



Общие указания



Пишите только ручкой. Ваш калькулятор должен быть непрограммируемым.

Буклет теоретического тура содержит **63 страницы**, не включая общие указания.

Экзамен состоит из **9 задач**.

У вас будет **5 часов времени** на решение задач.

Начинайте решать только после подачи команды **СТАРТ**.

Все ответы должны быть записаны ручкой в соответствующих полях в специально отведенных местах в листах ответов. Если вам понадобится бумага для заметок, используйте обратную сторону экзаменационных листов. Помните, что ответы, указанные за полями для ответов, оцениваться не будут.

При необходимости, запишите расчеты в соответствующих полях. **Полные баллы вы получите только в том случае, если вы укажете все ваши действия.**

Наблюдатель предупредит о команде **СТОП** за **30 минут** до окончания экзамена.

Вы **должны** прекратить решать как только прозвучит команда **СТОП**. Если вы продолжите решать после команды, вашу работу аннулируют.

При необходимости, официальная английская версия доступна для уточнения деталей.

Вы не можете покинуть рабочее место без разрешения. Если вам понадобится помощь (сломался калькулятор, вам нужно в уборную и т.д.), поднимите руку и подождите, пока к вам не подойдет наблюдатель.

УДАЧИ!



Содержание

Задача №	Название	Макс. очки	% от максимального балла
1	Две прелести Турции: турецкий ван и турецкая ангора	24	8
2	Рассказ о реакционноспособном интермедиате	77	10
3	(±)-Церулесцин	51	8
4	Симметрия имеет значение!	66	10
5	Конья, морковь, бета-каротин, витамин А, иммунная система, зрение	100	14
6	Термодинамика в межзвездном путешествии	80	12
7	Фталоцианины	85	12
8	Соединения бора и хранение водорода	58	14
9	Количественное определение ионов тяжелых металлов	100	12
	Общий балл	641	100



Авторы

ALANYALIOĞLU, Murat, *Atatürk University*

AYDOĞAN, Abdullah, *İstanbul Technical University*

BURAT, Ayfer Kalkan, *İstanbul Technical University*

DAĞ, Ömer, *Bilkent University*

DAŞTAN, Arif, *Atatürk University*

KILIÇ, Hamdullah, *Atatürk University*

METİN, Önder, *Koç University*

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*

TÜRKMEN, Yunus Emre, *Bilkent University*

ÜNLÜ, Caner, *İstanbul Technical University*

YILMAZ, İsmail, *İstanbul Technical University*

YURTSEVER, Mine, *İstanbul Technical University*

Редактор

SARAÇOĞLU, Nurullah, *Atatürk University*



Физические константы и уравнения

Число Авогадро	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$
Постоянная Больцмана	$k_B = 1.3807 \times 10^{-23} \text{ ДжК}^{-1}$
Универсальная газовая постоянная	$R = 8.3145 \text{ ДжК}^{-1} \text{ моль}^{-1} = 0.08205 \text{ атм л К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$
Скорость света	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ м с}^{-1}$
Постоянная Планка	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ Дж с}$
Постоянная Фарадея	$F = 9.6485 \times 10^4 \text{ Кл моль}^{-1}$
Масса электрона	$m_e = 9.10938215 \times 10^{-31} \text{ кг}$
Стандартное давление	$P = 1 = 10^5 \text{ Па}$
Атмосферное давление	$P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5 = 760 \text{ мм рт.ст.} = 760 \text{ торр}$
Ноль по шкале по Цельсию	273.15 К
1 пикометр (пм)	$10^{-12} \text{ м}; 1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$
1 нанометр (нм)	10^{-9} м
	$1 \text{ eV} = 1.6 \times 10^{-19} \text{ Дж}$
	$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ Дж}$
	$1 \text{ amu} = 1.66053904 \times 10^{-27} \text{ кг}$
Заряд электрона	$1.602176634 \times 10^{-19} \text{ Кл}$
Уравнение Менделеева-Клапейрона	$pV = nRT$



Физические константы и уравнения

Энтальпия	$H = U + PV$
Свободная энергия Гиббса	$G = H - TS$
	$\Delta_r G = \Delta G^0 + RT \ln Q$
	$\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE_{cell}^0$
Изменение энтропии	$\Delta S = \frac{q_{rev}}{T}$, где q_{rev} - тепловой эффект обратимого процесса
Изменение энтропии	$\Delta S = nR \ln \frac{v_2}{v_1}$ (для изотермического расширения идеального газа)
Уравнение Нэрнста	$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{ox}}{C_{red}}$
Энергия фотона	$E = \frac{hc}{\lambda}$
Интегральные кинетические уравнения	
0-порядок	$[A] = [A]_0 - kt$
1-порядок	$\ln [A] = \ln [A]_0 - kt$
2-порядок	$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$
Уравнение Аррениуса	$k = Ae^{-E_a/RT}$
Уравнение линейной зависимости	$y = mx + n$
Уравнение Ламберта-Бэера	$A = \varepsilon lc$

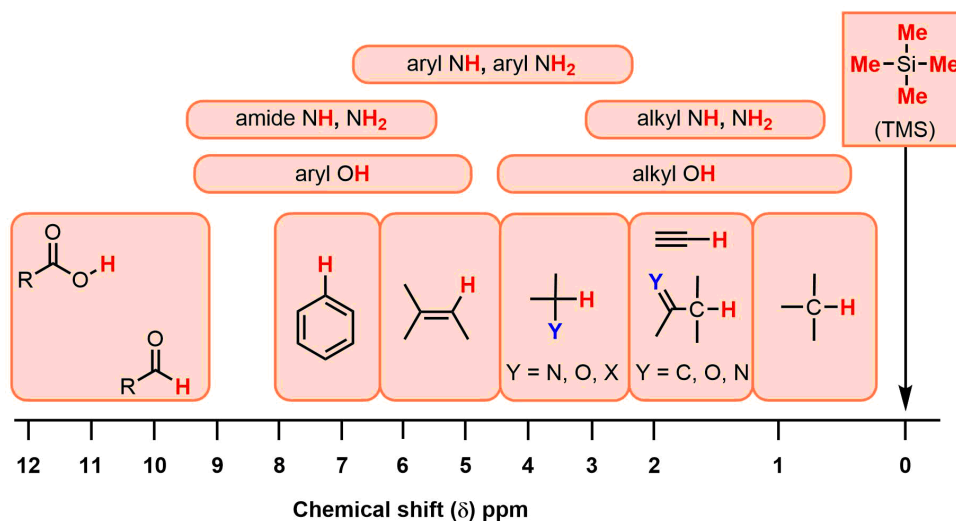


Периодическая система

1																										18									
1 H 1.008		2		atomic number Symbol atomic weight										13		14		15		16		17		2 He 4.003											
3 Li 6.94		4 Be 9.01												5 B 10.81		6 C 12.01		7 N 14.01		8 O 16.00		9 F 19.00		10 Ne 20.18											
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

Константы спин-спинового взаимодействия

Геминальные $^2J = 0$ Гц (гомотопные атомы водорода)	Геминальные $^2J = 2-15$ Гц (диастереотопные атомы водорода)	Вицинальные $^3J = 6-8$ Гц
Вицинальные $^3J = 2-12$ Гц (в зависимости от угла)	цис $^3J = 7-12$ Гц	транс $^3J = 12-18$ Гц
Геминальные $^2J = 0.5-3$ Гц	Аллильные $^3J = 3-11$ Гц (в зависимости от угла)	$^2J = 6-9$ Гц (орто) $^3J = 1-3$ Гц (мета) $^4J = 0-1$ Гц (пара)

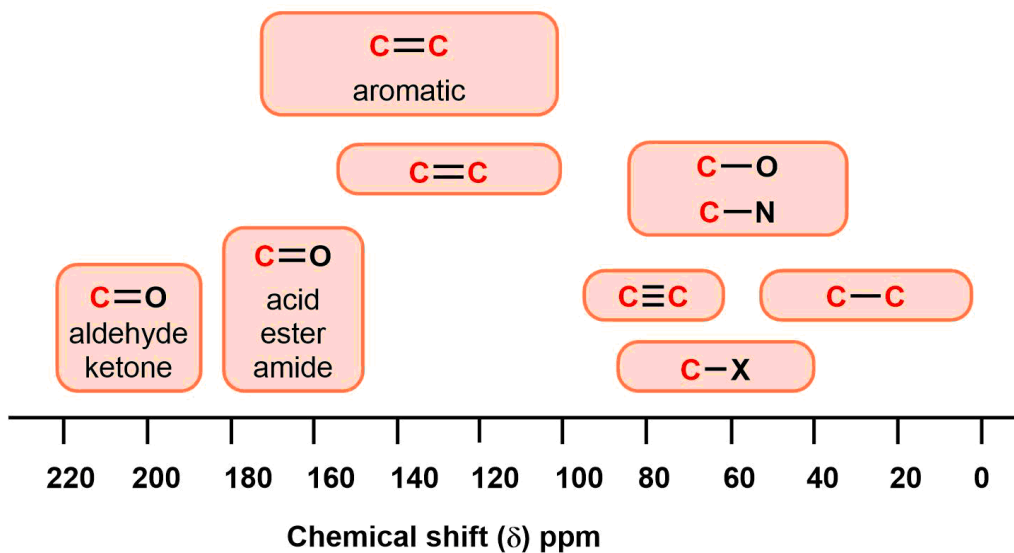
¹³C-ЯМР химические сдвиги



Таблица частот поглощения ИК

Функциональная группа	Тип колебания	Область частот поглощения (см ⁻¹)	Интенсивность
Спирты			
О-Н	(вал., Н-связь)	3600–3200	сильная, широкая
	(вал., свободная)	3700–3500	сильная, острая
С-О	(вал.)	1150–1050	сильная
Алканы			
С-Н	вал.	3000–2850	сильная
	деформ.	1480–1350	различная
Алкены			
=С-Н	вал.	3100–3010	средняя
	деформ.	1000–675	сильная
С=С	вал.	1680–1620	различная
Алкилгалогениды			
С-Ф	вал.	1400–1000	сильная
С-Cl	вал.	800–600	сильная
С-Br	вал.	600–500	сильная
С-I	вал.	500	сильная
Алкины			
С-Н	вал.	3300	сильная, острая
С≡С	вал.	2260–2100	различная, нет у симметричных алкинов



