бы быть использованы в последовательности превращений в качестве альтернативы 3,4-дигидро-2*H*-пирану:
- бензилбромид PhCH₂Br
 - этилиодид C₂H₅I
 - триметилсилилхлорид Me₃SiCl
 - тионилхлорид SOCl₂
 - гексен-1 *n*-BuCH=CH₂
8. **Изобразите** структуру оксония, являющегося промежуточным продуктом на стадии превращения **B** → **C**.
9. **Изобразите** структуру **C**.
10. **Запишите** уравнение реакции **C** + Na⁺, NH₂⁻.
11. **Изобразите** структуру переходного состояния для стадии **D** → **E**, обозначая углеродный скелет через R. В переходном состоянии **укажите** геометрию атома углерода, участвующего в реакции.
12. **Изобразите** структуры **D**, **E**, **F** и **G**.
13. **Запишите** уравнение первой стадии превращения **F** → **G**. **Запишите** формулу газа, образующегося на последующей стадии этого превращения.
14. **Отметьте** правильное определение о стереохимическом характере стадии **G** → **H**.
- Стереоспецифичное
 - Стереоселективное
 - Энантiosпецифичное
 - Диастереоспецифичное

Задача 26. Синтез осельтамивира

Осельтамивир является активным ингредиентом противовирусного средства (Tamiflu®), использующегося для профилактики и лечения гриппа А и В. В литературе описано несколько способов синтеза осельтамивира. Способ, рассматриваемый ниже (синтез Карпфа-Труссарди), основан на (-)-шикимовой кислоте, одном из стереоизомеров 3,4,5-тригидроксициклогекс-1-ен-1-карбоновой кислоты, являющейся предшественником в синтезе многих соединений в растениях. Первые шаги этого синтетического пути рассмотрены в данной задаче. Ряд реакций (не показаны) следует за раскрытием эпоксидного кольца в **E**, что, в конечном счете, приводит к осельтамивиру.



(-)-шикимовая кислота



Примечание: Ms = мезил = CH_3SO_2 / Ts = тозил = *para*- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$
Tf = трифлил = CF_3SO_2 / TMS = триметилсилил = Me_3Si

1. **Укажите** число стереоизомеров (-)-шикимовой кислоты.
2. Из приведенных ниже вариантов **выберите** тот, который объясняет значение символа (-) в (-)-шикимовой кислоте.
 - Это обозначение удельного вращения шикимовой кислоты.
 - Шикимовая кислота является левовращающей.
 - Шикимовая кислота является правовращающей.
 - Шикимовая кислота вращает плоскость поляризованного света вправо, если наблюдатель смотрит на источник света.
 - Шикимовая кислота вращает плоскость поляризованного света влево, если наблюдатель смотрит на источник света.
 - Символ указывает абсолютную конфигурацию карбоксильного атома углерода в шикимовой кислоте.

3. **Изобразите** структуру А.

4. **Изобразите** структуру хлорированного соединения, являющегося интермедиатом при образовании А.

^1H ЯМР спектр А частично описан ниже (сигналы от ОН не указаны). Два атома водорода, связанные с С6, являются диастереотопными и дают два различных сигнала.
А (δ , м.д. в CDCl_3 , 400 МГц): 6.78 (1H, мультиплет), 4.37 (1H, мультиплет), 4.20 (2H, квартет, 7.3), 4.00 (1H, дублет триплетов, 7.2 и 5.2), 3.69 (1H, дублет дублетов, 7.2 и 4.0), 2.70 (1H, дублет дублетов, 18.4 и 5.2), 2.21 (1H, дублет дублетов, 18.4 и 5.2), 1.28 (3H, триплет, 7.3)

5. **Отнесите** все сигналы в спектре ^1H ЯМР к атомам водорода в А.

Данные о соединении X:

- Массовый состав: %C = 70; %H = 12; %O = 18

- ^1H ЯМР (δ , м.д. в CDCl_3 , 300 МГц): 2.42 (квадруплет, 2H), 1.05 (триплет, 3H)

- Избранные данные ИК-спектроскопии: интенсивное поглощение при 1715 см^{-1}

6. **Установите X, изобразите** его структуру и структуру В.

7. **Изобразите** структуру полуацетала, являющегося интермедиатом в реакции образования В.

8. Из приведенных ниже вариантов **выберите** тот(те), который(ые) объясня(ет)ют цель превращения **A** → **B**:

- Защитить гидроксильную группу при C3
- Защитить гидроксильные группы при C3 and C4
- Затруднить доступ к одной из граней шестичленного кольца при помощи объемной группы
- Получить производное по гидроксильной группе при C3
- Повысить реакционную способность гидроксильной группы при C5
- Химически различить 3 гидроксильных группы

9. **Изобразите** структуру **C**.

Раскрытие кетала **C** приводит к смеси мезитатов (**D**, **D'** и **D''** в соотношении 10/1/1), среди которых только один, **D**, будет задействован в следующей части синтеза. **D** ($C_{15}H_{26}O_7S$) имеет полосу колебаний около 3300 см^{-1} . Побочный продукт **D'** является изомером **D**. Он также имеет полосу колебаний около 3300 см^{-1} , но не приводит к эпоксиду при указанных условиях. **D''** не является изомером **D**, но также имеет полосу колебаний около 3300 см^{-1} . В отличие от **D'**, он может образовывать эпоксид при указанных условиях. Получаемый далее продукт, **E''**, также имеет полосу колебаний около 3300 см^{-1} .

10. **Изобразите** **E** с указанием стереохимии всех стереоцентров.