Таблица частот поглощения ИК

Амины			
N-H	вал.	3500-3300	средняя (две полосы у первичных аминов; одна полоса у вторичных, часто оч. слабая)
C-N	вал.	1360-1080	средняя-слабая
N-H	деформ.	1600	средняя
Ароматические			
C-H	вал.	3100-3000	средняя
C=C	вал.	1600-1400	средняя-слабая, много полос
Карбонильные соединения			
C=O	вал.	1820-1670	сильная
Карбоновые кислоты			
C=O	вал.	1725-1700	сильная
O-H	вал.	3300-2500	сильная, оч. широкая
C-O	вал.	1320-1210	сильная
Альдегиды			
C=O	вал.	1740-1720	сильная
C-H	вал.	2850-2820 & 2750-2720	средняя, две полосы
Амиды			
C=O	вал.	1690-1640	сильная
N-H	вал.	3500-3100	у незамещенных две полосы
	деформ.	1640-1550	

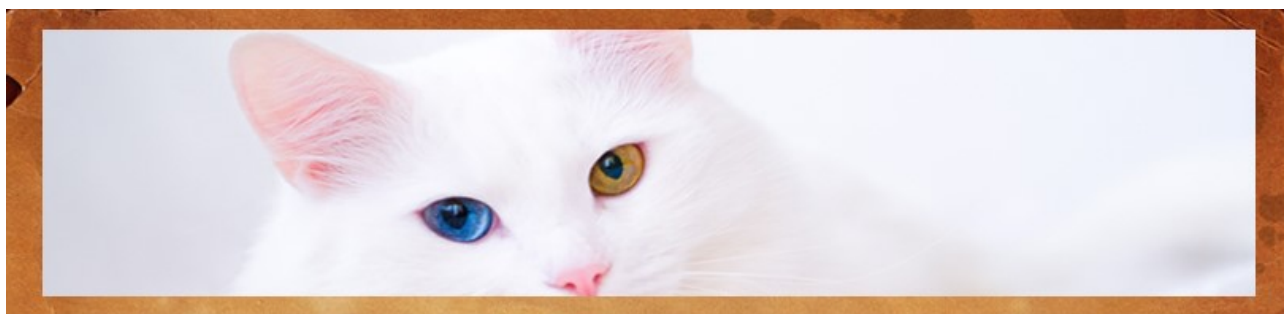


Таблица частот поглощения ИК

Ангидриды			
C=O	вал.	1830-1800 & 1775-1740	две полосы
Эфиры			
C=O	вал.	1750-1735	сильная
C-O	вал.	1300-1000	две или более полосы
Кетоны			
Ациклические	вал.	1725-1705	сильная
Циклические	вал.	3-членные - 1850	сильная
	вал.	4-членные - 1780	сильная
	вал.	5-членные - 1745	сильная
	вал.	6-членные - 1715	сильная
	вал.	7-членные - 1705	сильная
α, β -ненасыщенные	вал.	1685-1665	сильная
сопряжение смещает поглощение к низким частотам			
арилкетоны	вал.	1700-1680	сильная
Эфиры			
C-O	вал.	1300-1000 (1150-1070)	сильная
Нитрилы			
C $\equiv$ N	вал.	2260-2210	средняя
Нитро			
N-O	вал.	1560-1515 & 1385-1345	сильная, две полосы



Две прелести Турции: турецкий ван и турецкая ангора



Одна из самых красивейших кошек, турецкий ван - чистая порода, обитающая только поблизости озера Ван. Другая эндемическая порода кошек - это кошка Анкара. Её также называют ангорской кошкой. Их главная особенность - два разных цвета глаз.

Van cat



Ankara cat

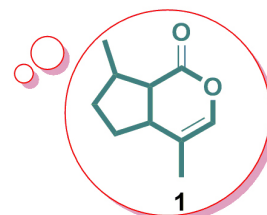
*Nepeta cataria* (catnip)

Как и люди, кошки могут иногда испытывать стресс и злобу. Подобно тому, как мелатонин делает людей счастливыми, можно уменьшить стресс и также сделать их счастливыми с помощью естественного продукта. Непеталактон - это органическое соединение, выделенное из растения "кошачья мята" (*Nepeta cataria*), которое действует как кошачий аттрактант. Непеталактон представляет собой десятиуглеродное бициклическое монотерпеноидное соединение, полученное из изопрена и состоящее из двух конденсированных циклов: циклопентана и лактона.

Cat eating catnip in the garden



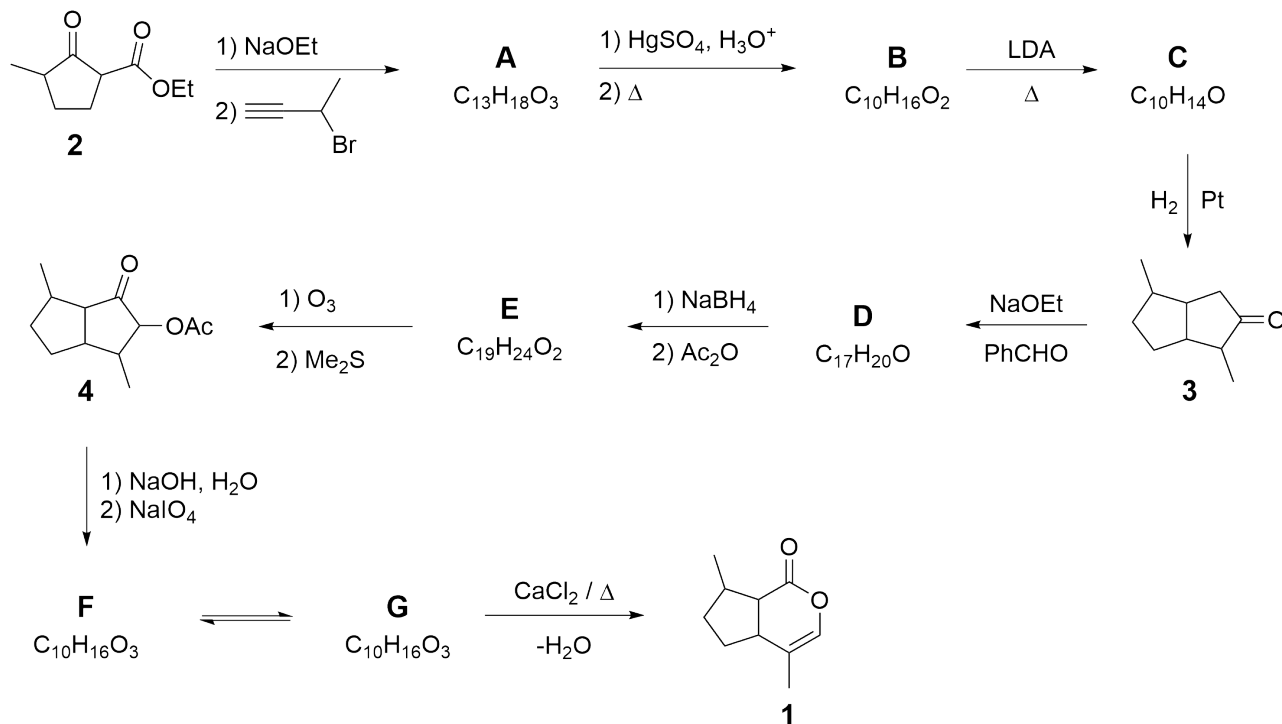
Cat's dream



Nepetalactone



Полный синтез непеталактона:



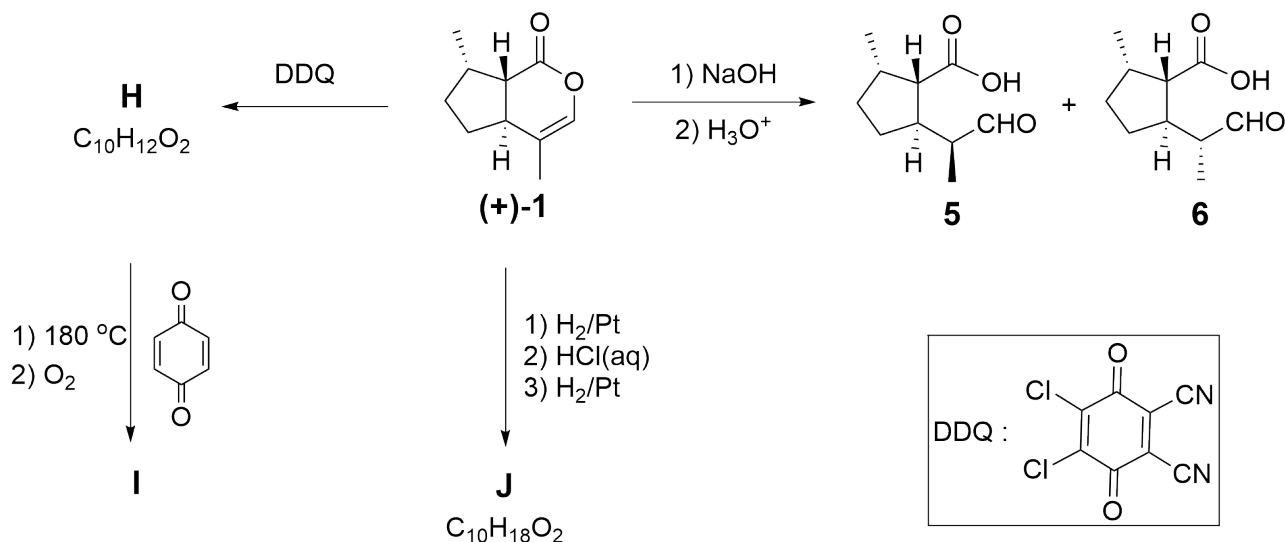
1.1 Вышеуказанная схема описывает полный синтез непеталактона. 14.0pt
Укажите структуры соединений **A-G** без учёта стереохимии.

Подсказки:

- Соединение **A** в ИК спектре имеет сильную острую полосу поглощения при 3300 см^{-1} .
- **A**, **B** и **F** - моноциклические, а **C**, **D**, **E** и **G** - бициклические соединения.
- **F** имеет дублет в области 9.8 ppm в 1H -ЯМР спектре.



Реакции с непеталактоном:



Вышеуказанная схема включает в себя несколько реакций одного из энантиомеров непеталактона **1**. Три продукта - **5**, **6** и **J** - используются в промышленности в качестве средства против насекомых.