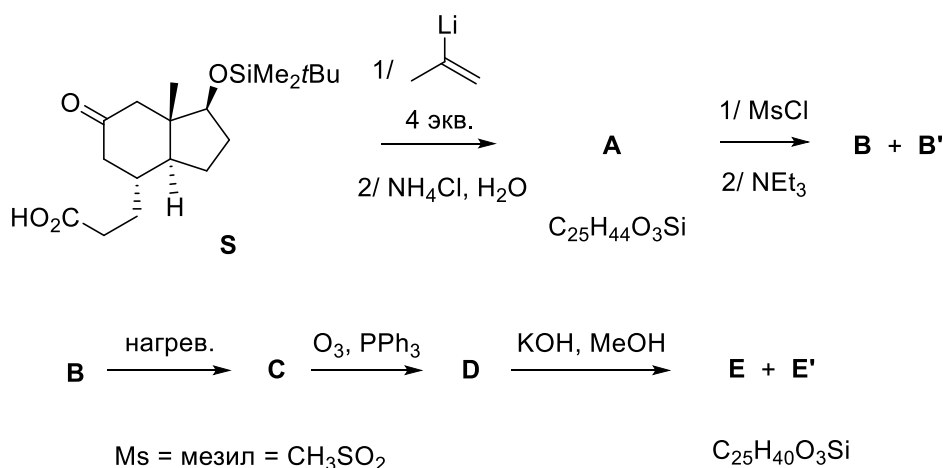
11. Используя информацию, данную в задаче, и ретросинтетический анализ, **изобразите** структуры **D**, **D'**, **D''** и **E''** (укажите стереохимию).

12. **Изобразите** **F** с указанием стереохимии всех стереоцентров.

13. **Обозначьте** все стереоцентры осельтамивира по R/S-номенклатуре.

Задача 27. Формальный синтез тестостерона

Тестостерон – гормон, вырабатываемый организмами и участвующий в процессах биосигнализации. Он обнаруживается у большинства позвоночных, как у женских, так и мужских особей. Из-за существенного влияния на здоровье тестостерон внесен в перечень жизненно важных лекарств Международной организации здравоохранения. В данной задаче рассмотрены некоторые стадии формального синтеза этого вещества.



1. **Является ли S** оптически активным? (Да/Нет)
2. **Изобразите** структуру **A** в виде двух диастереомеров.
3. **Изобразите** структуру невыделяемого интермедиата, образующегося после добавления MsCl к **A**.
4. **Изобразите** структуры **B** и **B'**.
5. **Изобразите** 3D структуру **C** и структуру переходного состояния, приводящего к **C** (в реакции участвует только **B**).
6. **Изобразите** структуру **D**.
7. **Обведите** наиболее кислый протон в **D**.

При добавлении KOH в метаноле из **D** образуется два продукта. **E** является термодинамически преобладающим продуктом, а образование **E'** предпочтительно кинетически. **E** имеет три 6-членных и один 5-членный цикл, а **E'** – два 6-членных и два 5-членных цикла.

8. **Изобразите** структуры этих двух продуктов.

Назад в 1990: Водные растворы солей меди

Эта задача была предложена на 22^й МХО в Париже в 1990 году. Она не является тренировочной, а просто служит напоминанием о последней олимпиаде во Франции.

О кислотности гидратированного иона Cu^{2+} и осаждении гидроксида

Рассмотрим раствор нитрата меди (II) с концентрацией $1.00 \cdot 10^{-2}$ моль л^{-1} . pH раствора равен 4.65.

1. **Запишите** уравнение образования основания, сопряженного гидратированному иону Cu^{2+} .
2. **Рассчитайте** pK_a для соответствующей сопряженной пары «кислота-основание».
3. Произведение растворимости гидроксида меди (II) равно $K_{sp} = 1 \cdot 10^{-20}$. **Рассчитайте** pH начала осаждения $\text{Cu}(\text{OH})_2$ из рассматриваемого раствора. **Обоснуйте** результаты расчета, показав, что сопряженное иону Cu^{2+} основание присутствует в пренебрежимо малом количестве.

Диспропорционирование ионов меди (I)

Ион Cu^+ участвует в двух полуреакциях восстановления:

- (1): $\text{Cu}^+(\text{p-p}) + e^- = \text{Cu}(\text{тв})$ стандартный потенциал $E_1^\circ = 0.52 \text{ В}$
- (2): $\text{Cu}^{2+}(\text{p-p}) + e^- = \text{Cu}^+(\text{p-p})$ стандартный потенциал $E_2^\circ = 0.16 \text{ В}$

4. **Запишите** уравнение диспропорционирования ионов меди (I) и **рассчитайте** соответствующую константу равновесия.

5. **Рассчитайте** состав раствора (в моль л⁻¹), полученного растворением $1.00 \cdot 10^{-2}$ моль меди (I) в 1.0 л воды.
6. **Назовите** две другие частицы, которые, как и Cu^+ , диспропорционируют в водном растворе; **запишите** уравнения соответствующих реакций и **опишите** экспериментальные условия, при которых происходит диспропорционирование.

Рассмотрим далее устойчивость оксида меди (I) Cu_2O в контакте с $1.00 \cdot 10^{-2}$ моль л⁻¹ раствором ионов Cu^{2+} . Произведение растворимости оксида меди (I) равно: $K_{\text{sp}} = [\text{Cu}^+][\text{OH}^-] = 10^{-15}$.

7. **Рассчитайте** рН, при котором Cu_2O становится устойчивым.
8. **Опишите** простой эксперимент, в котором можно наблюдать осаждение Cu_2O .