- 1.2** Что из перечисленного является правдой по отношению к соединениям **5** и **6**? **Отметьте** клетку с правильным ответом в листе ответов. 4.0pt

Реакция **1** с DDQ приводит к очень сопряжённому соединению **H**. Кроме того, термическая реакция соединения **H** с *p*-хиноном приводит к **I** с молярной массой 226.28 г/моль.

- 1.3** Укажите структуры **H**, **I**, и **J** с учётом стереохимии. 6.0pt

Подсказки:

- В ходе образования **I** протекают последовательные перициклические реакции и реакция окисления (за счет присутствия O_2), а также образуется всем известный газ.
- В ИК-спектре **J** имеется сильная и очень широкая полоса поглощения в области $3300-2500\text{ см}^{-1}$.



A1-1

Русский (Uzbekistan)

Две прелести Турции: турецкий ван и турецкая ангора

1.1 (14.0 pt)

A	B
C	D
E	F
G	



A1-2

Русский (Uzbekistan)

1.2 (4.0 pt)

- ☐ Энантиомеры
- ☐ Диастереомеры
- ☐ Одинаковые
- ☐ Stereoизомеры

1.3 (6.0 pt)

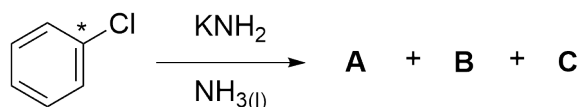
H	I
J	



Рассказ о реакционноспособном интермедиате

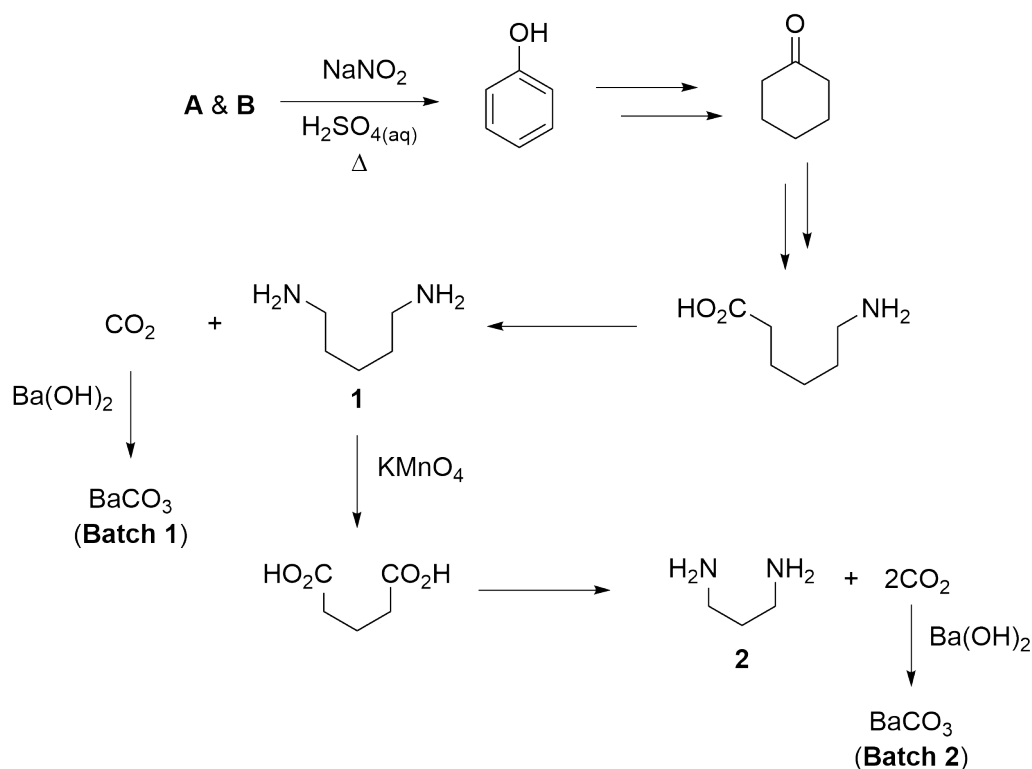
Арины образуют особый класс реакционноспособных интермедиатов. Первое экспериментальное доказательство ариновой (бензиновой) структуры было продемонстрировано в 1953 году при помощи элегантных экспериментов, проведенных John D. Roberts и его коллегами.

В одном из таких экспериментов хлорбензол с меченым радиоактивным атомом углерода ^{14}C в первой позиции вступал в реакцию с KNH_2 в жидком NH_3 с образованием примерно равных количеств изотопных изомеров **A** и **B** вместе с неорганической солью **C**. Эта реакция протекает с образованием аринового интермедиата **D**.



2.1 Укажите структуры **A**, **B** и **D**, определите формулу **C**. Отметьте звездочкой (*) позицию меченого атома углерода ^{14}C , если это возможно. 7.0pt

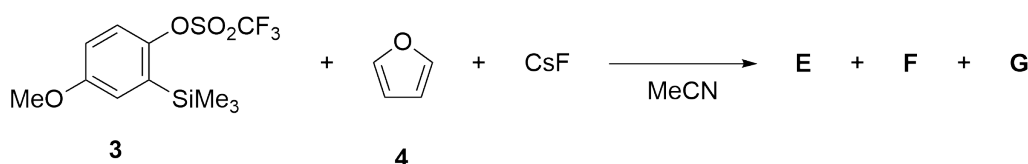
Был проведен анализ продуктов, меченых атомами углерода ^{14}C с помощью экспериментов по их разложению (меченые атомы в структурах не указаны). Были изучены радиоактивные свойства интермедиатов и продуктов.





- 2.2** Отметьте соответствующие клетки в листах ответов для интермедиатов и продуктов, обладающих радиоактивными свойствами. 9.0pt

С целью облегчения образования ариновых производных, Kobayashi и его коллеги разработали протокол фторид-ион-индуцируемого образования аринов. Используя данный метод, производное бензола **3** реагирует с фураном (**4**) в присутствии CsF, что приводит к образованию **E**, **F** и **G**.



- Анализ реакции горения **E** приводит к следующему составу: 75.8% углерода, 5.8% водорода и 18.4% кислорода.
- E** не содержит протонов, способных обмениваться с D₂O в ¹H-ЯМР спектроскопии.
- F** - ионное соединение.

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

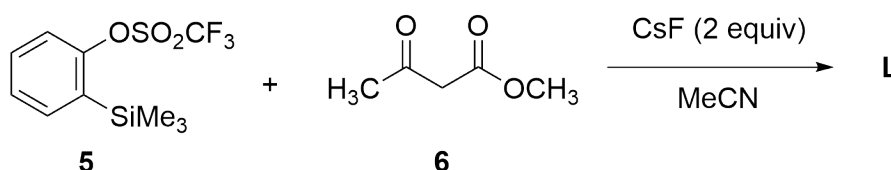
В отсутствие нуклеофила или захватывающего агента, при подходящих условиях, арины могут претерпевать [2+2]-циклодимеризацию или [2+2+2]-циклотримеризацию. Ариновое производное, получаемое при обработке **3** одним эквивалентом CsF в MeCN, может образовать, в принципе, четыре различных продукта димеризации и тримеризации (**H-K**).

- H** имеет две плоскости симметрии.
- В ¹³C-ЯМР спектре **I** имеет 21 сигнал.
- В масс-спектре **I** и **J** оба имеют значение *m/z* 318.1.

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

Когда соединение **5** реагирует с β-кетоефиром **6** в присутствии двух эквивалентов CsF при 80 °C, образуется основной продукт **L**. ¹H-ЯМР и ¹³C-ЯМР спектры **L**, измеренные в CDCl₃, имеют следующие сигналы:

- ¹H-ЯМР: δ 7.79 (дд, *J* = 7.6, 1.5 Гц, 1H), 7.47–7.33 (м, 2H), 7.25–7.20 (м, 1H), 3.91 (с, 2H), 3.66 (с, 3H), 2.56 (с, 3H) ppm.
- ¹³C-ЯМР: δ 201.3, 172.0, 137.1, 134.4, 132.8, 132.1, 130.1, 127.5, 51.9, 40.2, 28.8 ppm.





2.5 Определите структуру соединения **L**.

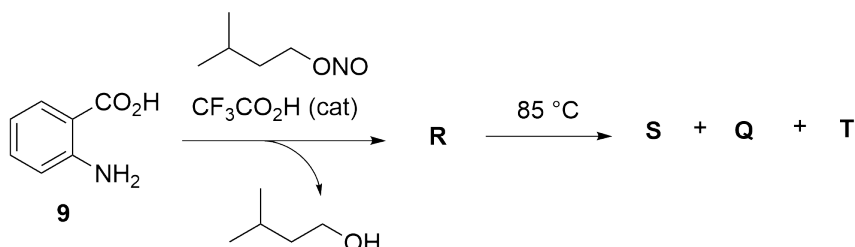
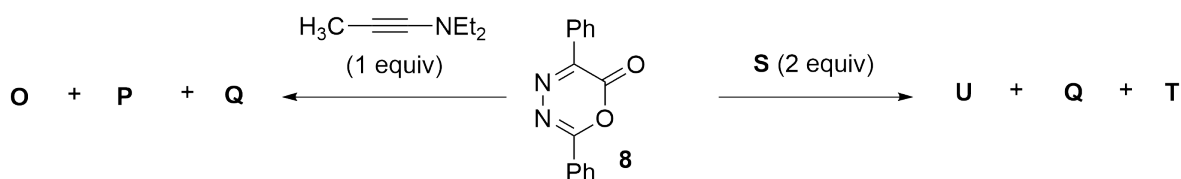
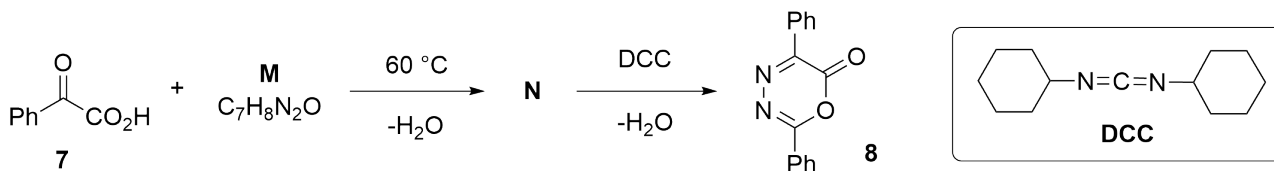
5.0pt

2.6 Какое(ие) из утверждений, указанных в листах ответов, правильно описывает(ют) функцию CsF в реакции в пункте **2.5**? 4.0pt

- Значения pK_a HF и β -кетозфира **6** в диметилсульфоксиде (DMSO) 15 и 14, соответственно.