Комплексообразование с участием ионов Cu^+ и Cu^{2+}

9. Константа нестойкости комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ равна $K_{\text{D1}} = 1 \cdot 10^{-11}$. **Рассчитайте** стандартный электродный потенциал E_3° для полуреакции: $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{p-p}) + e^- = \text{Cu}(\text{тв}) + 2 \text{NH}_3(\text{p-p})$.
10. Стандартный электродный потенциал полуреакции $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{p-p}) + 2 e^- = \text{Cu}(\text{тв}) + 4 \text{NH}_3(\text{p-p})$ равен $E_4^\circ = -0.02 \text{ В}$. **Рассчитайте** константу нестойкости K_{D2} комплексного иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.
11. **Определите** стандартный электродный потенциал E_5° полуреакции:

$$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}(\text{p-p}) + e^- = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+(\text{p-p}) + 2 \text{NH}_3(\text{p-p})$$
12. Происходит ли диспропорционирование иона $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ в стандартных условиях? **(Да/Нет)**

Экспериментальные задачи

Темы повышенной сложности

Экспериментальные

1. Методы органической химии (высушивание осадка, перекристаллизация, ТСХ).
2. Использование спектрофотометра (монохроматический свет).

Важные замечания

Эксперимент. Следующие навыки НЕ ПОТРЕБУЮТСЯ от участников:

- использование делительной воронки и экстракция несмешивающимися растворителями;
- использование роторного испарителя;
- сублимация;
- использование прибора для измерения температуры плавления;
- использование рН-метра.

Безопасность

Участники олимпиады должны быть подготовлены к работе в химической лаборатории и должны знать все соответствующие правила безопасности. Организаторы во время проведения олимпиады будут строго следовать правилам безопасности, приведенным в *Приложении А* к Правилам МХО.

Задачи, предлагаемые в Подготовительном комплекте, можно выполнять **только** в специально оборудованных химических лабораториях и под надзором компетентных преподавателей. Для каждого реактива приведены коды GHS. В комплекте отсутствуют особенности безопасного обращения и утилизации реактивов, поскольку правила различны от страны к стране. При воспроизведении, задачи должны быть надлежащим образом адаптированы к местным требованиям.

Одежда

Во время экспериментального тура олимпиады участники должны носить:

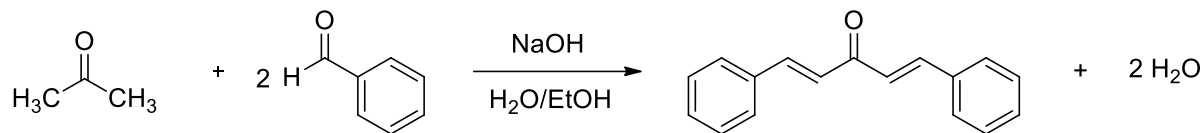
- одежду, полностью закрывающую ноги;
- закрытую обувь без каблука;
- лабораторный халат с длинными рукавами;
- в случае длинных волос их надо собрать в пучок.

Участникам будут выданы защитные очки, которые будет необходимо носить в течение всего тура, даже если участник носит корректирующие очки. Использование контактных линз запрещено.

Несоблюдение данных правил приведет к недопуску участника в лабораторию.

Задача Р1: Синтез дибензилиденацетона

В этой задаче Вам предстоит синтезировать дибензилиденацетон (DBA) альдольной конденсацией ацетона и бензальдегида.



Синтез DBA альдольной конденсацией

Реактивы

Гидроксид натрия	Коррозийно опасный	H290-H314; P260-P280-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338
Бензальдегид	Вреден при вдыхании	H302 + H312-H315; P264-P270-P280-P301 + P312 + P330-P302 + P352 + P312-P501
Ацетон	Горючий	H225-H319-H336; P210-P233-P261-P280-P303 + P361 + P353-P370 + P378
95% этанол	Горючий	H225-H319; P210-P233-P280-P303 + P361 + P353-P337 + P313-P370 + P378
Этилацетат	Горючий	H225-H319-H336; P210-P233-P261-P280-P303 + P361 + P353-P370 + P378
Элюент для ТСХ (Циклогексан/Этил-ацетат 3:1)	Горючий	H225-H304-H315-H319-H336-H410 ; P210-P233-P261-P273- P280-P301 + P310-P331-P501-P303 + P361 + P353- P370 + P378

Посуда и оборудование

- 1 двугорлая круглодонная колба, 250 мл
- 1 мерный цилиндр, 10 мл
- 1 мерный цилиндр, 100 мл
- 1 колба Эрленмейера, 50 мл
- 1 колба Эрленмейера, 100 мл
- 1 колба Бюхнера, 500 мл
- 1 капельная воронка
- 1 контейнер для взвешивания
- 1 чашка Петри
- 1 весы (0.01 г)
- 1 холодильник
- 1 большая воронка Бюхнера
- 1 кристаллизатор
- 1 воронка
- 1 термометр
- 1 магнитная мешалка
- 1 магнитный якорек
- 1 штатив
- 3 склянки для проб ТСХ
- 1 камера ТСХ
- 1 пластинка ТСХ (с флуоресцентным индикатором)

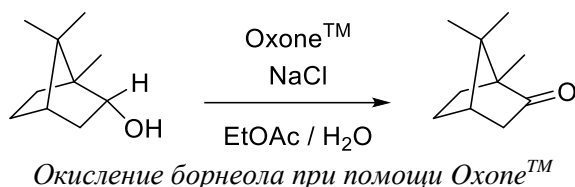
Фильтровальная бумага
Пипетки Пастера
Шпатель
Капилляры для ТСХ
Зажимы и лапки
УФ-лампа (для ТСХ)
Сушильный шкаф (80 °С)

Методика

1. **Закрепите в лапке штатива** 250 мл двугорлую круглодонную колбу и **налейте** в нее 35 мл деионизированной воды. **Поместите** в колбу магнитный якорек и примерно 3.2 г гидроксида натрия. **Перемешайте** интенсивно.
2. По окончании растворения **добавьте** 30 мл 95 %-го этанола. **Охладите** колбу до 20-25 °С в водяной бане со льдом. Поместите кристаллизатор, заполненный льдом, под колбу и продолжайте перемешивание до тех пор, пока температура не окажется в интервале 20-25 °С.
3. **Присоедините** холодильник к основному горлу круглодонной колбы, а капельную воронку – к боковому горлу. *Убедитесь, что кран капельной воронки закрыт.*
4. В 50 мл колбе Эрленмейера **приготовьте** смесь 7.6 мл (7.9 г) бензальдегида и 2.8 мл (2.2 г) ацетона.
5. Как только смесь станет гомогенной, **перенесите** ее в капельную воронку. **Аккуратно прилейте** половину раствора в круглодонную колбу. Через несколько минут появится желтое помутнение, после чего начнется образование обильного желтого осадка.
6. Перемешивайте смесь в течение 15 минут, после чего **введите по каплям** вторую половину смеси бензальдегида и ацетона.
7. **Продолжайте перемешивание** реакционной смеси в течение 15 мин.
8. **Соберите** продукт фильтрованием на воронке Бюхнера и **промойте** желтое вещество 3 порциями по 50 мл (холодной) дистиллированной воды. **Сушите** вещество на фильтре в течение 5 мин.
9. **Перекристаллизуйте** полученный продукт из этилацетата (используйте ~ 20-25 мл) в 100 мл колбу Эрленмейера.
10. **Соберите** перекристаллизованный продукт на фильтре и **сушите** в течение 5 мин.
11. **Взвесьте** чашку Петри и запишите полученное значение. **Перенесите** перекристаллизованный продукт в чашку Петри и **поместите для осушения** в сушильный шкаф (80 °С).
12. **Взвесьте** высушенный продукт и **рассчитайте** выход.
13. **Проведите** тонкослойную хроматографию перекристаллизованного продукта и выданных стандартов бензальдегида и ДВА, используя смесь циклогексан/этилацетат (3:1) в качестве элюента. **Определите и запишите** значение R_f каждого соединения, **оцените** чистоту перекристаллизованного ДВА.

Задача Р2: Окисление (–)-борнеола до (–)-камфоры

В этом задании Вам предстоит синтезировать (–)-камфору окислением (–)-борнеола, используя моноперсульфат натрия (MPS) и хлорид натрия. Выбор MPS, известного под торговой маркой Oxone™, обусловлен тем, что он, с одной стороны, является сильным окислителем, а, с другой стороны, это – твердое, удобное в обращении вещество. Более того, образующиеся сульфаты нетоксичны.



Реактивы

Деионизированная вода		
(–)-борнеол (2.0 г, 13 ммоль)	Горючий	H228-H317; P210-P280
Хлорид натрия (NaCl, 0.2 г)		
Oxone™ (моноперсульфат натрия, MPS) (4.8 г)	Сильный окислитель	H314; P260-P280-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338
Сульфит натрия		
Безводный сульфат магния (или натрия)		
Этилацетат (50 мл)	Горючий	H225-H319-H336; P210-P233-P261-P280-P303 + P361 + P353-P370 + P378
Иодкрахмальная бумага		

Посуда и оборудование

- 1 круглодонная колба (или колба Эрленмейера), 100 мл
- 1 грушевидная круглодонная колба
- 1 магнитный якорек
- 1 магнитная мешалка
- 1 воронка
- Фильтровальная бумага
- 1 стеклянная палочка
- 1 мерный цилиндр, 50 mL
- 1 мерный цилиндр, 10 мл
- 3 колбы Эрленмейера, 100 мл
- 1 делительная воронка с пробкой, 125 мл
- 1 сублиматор
- 1 штатив
- Контейнеры для взвешивания
- 1 чашка Петри
- Шпатель
- Зажимы, кольцо и лапки
- Роторный испаритель
- Аппарат для определения температуры плавления

Методика

1. **Закрепите** в лапке штатива 100 мл круглодонную колбу, **внесите** в нее 2.0 г (–)-борнеола и 10 мл этилацетата. **Поместите** в колбу якорек и **перемешивайте** до растворения.
2. Продолжая перемешивание, **внесите** в колбу 4.8 г ОхонеTM, 0.16 г хлорида натрия и 3 мл деионизированной воды.
3. Интенсивно **перемешивайте** реакционную смесь при комнатной температуре в течение 50 мин. **Добавьте** еще 0.06 г NaCl и продолжайте **перемешивание** в течение еще 10 мин. *Реакцию следует провести до конца, а избыток окислителя восстановить перед экстракцией камфоры.*
4. **Добавьте** в колбу 30 мл деионизированной воды и два шпателя сульфита натрия. **Продолжайте перемешивание**, пока не растворится большая часть соли. **Проверьте** водную фазу при помощи иодкрахмальной бумаги (**обмокните** стеклянную палочку в водной фазе и **коснитесь** бумаги; черное окрашивание указывает на присутствие остаточных количеств окислителя). *Если тест положительный, внесите еще шпатель сульфита натрия и проведите тест с иодкрахмальной бумагой; повторяйте до отсутствия окрашивания после прикосновения смоченной палочкой к бумаге.*
5. **Перенесите** все содержимое колбы в делительную воронку и разделите фазы. **Промойте** (три раза) водную фазу экстракцией 10 мл этилацетата.
6. **Осушите** объединенную органическую фазу над безводным сульфатом магния (или натрия). **Отфильтруйте** жидкость под действием силы тяжести (самотеком) в предварительно взвешенную круглодонную колбу и **удалите** растворитель на ротормном испарителе. **Запишите** массу и **определите** температуру плавления белого твердого неочищенного продукта.
7. **Очистите** грубый продукт сублимацией. **Запишите** массу и **определите** температуру плавления очищенной камфоры.
8. **Рассчитайте** выход продукта синтеза.