Производное диазапирона **8** является удобным реагентом при синтезе различных циклических каркасов. Ниже описаны его получение из фенилглиоксиловой кислоты (**7**), а также его использование в двух различных реакциях.

- **Q** и **T** - газы при стандартных условиях.
- **O** и **P** - структурные изомеры.
- **Q** не имеет никаких сигналов в ИК спектре.
- Нагревание 1 моля **R** до 85 °C приводит к образованию 1 моля реакционноспособного интермедиата **S**.
- Реакция соединения **8** с двумя эквивалентами **S** приводит к образованию **U**, **Q** и **T**.



Примечание:

equiv = эквивалент cat = катализатор

2.7 Определите структуры соединений **M–U**.

28.0pt

**Рассказ о реакционноспособном интермедиате****2.1** (7.0 pt)

A	B
C	D

2.2 (9.0 pt)

С учётом только A :	С учётом только B :
☐ Соединение 1	☐ Соединение 1
☐ BaCO ₃ (Часть 1)	☐ BaCO ₃ (Часть 1)
☐ Соединение 2	☐ Соединение 2
☐ BaCO ₃ (Часть 2)	☐ BaCO ₃ (Часть 2)



2.3 (8.0 pt)

E	F
G	

2.4 (16.0 pt)

H	I
J	K



2.5 (5.0 pt)

L

2.6 (4.0 pt)

- ☐ F^- гидролизует трифторометилсульфонатную (O_3SCF_3) группу в соединении **5**.
- ☐ F^- атакует $-\text{SiMe}_3$ группу в соединении **5**.
- ☐ F^- выступает в качестве основания при депротонировании соединения **6**.
- ☐ F^- выступает в качестве нуклеофила и атакует эфирную группу в соединении **6**.



A2-4

Русский (Uzbekistan)

2.7 (28.0 pt)

M	N
O и P	Q
R	S
T	U

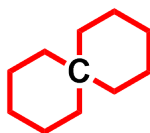


Q3-1

Русский (Uzbekistan)

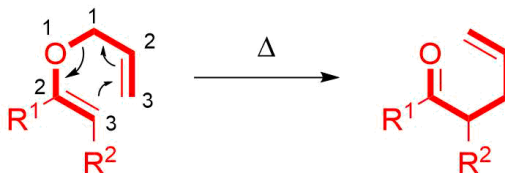
(±)-Церулесцин

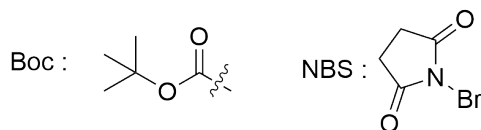
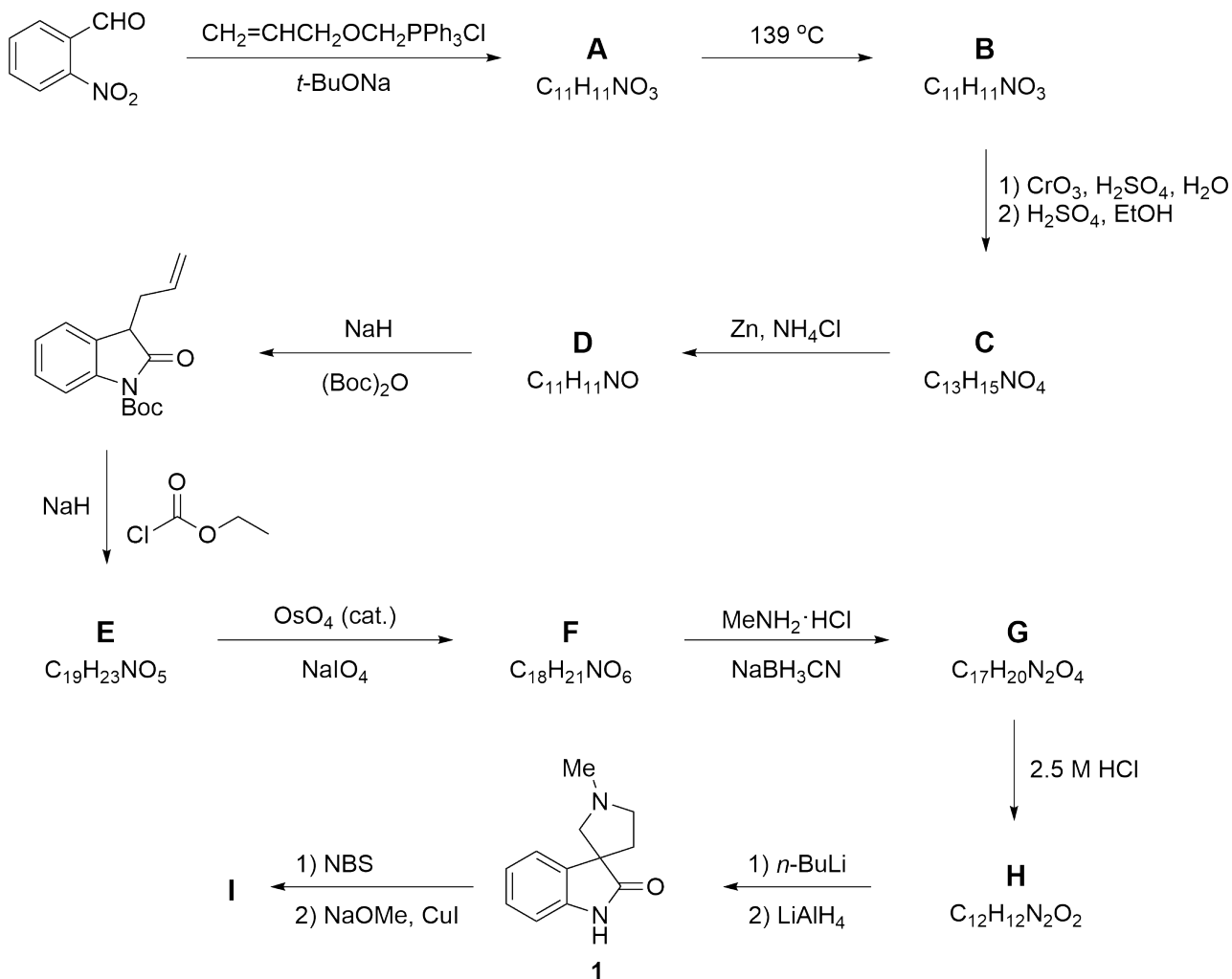
Спироциклические соединения - органические соединения, содержащие циклы, соединённые друг с другом с помощью одного общего атома (спироатома), как показано ниже. Спиро[пирролидин-3,3'-оксиндол]-циклическая система является структурным каркасом, которая встречается в некоторых цитостатических алкалоидах и неприродных соединениях. Церулесцин (1) и хорсфилин являются простейшими членами-прототипами этого подсемейства, проявляющими разнообразную биологическую активность и могут быть синтезированы нижеуказанным путём.



Перегруппировка Кляйзена, являющаяся [3,3]-сигматропной перегруппировкой, представляет собой мощную реакцию образования С-С связи, в которой аллил-виниловый эфир термически превращается в ненасыщенное карбонильное соединение, как показано на схеме ниже. При нагревании соединение **A** претерпевает перегруппировку Кляйзена с образованием соединения **B**.

Во всей задаче вы можете указывать ответы без учёта стереохимии.







- 3.1** Укажите структуры соединений **A** и **B**. 8.0pt
- **A** - неразделимая смесь цис/транс изомеров.
 - В ИК спектре **B** имеется поглощение при 1726 см^{-1} .

- 3.2** Укажите структуры **C**, **D**, **E** и **F**. 16.0pt
- **D-F** имеют бициклическую структуру.

- 3.3** Выберите правильную последовательность превращения **F** в **G**. 4.0pt

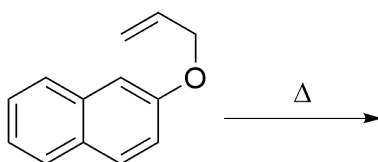
- 3.4** Укажите структуры **G** и **H** (оба соединения спироциклические). 8.0pt

- 3.5** Укажите структуру интермедиата, образующегося при действии *n*-BuLi на стадии **H** → **церулесцин (1)**. 5.0pt

При действии *N*-бромсукцинимид, **церулесцин** образует бромпроизводное соединение, которое, при нагревании с метиллатом натрия в присутствии йодида меди, образует **хорсфилин (I)** с выходом 60%.

- 3.6** Выберите правильную структуру для соединения **I**, согласующуюся со следующими ^1H -ЯМР данными: δ : 7.05 (д, $J = 1.4$ Гц, 1H), 6.78 (д, $J = 8.0$ Гц, 1H), 6.72 (дд, $J = 8.0, 1.4$ Гц, 1H). 5.0pt

- 3.7** При нагревании аллилового эфира 2-нафтола инициируется сигматропная перегруппировка. Укажите структуру основного продукта, выделяемого в этой реакции. 5.0pt





(±)-Церулесцин

3.1 (8.0 pt)

A

B

3.2 (16.0 pt)

C

D

E

F



3.3 (4.0 pt)

- ☐ Образование имина, затем восстановление, затем амидирование
- ☐ Амидирование, затем образование имина, затем восстановление
- ☐ Восстановление, затем амидирование, затем образование имина

3.4 (8.0 pt)

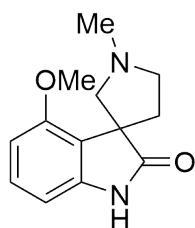
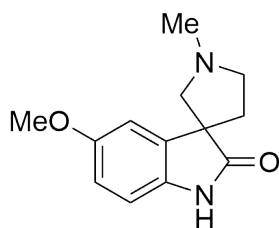
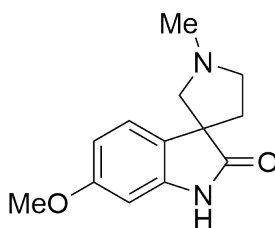
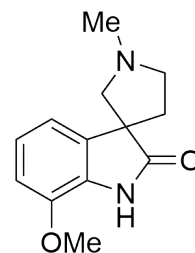
G

H

3.5 (5.0 pt)



3.6 (5.0 pt)

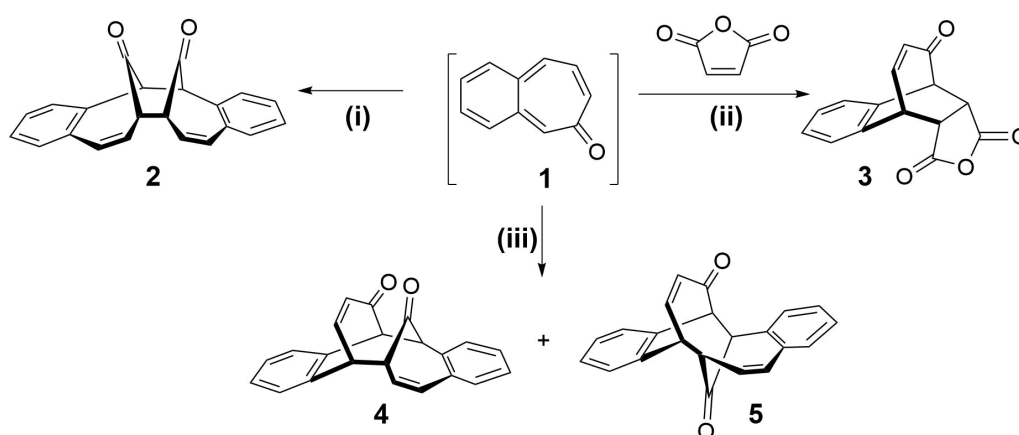
☐☐☐☐

3.7 (5.0 pt)



Симметрия имеет значение!

В органической химии имеется множество реакций, протекающих через циклическое переходное состояние, и их классифицировали как перициклические реакции. Правила Вудварда-Гоффмана, разработанные Robert B. Woodward и Roald Hoffmann, используются для рационализации стереохимических аспектов и энергии активации перициклических реакций.



Правила Вудварда-Гоффмана				
	Электроциклические реакции		Циклоприсоединение	
Количество электронов	Термически (Δ)	Фотохимически ($h\nu$)	Термически (Δ)	Фотохимически ($h\nu$)
$4n$ ($n = 1, 2, \dots$)	конротаторно (con)	Дисротаторно	Неблагоприятно	Благоприятно
$4n+2$ ($n = 1, 2, \dots$)	Дисротаторно (dis)	Конротаторно	Благоприятно	Неблагоприятно

4.1 Заполните таблицу для реакций (i)–(iii) или продуктов 2–5:

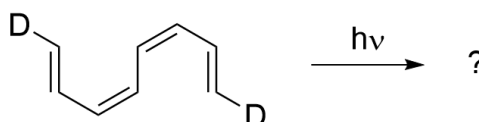
12.0pt

Возможны три изомера бензотропона. Хотя были выделены два изомера, 3,4-бензотропон (**1**) выделить не удалось. Его нестабильность объясняется о-хиноидной структурой соединения **1**, поскольку в бензольном кольце у него нет секстетной электронной системы.

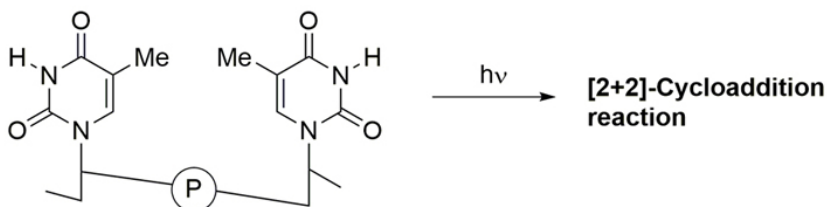
4.2 Укажите структуры стабильных изомеров бензотропона **A** (6 сигналов в ^{13}C -ЯМР) и **B** (11 сигналов в ^{13}C -ЯМР). 6.0pt



- 4.3** Когда нижеуказанный тетраен облучают фотохимически, согласно правилам Вудварда-Гоффмана, с разрешенной симметрией может(гут) образоваться продукт(ы) с тремя различными размерами цикла. **Отметьте** правильный ответ в каждом ряде. 6.0pt

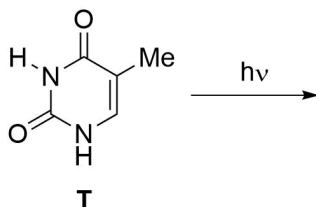


Prof. Dr. Aziz Sancar



В 2015 году Нобелевской премией по химии были совместно награждены Aziz Sancar, Tomas Lindahl и Paul Modrich за их "изучение механизма репарации ДНК". Пиримидиновые основания, имеющиеся в ДНК, могут вступать в фотохимические реакции [2+2]-циклоприсоединения (см. рисунок выше) во время УФ облучения, в результате чего поражается ДНК в толще кожи человека, что может привести к раку кожи. Исследования профессора Aziz Sancar направлены на изучение механизма репарации ДНК при этом повреждении.

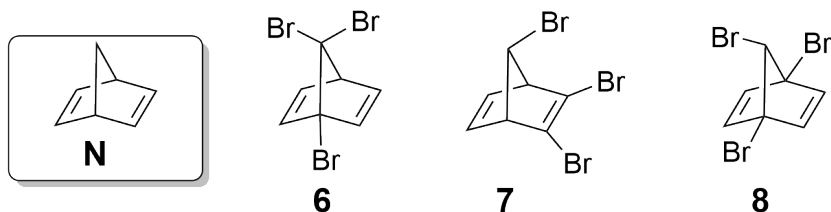
Тимин (Т) - один из азотистых оснований, который может вступать в такую фотохимическую реакцию при УФ облучении. Представим, что у нас есть свободный раствор тимина, подвергнутый УФ облучению.



- 4.4** **Укажите** структуры **всех возможных продуктов** реакции между двумя свободными молекулами тимина (Т) с учётом стереохимии. **Обведите кружочком** хиральное(ые) соединение(я). Достаточно нарисовать только один энантиомер из пары. В реакции участвует только C=C связь. 16.0pt



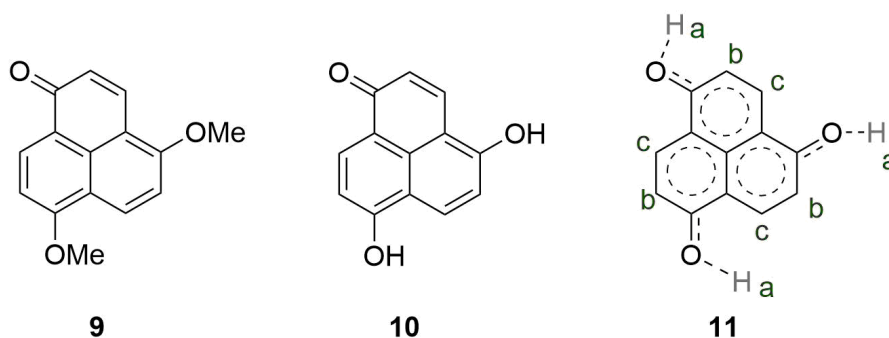
В литературе известен широкий спектр галогенпроизводных норборнадиена (**N**). Трибромнорборнадиен ($C_7H_5Br_3$) имеет 6 ахиральных (мезо) изомеров. Три таких изомера (**6**, **7**, и **8**) приведены ниже.



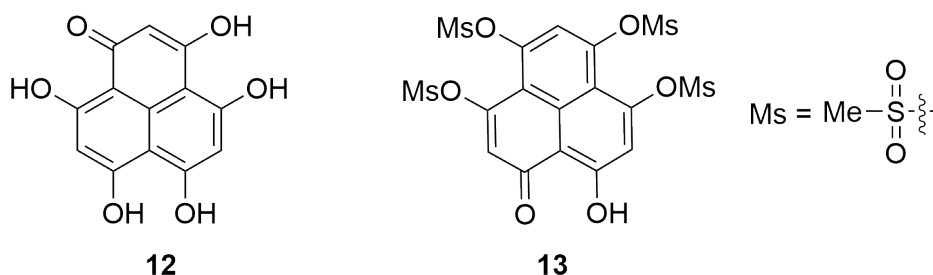
4.5 Сколько сигналов вы ожидаете в ^{13}C -ЯМР спектрах изомеров **6**, **7**, и **8**? 9.0pt
Заполните соответствующие ячейки.

4.6 **Укажите** структуры остальных ахиральных (мезо) трибромнорборнадиенов ($C_7H_5Br_3$) (**C**, **D** и **E**) в дополнение к **6–8** в ячейках. 9.0pt

ЯМР-спектр эфира **9** сложный. Две группы $MeO-$, как и все атомы водорода в циклах, разные. Однако дифенол **10** имеет очень простой ЯМР-спектр, имеется только три типа протонов (обозначенных как а, б и с). Обобщённая структура, совмещающая все резонансные структуры и отвечающая за её симметрию, показана как **11**.