Примечание

От участников олимпиады **не потребуются** следующие навыки и умения:

- Использование делительной воронки и экстракция при помощи несмешивающихся растворителей;
- Использование ротормного испарителя;
- Сублимация;
- Использование прибора для определения температуры плавления.

Задача Р3: таблетка аспирина (Aspirin®)

Ацетилсалициловая кислота использовалась в качестве лекарства еще в древнем Египте. Впервые данное соединение было синтезировано в 1853 году французским химиком Ч. Герхардтом из салицилата натрия и ацетилхлорида, но вещество, полученное таким образом, оказалось неустойчивым и недостаточно чистым. В последующие годы метод препаративного синтеза постоянно улучшался, и, наконец, немецкий химик и сотрудник фирмы «Байер» Ф. Хоффман разработал полную схему синтеза чистого соединения.

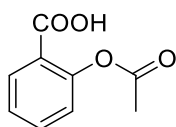


Фирма «Байер» вывела на рынок данное вещество под ныне всемирно известным названием аспирин (Aspirin®). 120 лет назад, в 1899 году был получен соответствующий патент и зарегистрирована торговая марка.

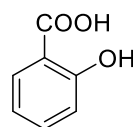
Аспирин используется как обезболивающее средство, для лечения простуды, жара, а также как антитромбоцитарное средство, «разжижающее» кровь.

Аспирин отмечает 120-летие в качестве одного из наиболее широко используемых медикаментов: ежегодное производство препарата оценивается в 44 000 тонн, а потребление составляет 120 миллиардов таблеток в год. На долю «Байера» до сих пор приходится 85 % мирового производства.

Аспирин включен в Перечень важнейших лекарств Международной Организации Здравоохранения как одно из наиболее безопасных и эффективных средств.



ацетилсалициловая кислота
(Аспирин)



салициловая кислота

Основная цель данной задачи заключается в определении количества аспирина в обычной таблетке методом обратного титрования с использованием раствора гидроксида натрия. Для этого сначала проводят реакцию омыления, а затем избыток гидроксида натрия титруют раствором соляной кислоты.

Вторая часть задачи посвящена оптимизации элюента для ТСХ в целях слежения за реакцией омыления.

Реактивы

Деионизированная вода		
Ацетилсалициловая кислота		
Салициловая кислота		
Элюент A (чистый циклогексан)	Горючий	H225-H304-H315-H336-H410; P210-P261-P273-P301 + P310-P331-P501
Элюент B (чистый этилацетат)	Горючий	H225-H319-H336; P210-P233-P261-P280-P303 + P361 + P353-P370 + P378
Элюент C (циклогексан: этилацетат: уксусная кислота 65:30:5)	Горючий	H225-H304-H315-H319-H336-H410 ; P210 - P233-P261-P273-P280-P301 + P310-P331-P501-P303 + P361 + P353- P370 + P378
Таблетка аспирина (500 мг ацетилсалициловой кислоты)		

Раствор индикатора фенолфталеина		
Соляная кислота, 0.200 М стандартный раствор		
Гидроксид натрия (гранулы) (pellets) ($M = 40.00$ г моль ⁻¹)	Коррозионно опасный	H290-H314; P260-P280-P303 + P361 + P353-P304 + P340 + P310-P305 + P351 + P338
Ацетон	Горючий	H225-H319-H336; P210-P233-P261-P280-P303 + P361 + P353-P370 + P378

Посуда и оборудование

- 1 мерная колба (с пробкой), 100 мл
- 1 бюкс
- 1 шпатель
- 1 весы (0.1 мг)
- 1 воронка
- 1 мерная пипетка (Мора), 20 мл
- 1 мерная пипетка (Мора), 10 мл
- 1 пипетатор
- 1 магнитная мешалка с нагревом
- 1 колба Эрленмейера, 100 мл
- 1 воздушный холодильник
- 1 магнитный якорек
- 1 бюретка, 25 мл
- 1 штатив с зажимом для бюреток
- Зажимы и лапки
- 2 колбы для титрования, 100мл
- 1 колба для титрования, 250 мл
- 1 секундомер
- 2 пузырька для ТСХ (для образцов)
- Капилляры для ТСХ
- 1 камера для ТСХ
- 3 пластинки ТСХ (с флуоресцентной индикацией)
- Стаканы

Методика обратного титрования

1. **Приготовьте** 100 мл ~ 0.4 М раствора гидроксида натрия, для чего возьмите ~ 1.6 г твердого гидроксида натрия. Этот раствор назовем **Св**.
2. **Закрепите в лапке на штативе** 100 мл колбу Эрленмейера. **Внесите** в нее таблетку аспирина и **добавьте** 20.00 мл раствора **Св**. **Поместите** в колбу магнитный якорек и **нагревайте** реакционную смесь с обратных холодильником в течение 15 мин.
3. Пока нагревается колба, **заполните** бюретку выданным 0.200 М раствором соляной кислоты.
4. **Перенесите** 10.00 мл раствора **Св** в 100 мл колбу для титрования. **Добавьте** несколько капель раствора индикатора фенолфталеина. **Титруйте** 0.200 М раствором соляной кислоты. **Запишите** объем титранта V_1 и **повторите** титрование необходимое количество раз.