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



**A4-1**

Русский (Uzbekistan)

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

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

4.2 (6.0 pt)**A****B**

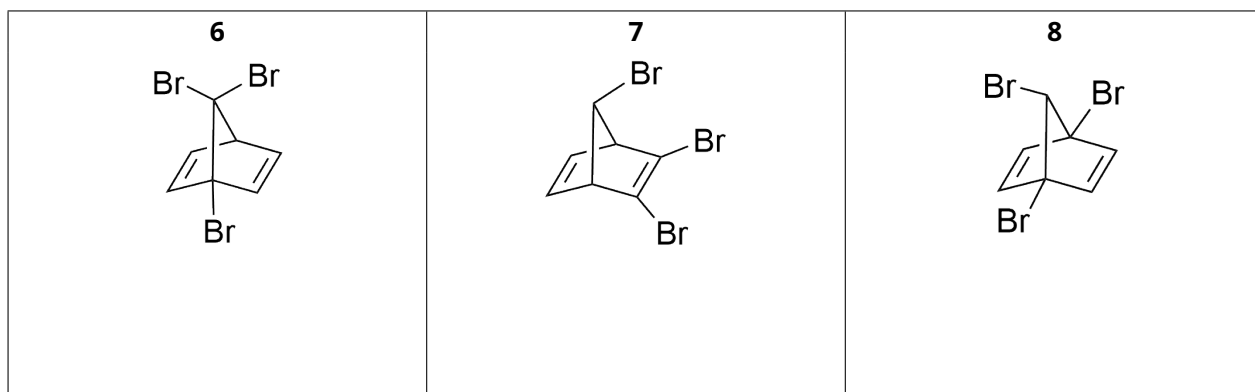
**4.3** (6.0 pt)

☐		☐	
☐		☐	
☐		☐	

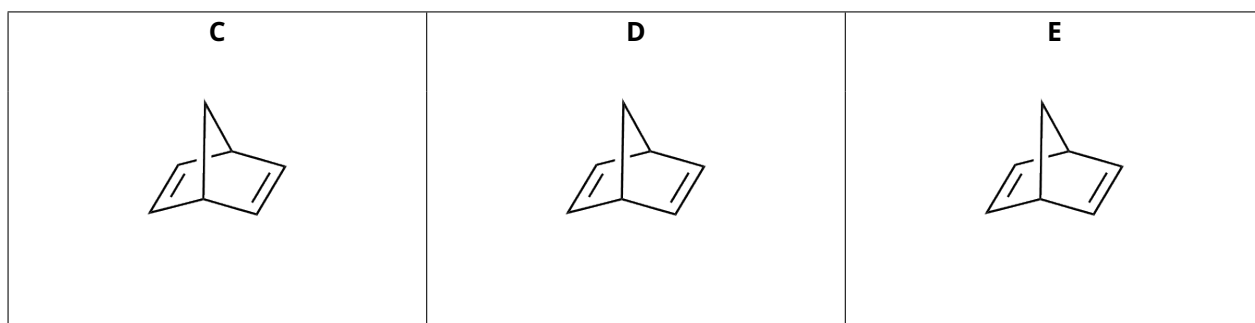
4.4 (16.0 pt)



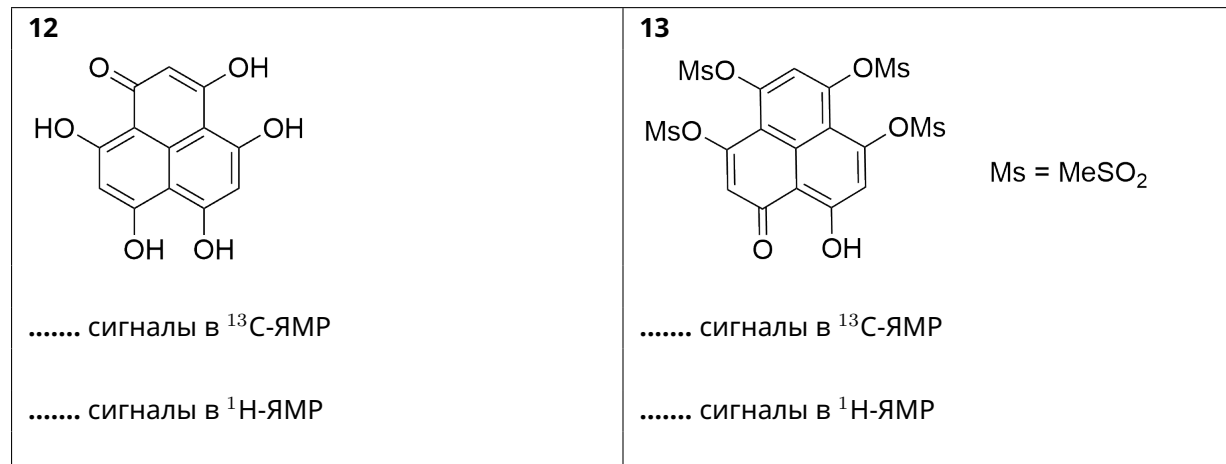
4.5 (9.0 pt)



4.6 (9.0 pt)



4.7 (8.0 pt)

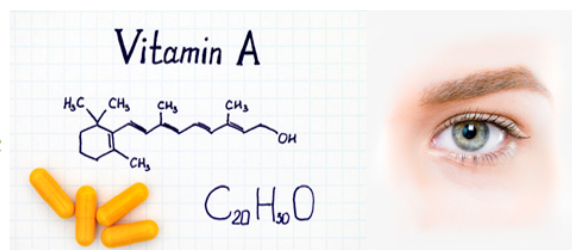




Q5-1

Русский (Uzbekistan)

Конья, морковь, бета-каротин, витамин А, иммунная система, зрение



Мевлана (Руми) был великим мистическим персидским поэтом, жившим в Конье в 13 веке. Непрямое отношение Коньи к химии связано с тем, что город обеспечивает 65% производства моркови в стране, из которого получают один из важнейших витаминов (витамин А).

Морковь является важным источником β -каротина, который придает овощу оранжевый цвет. Эта молекула представляет собой красно-оранжевый пигмент, который естественным образом содержится в растениях и фруктах и является каротиноидом провитамина А. Он превращается в витамин А, необходимый для нормального роста и развития, иммунной системы и зрения.

β -каротин имеет длинную полиеновую цепь из 22 атомов углерода. Это сопряженная π -система имеет чередующиеся одинарные и двойные связи. Его экспериментальная максимальная длина волны поглощения (λ_{max}) равна 455 нм. Мы предполагаем, что все связи между C_1 и C_{22} являются сопряженными. Молекула содержит 22 π -электрона (Рисунок 1).

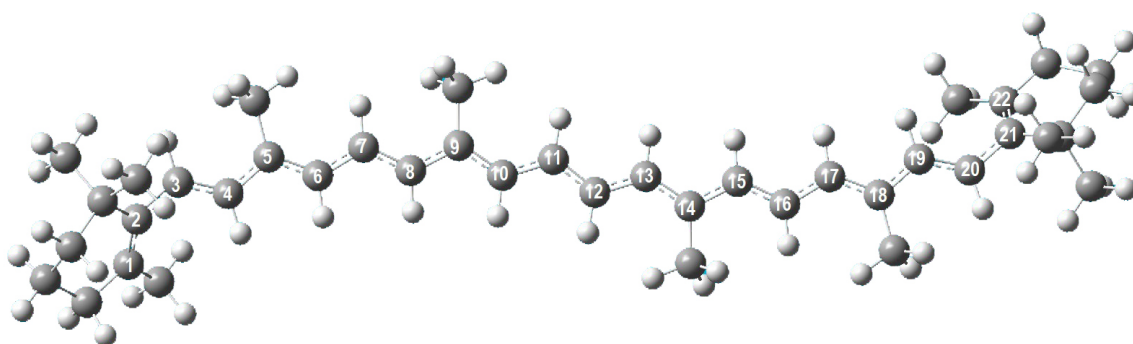


Рисунок 1. Модель β -каротина. Серая и белая сферы представляют собой атомы углерода и водорода соответственно. Пронумерованные атомы углерода образуют линейную сопряженную π -систему молекулы.

В грубом приближении предполагается, что электроны, расположенные на перпендикулярных плоскости молекулы $2p_z$ -орбиталях, движутся вдоль всей молекулы, не взаимодействуя друг с другом. Они подобны независимым частицам, заключенным в молекуле и движутся вдоль оси x в одном измерении. Эти характеристики π -электронов делают их пригодными для описания в рамках простейшей модели, называемой **частицей в одномерном ящике**.

Волновая функция и энергии квантовых уровней электрона, движущегося в одномерном ящике с



Q5-2

Русский (Uzbekistan)

бесконечными потенциальными стенами, определяются следующим образом:

$$\Psi_n(x) = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin \frac{n\pi x}{L} \quad (\text{Ур.1})$$

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

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

В двумерном измерении, в рамках независимого приближения частиц, волновая функция выражается в виде произведения одномерных волновых функций, а энергия выражается в виде суммы одномерных энергий. Энергетические уровни для двумерного прямоугольного ящика задаются следующим образом:

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

где n_x, n_y - квантовые числа. L_x, L_y - измерения ящика в 2D модели. Все числа положительные.

- 5.1** Какие два из нижеприведённых утверждений верны? **Отметьте** только один ответ, включающий в себя правильные утверждения, в листах ответов. 13.0pt

β-каротин - оранжевая молекула, потому что:

- i) она поглощает свет в видимой области электромагнитного спектра.
- ii) переход ВЗМО → НСМО протекает за счет поглощения ИК фотона.
- iii) разница между 22 и 23 энергетическими уровнями равна энергии ИК фотона с оранжевой длиной волны.
- iv) она поглощает сине-зеленый свет и испускает красно-желтый цвет.
- v) она поглощает свет в УФ-видимой области, поскольку молекула не имеет дипольного момента.

Хотя это крайне нереалистично, предположим, что сопряженный фрагмент молекулы линейен и описывается моделью частицы в одномерном ящике, как показано на рисунке 2. В таком случае, длина ящика может быть приближена к $L=1.40 \times n_C$ (в Å), где n_C - число атомов углерода в сопряженной системе.

Используйте данную информацию для ответа на вопросы 5.2-5.6.

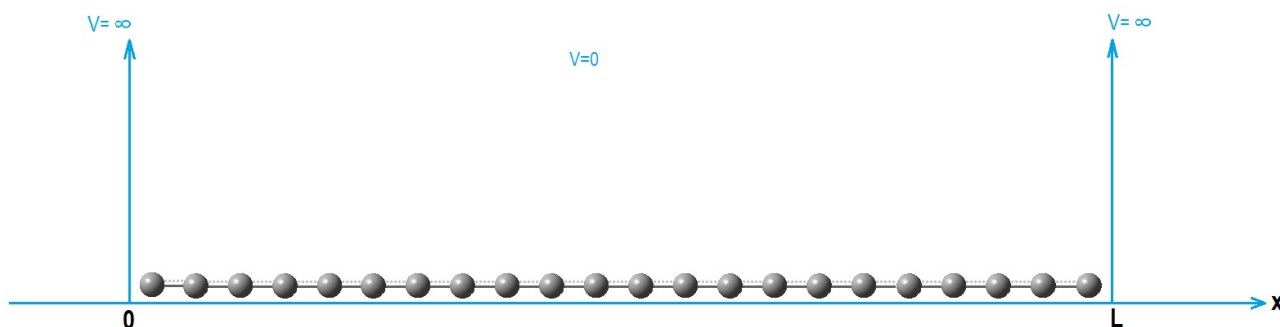


Рисунок 2. Схематическое представление сопряженной линейной системы, образованной атомами углерода в β-каротине в одномерном ящике с длиной L .