- По прошествии 15 минут кипячения с обратным холодильником охладите колбу Эрленмейера до комнатной температуры. **Перенесите** все содержимое колбы Эрленмейера в 250 мл колбу для титрования и **ополосните** колбу Эрленмейера деионизированной водой (**перенесите** промывные воды в колбу для титрования).
- Добавьте** несколько капель раствора индикатора фенолфталеина. **Титруйте** 0.200 М раствором соляной кислоты. **Запишите** объем титранта V_2 .
- Повторите** процедуру определения (1., 2., 5. и 6.) с другой таблеткой аспирина.
- Рассчитайте** концентрацию раствора S_v .
- Рассчитайте** количество (в мг) аспирина в одной таблетке.

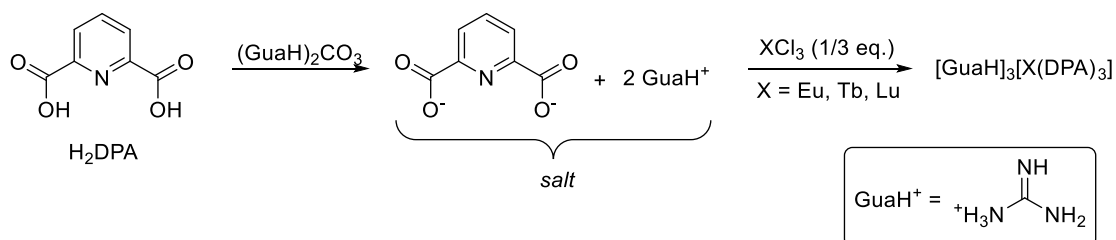
Оптимизация ТСХ

- Приготовьте** образцы для ТСХ: ацетилсалициловую и салициловую кислоты в ацетоне.
- Нанесите** приготовленные образцы ацетилсалициловой и салициловой кислот на пластинку для ТСХ.
- Осуществите** элюирование пластинки для ТСХ при помощи элюента **A**.
- Проявите** пластинку для ТСХ под УФ-лампой.
- Повторите** шаги (11., 12., 13.) с элюентами **B** и **C**.
- Сравните** пластины для ТСХ и установите, какой из элюентов в наибольшей степени подходит для слежения за омылением аспирина.

Задача Р4: Светящаяся Европа

В данной задаче Вы осуществите двухстадийный синтез комплексов лантанида. На первой стадии протекает кислотно-основная реакция между 2,6-пиридиндикарбоновой кислотой и карбонатом гуанидиния с образованием соли, которая далее реагирует с солью лантанида (XCl_3), давая комплекс лантанида. Реакции приведены ниже на схеме.

Такие комплексы лантанида используются при изготовлении банкнот Евро, которые испускают специфический свет при облучении УФ-светом.



Двухстадийный синтез комплексов лантанида

Реактивы

Деионизированная вода		
2,6-пиридиндикарбоновая кислота (H ₂ DPA); $M = 167.1 \text{ г моль}^{-1}$	Ирритант	H315-H319-H335; P261-P305 + P351 + P338
Карбонат гуанидиния (GuaH) ₂ CO ₃ ; $M = 180.2 \text{ г моль}^{-1}$		H302-H318; P280-P305 + P351 + P338-P313
Хлорид европия (III) гексагидрат; $M = 366.4 \text{ г моль}^{-1}$		H315-H319; P305 + P351 + P338
Хлорид лютеция (III) гексагидрат; $M = 389.4 \text{ г моль}^{-1}$		H315-H319; P305 + P351 + P338
Хлорид тербия (III) гексагидрат; $M = 373.4 \text{ г моль}^{-1}$		H315-H319; P305 + P351 + P338

Посуда и оборудование

1 колба Эрленмейера, 50 мл
1 мерный цилиндр, 25 мл
1 колба Бюхнера
1 воронка Бюхнера
1 кристаллизатор
1 магнитная мешалка
1 магнитный якорек
1 чашка Петри
1 лабораторный штатив
1 весы (0.1 мг)
сушильный шкаф (80 °C)
зажимы и лапки
контейнеры для взвешивания
УФ-лапа (365 нм) для банкнот
банкнота €50 (копия предоставляется ниже)
фильтровальная бумага
шпатель
секундомер

Методика

1. **Закрепите** в лапке на штативе 50 мл колбу Эрленмейера. **Добавьте** в колбу 0.70 г 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты и 20 мл деионизированной воды. **Внесите** 0.75 г карбоната гуанидиния и **перемешивайте** содержимое колбы круговыми движениями до растворения обоих твердых веществ.
2. **Поместите** в колбу магнитный якорек и **внесите** стехиометрическое количество соли лантанида (1 моль-эквивалент XCl₃ на 3 моль-эквивалента 2,6-пиридиндикарбоновой кислоты). **Перемешивайте** содержимое колбы при комнатной температуре в течение 1 ч.
3. Перед фильтрованием **охладите** смесь в ледяной бане (от пяти до десяти минут).
4. **Отфильтруйте** продукт, используя воронку Бюхнера, и **промойте** кристаллы небольшими порциями ледяной воды. **Сушите** кристаллы на воронке Бюхнера в течение 5 мин.

5. **Перенесите** твердый продукт в предварительно взвешенную чашку Петри и высушите его в сушильном шкафу (80 °С). **Взвесьте** комплекс и **рассчитайте** выход в процентах.
6. **Изучите** каждый из трех комплексов под УФ-лампой. **Запишите цвет** флуоресценции каждого комплекса.
7. **Изучите** банкноту €50 под ИФ-лампой. **Определите**, какой из полученных комплексов мог быть использован в чернилах для банкноты.



Банкнота €50 под УФ-излучением

Примечание

Эта задача посвящена Европе. Во время олимпиады от участников не потребуются демонстрации специальных знаний ни по химии лантанидов, ни по флуоресцентным свойствам описанных комплексов.

Задача Р5: Защита виноградников

В целях защиты винограда от плесени французские виноделы из Бордо (юго-запад Франции) разработали так называемую «бордоскую жидкость», которую они распыляют вокруг лозы. «Бордоская жидкость» состоит из сульфата меди (II) CuSO_4 и гашеной извести $\text{Ca}(\text{OH})_2$. В данной задаче Вы определите содержание меди в выданной навеске «бордоской жидкости».



Виноградники, обработанные «смесью Бордо»

Фотография из Pg1945, по лицензии CC BY-SA 3.0 (страница Википедии “Смесь Бордо”)

Реактивы

«Смесь Бордо»		H302-H315-H319-H410; P264-P273-P280-P337 + P313-P391-P501
0.001600 М стандартный раствор иодата калия (KIO ₃)		
0.0200 М раствор тиосульфата натрия (Na ₂ S ₂ O ₃)		
Иодид калия (KI)		H372; P260-P264-P270-P314-P501
1 М серная кислота (H ₂ SO ₄)		H290-H315-H319; P302 + P352-P305 + P351 + P338
1 М раствор аммиака (NH ₃)	Коррозионно опасный	H315-H318-H412; P280-P305 + P351 + P338 + P310
0.02000 М стандартный раствор сульфата меди (II) (CuSO ₄)		H411; P273
Деионизированная вода		

Посуда и оборудование

- 1 лабораторный штатив с зажимом для бюреток
- 1 колба Эрленмейера, 250 мл
- 1 фильтровальная бумага
- 1 воронка
- 3 колбы для титрования, 250 мл
- 1 весы (0.1 мг)
- 1 бюретка, 25 мл
- 1 мерная колба (с пробкой), 250мл
- 1 мерная пипетка (Мора), 20 мл
- 3 градуированных пипетки, 5 мл
- 1 мерный цилиндр, 50 мл
- 1 мерный цилиндр, 10 мл
- 3 чашки для взвешивания
- 1 шпатель
- Алюминиевая фольга
- Стаканы, 100 мл
- 1 спектрофотометр (откалиброван на 610 нм)
- 1 УФ-видимая пластиковая кювета ($l = 1.0$ см)
- 1 штатив для пробирок
- 7 пробирок, 15 мл
- 7 пластиковых пипеток Пастера, 2-3 мл
- 1 груша для заполнения пипеток
- Стаканы

Методика иодометрического титрования меди

1. **Отвесьте** точно ~ 1 г «бордосской жидкости» (**запишите** массу). **Перенесите** навеску в 250 мл колбу Эрленмейера и **добавьте** ~ 50 мл деионизированной воды и 5 мл 1 М серной кислоты. **Перемешивайте** содержимое колбы Эрленмейера круговыми движениями в течение 5 минут (до тех пор, пока цвет раствора не перестанет изменяться).

2. Используя фильтровальную бумагу и воронку, **перенесите** раствор в 250 мл мерную колбу. Тщательно **ополосните** колбу Эрленмейера и перенесите промывные воды в мерную колбу. Туда же смойте остатки с фильтровальной бумаги. **Доведите** до метки дистиллированной водой. **Доведите** до гомогенности раствор, который далее мы будем называть **Свм**.
3. **Заполните** бюретку 0.0200 М раствором тиосульфата натрия.
4. **Перенесите** аликвоту 20.00 мл 0.001600 М стандартного раствора иодата калия в 250 мл колбу для титрования. **Добавьте** 2 г иодида калия, 25 мл деионизированной воды и 10 мл 1 М серной кислоты. **Перемешивайте** круговыми движениями до полного растворения иодида калия. **Закройте** колбу для титрования пробкой и **оставьте** в темноте (оберните алюминиевой фольгой или поставьте в ящик стола) на 5 минут.
5. **Титруйте** 0.0200 М раствором тиосульфата натрия. **Запишите** объем титранта V_1 . **Повторите** титрование необходимое количество раз.
6. Используя 20 мл мерную пипетку (Мора), **перенесите** аликвоту 20 мл раствора **Свм** в 250 мл колбу для титрования. **Добавьте** 5 мл 1 М серной кислоты и 5 г иодида калия. **Перемешивайте** круговыми движениями до полного растворения иодида калия. **Закройте** колбу для титрования пробкой и **оставьте** в темноте (оберните алюминиевой фольгой или поставьте в ящик стола) на 5 минут.
7. **Титруйте** 0.0200 М раствором тиосульфата натрия. **Запишите** объем титранта V_2 . **Повторите** титрование требуемое количество раз.

Анализ

8. **Запишите** уравнения всех реакций, протекающих при стандартизации тиосульфата натрия.
9. **Рассчитайте** точную молярную концентрацию раствора тиосульфата натрия.
10. **Запишите** уравнения всех реакций, протекающих при иодометрическом титровании меди (приготовлении образца и титровании) в растворе **Свм**.
11. **Рассчитайте** молярную концентрацию меди в растворе **Свм**.
12. **Рассчитайте** содержание меди %Cu (мас. %) в «смеси Бордо».

Спектрофотометрическое определение меди

Для подтверждения результатов, полученных иодометрией, осуществим спектрофотометрическое определение меди в виде ее аммиаката. Для этого смешаем известное количество меди с избытком раствора аммиака.

Пробирка №	0	1	2	3	4	5	«бордос- ская жидкость»
0.0200 М раствор сульфата меди	0.0 мл						0.0 мл
1 М раствор аммиака	5.0 мл						5.0 мл

Деионизированная вода	5.0 мл						0.0 мл
Раствор $S_{\text{вм}}$	0.0 мл	0.0 мл	0.0 мл	0.0 мл	0.0 мл	0.0 мл	5.0 мл

13. Используя концентрацию раствора $S_{\text{вм}}$, рассчитанную в вопросе 11, **заполните** таблицу выше значениями объемов, которые следует использовать для построения калибровочной кривой для определения меди.
14. **Приготовьте** все эти растворы (от 0 до 5 и “бордосская жидкость”) в пробирках, используя градуированные пипетки.
15. **Запишите** значения поглощения A каждого раствора при длине волны 610 нм.
16. **Постройте** график зависимости поглощения A от молярной концентрации меди в каждой пробирке (от 0 до 5).
17. Используя график, **определите** молярную концентрацию меди в растворе $S_{\text{вм}}$.
18. **Рассчитайте** содержание меди %Cu (мас.%) в «бордосской жидкости». Сравните результаты спектрофотометрического и иодометрического определений.

Задача Р6: Определение константы равновесия

pH-Индикаторы часто используют для колориметрического титрования кислот и оснований. Ключевым моментом в выборе индикатора является нахождение такого вещества, значение pK_a которого близко к pH в точке эквивалентности. Следовательно, очень важно знать точные значения pK_a для таких пар кислота/основание.

Поскольку pH-индикаторы, как правило, характеризуются очень высокими коэффициентами поглощения (обычно $\varepsilon > 10^4 \text{ см}^{-1} \text{ л моль}^{-1}$), для определения констант используют УФ-видимую спектроскопию.



*Различные pH-индикаторы
Фотография из «TheChimist», по лицензии CC BY-SA 3.0
(страница Википедии “Potentiel hydrogène”)*

Цель данной задачи заключается в определении pK_a бромфенолового синего методом УФ-видимой спектроскопии.

Реактивы

Бромфеноловый синий (ВРВ)		
Раствор, содержащий 0.2 М соляной кислоты и 1 М уксусной кислоты (обозначен «Смесь HCl/CH ₃ COOH»)		H290
1 М раствор гидроксида натрия	Коррозионно опасный	H290-H314; P280-P301 + P330 + P331-P305 + P351 + P338-P308 + P310
95% Этанол	Горючий	H225-H319; P210-P233-P280-P303 + P361 + P353-P337 + P313-P370 + P378
Деионизированная вода		

Посуда и оборудование

- 1 весы (0.1 мг)
- 2 мерные колбы (с пробками), 250 мл
- 1 мерная колба (с пробкой), 100 мл
- 1 мерная пипетка (Мора), 5 мл
- 1 градуированная пипетка, 10 мл
- 1 чашка для взвешивания
- 1 шпатель
- Стаканы, 100 мл
- 1 спектрофотометр (откалиброван при длине волны 590 нм)
- 1 пластиковая кювета для определения поглощения в УФ-видимой области ($l = 1.0$ см)
- 1 штатив для пробирок
- 7 пробирок, 15 мл
- 7 пластиковых пипеток Пастера, 2-3 мл
- 1 груша для заполнения пипеток
- 1 рН-метр (откалиброван в кислой области)
- Стаканы

Методика

1. **Отвесьте** ~ 0.100 г бромфенолового синего, **перенесите** в 100 мл мерную колбу, используя 95% этанол. Полностью **растворите** бромфеноловый синий при помощи 95% этанола. Этот раствор в дальнейшем будем обозначать **S_{0,ВРВ}**.
2. Используя мерную пипетку, **перенесите** аликвоту 5.00 мл раствора **S_{0,ВРВ}** в 250 мл мерную колбу. **Доведите** до метки смесью соляной и уксусной кислот, **перемешайте**. Данный раствор в дальнейшем будем обозначать **S_{A,ВРВ}**.
3. Используя мерную пипетку, **перенесите** аликвоту 5.00 мл раствора **S_{0,ВРВ}** в 250 мл мерную колбу. **Доведите** до метки 1 М раствором гидроксида натрия, **перемешайте**. Данный раствор в дальнейшем будем обозначать **S_{В,ВРВ}**.
4. **Приготовьте** в пробирках смеси, используя объемы растворов, приведенные в столбцах таблицы. **Перенесите** запасные растворы при помощи градуированных пипеток.

Пробирка №	1	2	3	4	5	6	7
$S_{A,ВРВ}$	0.0 мл	5.0 мл	6.0 мл	7.0 мл	8.0 мл	8.5 мл	10.0 мл
$S_{B,ВРВ}$	10.0 мл	5.0 мл	4.0 мл	3.0 мл	2.0 мл	1.5 мл	0.0 мл
pH							
Поглощение A (при 590 нм)							

- Используя pH-метр, **определите** значение pH в каждой пробирке.
- Измерьте** значение поглощения A для каждой смеси (от 1 до 7) при 590 нм.

Анализ

- Объясните**, почему аналитическая концентрация ВРВ одинакова во всех пробирках. Далее эту концентрацию будем обозначать $c_{ВРВ}$.
- Постройте** график зависимости поглощения A от pH.
- Используя данный график и предположение, которое надо будет впоследствии проверить, **определите** зависимость молярных коэффициентов поглощения ϵ_{HInd} и ϵ_{Ind^-} , соответствующих кислой форме HInd и основной форме Ind^- ВРВ, от $c_{ВРВ}$.
- Выразите** поглощение раствора A через ϵ_{HInd} , ϵ_{Ind^-} , $c_{ВРВ}$ и молярные концентрации [HInd] и [Ind^-].
- Используя уравнение Хендерсона-Хассельбаха, **запишите** выражение для поглощения A при $pH = pK_a$.
- Используя график $A = f(pH)$, **определите** значение pK_a ВРВ.

Примечание

- От участников олимпиады **не потребуются** следующие навыки и умения:
- использование pH-метра.