Q5-3

Русский (Uzbekistan)

5.2	Рассчитайте энергии (в Дж) двух низших энергетических уровней	13.0pt
5.3	Нарисуйте волновые функции двух нижних энергетических уровней с правильными обозначениями на оси x .	15.0pt
5.4	Нарисуйте диаграмму энергетических уровней до $n=4$ с указанием правильных соотношений интервалов между уровнями .	8.0pt
5.5	Чему равна общая π -энергия (в Дж) молекулы?	12.0pt
5.6	Рассчитайте длину волны (в нм) перехода между ВЗМО и НСМО.	10.0pt

Используйте модель частицы в двумерном ящике для ответа на вопросы 5.7–5.8.

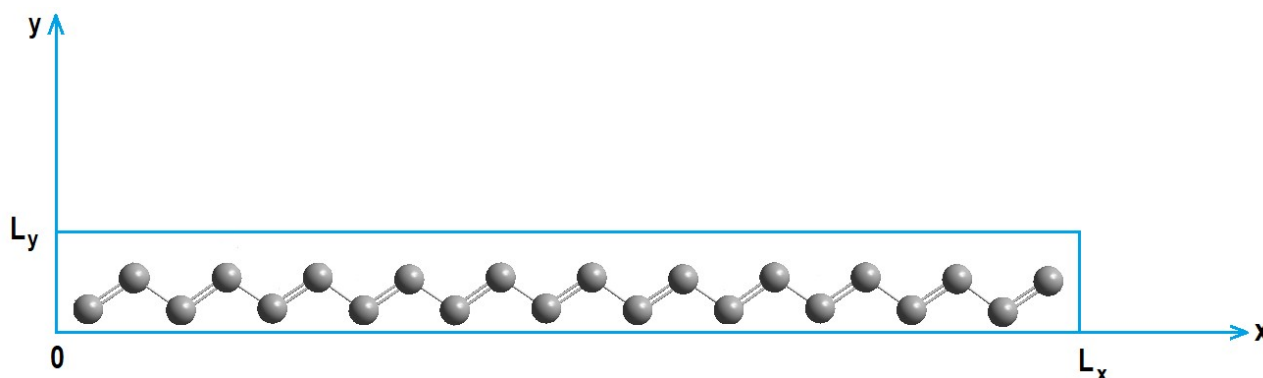


Рисунок 3. Схематическое представление сопряженной системы β -каротина в рамках модели частицы в двумерном ящике.

Представьте, что все атомы углерода в сопряженной системе находятся в *транс*-положении друг к другу. Движение π -электронов изучается в двумерном прямоугольном ящике с измерениями $L_x = 26.0 \text{ \AA}$, $L_y = 3.0 \text{ \AA}$ (Рисунок 3).

5.7	Рассчитайте энергии (в Дж) энергетических уровней ВЗМО и НСМО, а также длину волны (в нм) перехода между этими энергетическими уровнями.	17.0pt
5.8	Каким должно быть значение L_x (в $\text{\AA}$) для того, чтобы молекула поглощала свет с экспериментальной $\lambda_{max} = 455 \text{ нм}$, если L_y является константой и равна $3.0 \text{ \AA}$. (Предположите, что квантовые числа для ВЗМО и НСМО те же самые, что и в вопросе 5.7.)	12.0pt



A5-1

Русский (Uzbekistan)

Конья, морковь, бета-каротин, витамин-А, иммунная система, зрение

5.1 (13.0 pt)

- | | | | |
|---|--|---|---|
| ☐ a) i и ii | ☐ b) i и iii | ☐ c) i и iv | ☐ d) i и v |
| ☐ e) ii и iii | ☐ f) ii и iv | ☐ g) ii и v | ☐ h) iii и iv |
| ☐ j) iii и v | ☐ k) iv и v | | |

5.2 (13.0 pt)

Расчеты:

5.3 (15.0 pt)



5.4 (8.0 pt)

5.5 (12.0 pt)



A5-3

Русский (Uzbekistan)

5.6 (10.0 pt)

Расчеты:

5.7 (17.0 pt)

Расчеты:



A5-4

Русский (Uzbekistan)

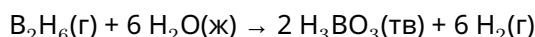
5.8 (12.0 pt)



Термодинамика в межзвездном путешествии

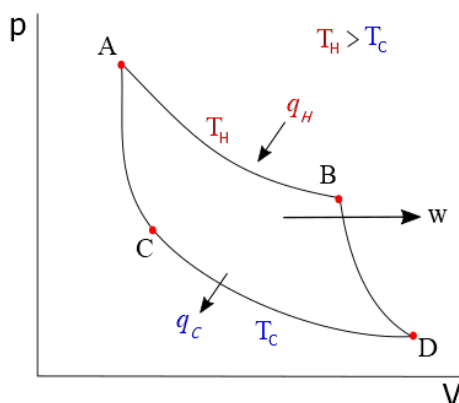
Часть 1

В гипотетической Вселенной неизвестное количество диборана вступает в следующую реакцию:



Представьте, что в этой гипотетической Вселенной $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{тв})$, полученный по этой реакции, был полностью сублимирован при 300 К. Энергия, необходимая для сублимации, равна работе, полученной за **один цикл** идеального теплового двигателя, в котором 1 моль одноатомного идеального газа проходит через цикл, указанный ниже на диаграмме давление (p) – объём (V):

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

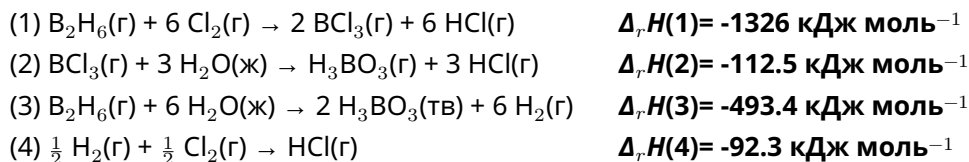


В результате цикла производится работа (w). Теплоты q_H и q_C связаны с температурами T_C и T_H соотношением:

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

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

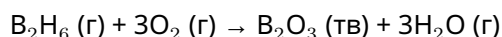
Вам даны изменения энтальпии следующих реакций при 300 К.



- | | | |
|-----|---|--------|
| 6.1 | Рассчитайте энтальпию сублимации (в кДж моль ⁻¹) H_3BO_3 при 300 К. | 5.0pt |
| 6.2 | Рассчитайте $\Delta_r U$ (внутренняя энергия) в кДж моль ⁻¹ при 300 К для реакции (2) и (4), указанные выше (во всех процессах считайте газы идеальными). | 12.0pt |
| 6.3 | Рассчитайте общее количество работы ($ w $), совершенной тепловым двигателем, в Дж и общее количество теплоты ($ q_C $), переданной холодильнику, также в Дж. | 6.0pt |
| 6.4 | Рассчитайте КПД теплового двигателя. | 3.0pt |
| 6.5 | Рассчитайте изменение энтропии (ΔS) для процессов $A \rightarrow B$ и $D \rightarrow C$ в Дж К ⁻¹ . | 6.0pt |
| 6.6 | Рассчитайте изменение энергии Гиббса (ΔG) в Дж для процессов $A \rightarrow B$ и $D \rightarrow C$. | 6.0pt |
| 6.7 | Рассчитайте отношение давления в точке А к давлению в точке В в цикле (стандартное давление: 1 бар). | 5.0pt |
| 6.8 | Рассчитайте количество $\text{H}_2(\text{г})$ (в молях), полученной по реакции, указанной в начале задачи, за один цикл двигателя. | 3.0pt |

Часть 2

Межзвездные путешествия могут быть проведены при применении диборана в качестве ракетного топлива. Ниже указано горение диборана:



Горение диборана изучалось в закрытом контейнере с объёмом 100 л при разных температурах. Записывались условия равновесия.



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

Парциальное давление $O_2(g)$ поддерживалось постоянным значением 1 бар при всех условиях. Представьте, что в такой гипотетической Вселенной; $\Delta_r S^\circ$ и $\Delta_r H^\circ$ не зависят от температуры, стандартная мольная энтропия (S°) $B_2O_3(тв)$ не зависит от давления, все газы идеальные и все вещества сохраняют свои агрегатные состояния. Пренебрегая дальнейшим разложением до или после реакции, при всех температурах:

6.9 Рассчитайте K_p при 8930 K и 9005 K. 8.0pt

6.10 Рассчитайте $\Delta_r G^\circ$ реакции в кДж моль⁻¹ при 8930 K и 9005 K. (Если вы не смогли определить K_p , используйте $K_p(8930 K) = 2$, $K_p(9005 K) = 0.5$) 6.0pt

6.11 Рассчитайте $\Delta_r G^\circ$ (в кДж моль⁻¹), $\Delta_r H^\circ$ (в кДж моль⁻¹), и $\Delta_r S^\circ$ (в Дж моль⁻¹ K⁻¹) реакции горения при 298 K. (Если вы не смогли определить K_p , используйте $K_p(8930 K) = 2$, $K_p(9005 K) = 0.5$) 6.0pt

6.12 Отметьте правильный ответ таблице, определив, протекает ли горение самопроизвольно или нет при указанных T при стандартном давлении (1 бар). 8.0pt

6.13 Рассчитайте $\Delta_f H^\circ$ (кДж моль⁻¹) и S° (кДж моль⁻¹ K⁻¹) для $H_2O(g)$, используя значения в таблице ниже. ($\Delta_f H^\circ$ = энтальпия образования, S° = стандартная энтропия) (Если вы не смогли определить $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ горения, используйте $\Delta H^\circ = 1000$ кДж моль⁻¹, $\Delta S^\circ = 150$ Дж K⁻¹ mol⁻¹) 6.0pt

	$\Delta_f H^\circ(298 K)$	$S^\circ(298 K)$
$B_2H_6(g)$	36.40 кДж моль ⁻¹	0.23 кДж моль ⁻¹ K ⁻¹
$O_2(g)$	0.00 кДж моль ⁻¹	0.16 кДж моль ⁻¹ K ⁻¹
$B_2O_3(тв)$	-1273 кДж моль ⁻¹	0.05 кДж моль ⁻¹ K ⁻¹



Термодинамика в межзвездном путешествии

6.1 (5.0 pt)

Покажите ваши расчёты:

6.2 (12.0 pt)

Покажите ваши расчёты:

6.3 (6.0 pt)

Покажите ваши расчёты:



6.4 (3.0 pt)

Покажите ваши расчёты:

6.5 (6.0 pt)

Покажите ваши расчёты:

6.6 (6.0 pt)

Покажите ваши расчёты:



6.7 (5.0 pt)

Покажите ваши расчёты:

6.8 (3.0 pt)

Покажите ваши расчёты:



6.9 (8.0 pt)

Покажите ваши расчёты:



A6-5

Русский (Uzbekistan)

6.10 (6.0 pt)

Покажите ваши расчёты:

6.11 (6.0 pt)

Покажите ваши расчёты:

**6.12** (8.0 pt)

	самопроизвольно	несамопроизвольно
298 K	☐	☐
8930 K	☐	☐
9005 K	☐	☐
9100 K	☐	☐

6.13 (6.0 pt)

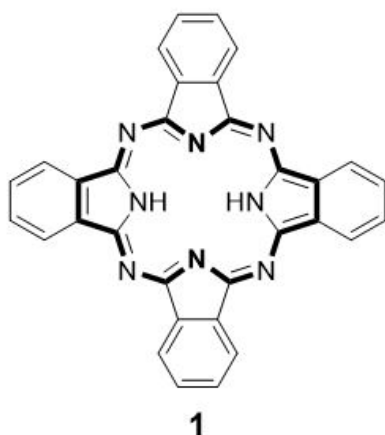
Покажите ваши расчёты:



Q7-1

Русский (Uzbekistan)

Фталоцианины

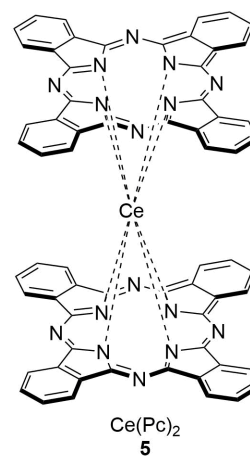
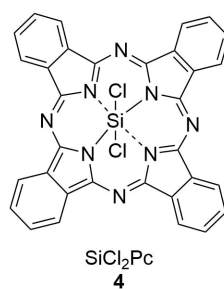
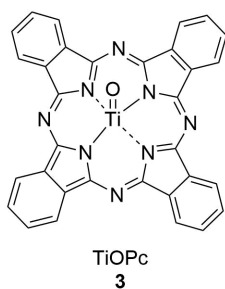
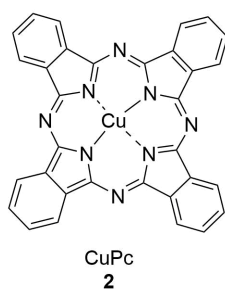


*Emeritus Professor Özer
Bekaroğlu*

Определение "фталоцианин" (Pc) берет своё начало с греческого слова "naphtha", означающее каменная нефть, и "cyanine", означающее тёмно-синий. Турецкий учёный Özer Bekaroğlu может считаться первооткрывателем изучения химии Pc в Турции

Несвязанный фталоцианин (**1**, H_2Pc) - большое плоское макроциклическое соединение с формулой $(C_8H_4N_2)_4H_2$.

- 7.1** Сколько π -электронов содержится в выделенной области молекулы H_2Pc (в соединении **1**), указанной выше? 4.0pt





Фталоцианины, содержащие один или два иона металлов - металло-фталоцианины (MPcs) - имеют различную геометрию, как показано выше.

7.2 Заполните таблицу в листах ответов, определив КЧ центральных ионов в 2-5. 8.0pt

7.3 Заполните таблицу в листах ответов, определив степень окисления каждого металла (Cu, Ti, и Ce) в 2, 3 и 5. 6.0pt

7.4 Заполните таблицу в листах ответов, определив геометрию соединений 2-5. 8.0pt

7.5 Заполните таблицу в листах ответов, определив магнитные свойства соединений 2-5. 8.0pt

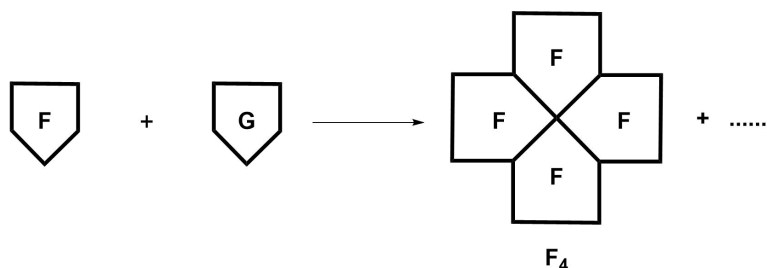
- Используйте букву "p" для парамагнитных и букву "d" для диамагнитных свойств.

7.6 Запишите электронную конфигурацию в основном состоянии для иона кремния (Si) в соединении 4 и определите все квантовые числа 2p электронов в основном состоянии. 14.0pt

Несвязанный фталоцианин (1, H₂Pc) обычно образуется за счёт циклотетрамеризации фталонитрилов. С другой стороны, фталоцианины с разными заместителями называются асимметричными и могут быть получены статистической циклизацией двух различных фталонитрилов. Этот метод неселективен и образуется смесь из всех возможных изомеров.

7.7 Нарисуйте все возможные продукты статистической циклизации **F** и **G**. Если имеются стереоизомеры, отметьте их как *цис*- или *транс*-. 19.0pt

- F** и **G** - два различных симметричных фталонитрила.
- Один из продуктов, **F₄**, указан ниже.
- Нарисуйте остальные продукты в формате, похожем на **F₄**



Фталоцианины используются как фотосенсибилизаторы в фотодинамической терапии (PDT) рака благодаря их сильному поглощению в видимой области и высокому молярному коэффициенту поглощения. PDT состоит из трех важных компонентов: **фотосенсибилизатор**, свет и кислород. В



Q7-3

Русский (Uzbekistan)

раздельности ни один из них не токсичен, но вместе они инициируют фотохимическую реакцию, в которой образуется синглетный кислород ($^1\text{O}_2$), уничтожающий раковые клетки.

(мультиплетность) $^1\text{O}_2$

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

7.8 **Нарисуйте** диаграмму молекулярных орбиталей (МО) низшего синглетного состояния ($^1\text{O}_2$) и определите кратность связи. 12.0pt

- В таком состоянии нет неспаренных электронов!

7.9 Если длина волны света, необходимого для перевода триплетного кислорода в синглетную форму, равна 1270 нм, **рассчитайте** энергию (в кДж на моль), необходимую для данного перехода. 6.0pt



Фталоцианины

7.1 (4.0 pt)

Число π -электронов в H_2Pc :

7.2 (8.0 pt)

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

7.3 (6.0 pt)

Металл в соединениях	2	3	5
Степень окисления			

7.4 (8.0 pt)

Геометрия	Соединение
Октаэдр	
Квадратная призма	
Квадратная пирамида	
Плоский квадрат	



A7-2

Русский (Uzbekistan)

7.5 (8.0 pt)

Соединение	Магнитные свойства
2	
3	
4	
5	

7.6 (14.0 pt)

Электронная конфигурация:				
Квантовые числа 2р электронов:	n	l	m_l	m_s



7.7 (19.0 pt)

Продукты:



A7-4

Русский (Uzbekistan)

7.8 (12.0 pt)

Диаграмма МО:

Кратность связи:

7.9 (6.0 pt)

Покажите ваши расчёты:

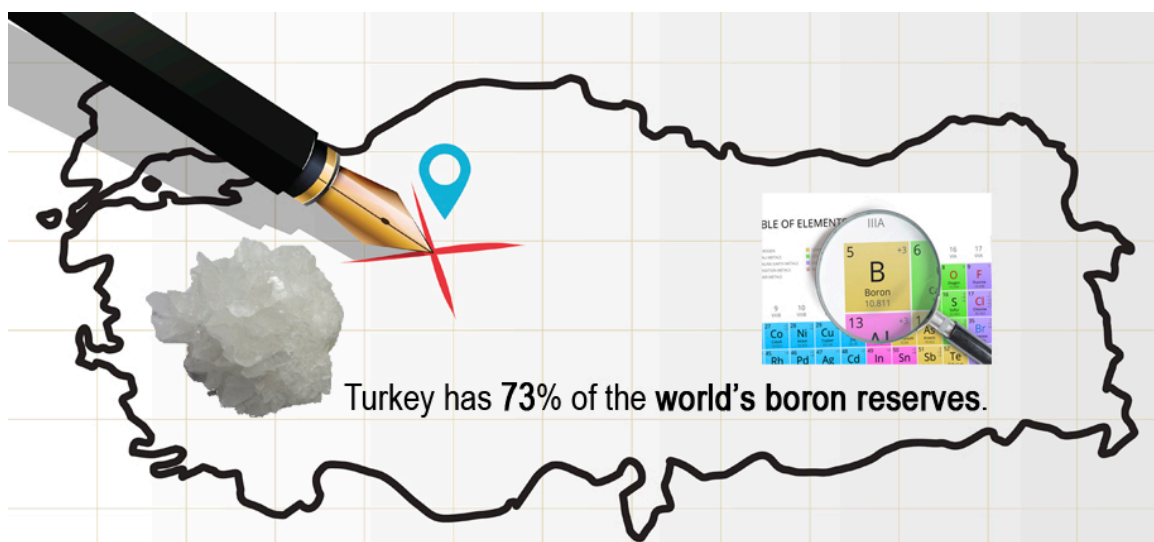
Энергия = кДж/моль



Q8-1

Русский (Uzbekistan)

Соединения бора и хранение водорода



Боргидрид натрия (NaBH_4) и боразан (BNH_6) - наиболее изученные химические материалы хранения водорода. В данной задаче вы исследуете химию бора и использование соединений бора при хранении водорода.

Бура ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) - минерал, добываемый компанией ETI в Турции. NaBH_4 может быть получен восстановлением обезвоженной буры металлическим натрием под высоким давлением водорода в присутствии диоксида кремния (песка) при 700°C , названный процессом Байера. В ходе данного процесса, весь водород запасается в виде NaBH_4 . С другой стороны, было указано, что боразан (BNH_6) может быть получен по реакции NaBH_4 и сульфата аммония в тетрагидрофуране (THF) при 40°C (**Примечание:** синтез BNH_6 должен проводиться в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу, т.к. в качестве одного из побочных продуктов образуется горючий газ). NaBH_4 - ионное соединение, в то время как боразан - аддукт кислоты и основания по Льюису.

8.1 Запишите уравнение синтеза NaBH_4 из обезвоженной буры. 3.0pt

8.2 Запишите уравнение синтеза боразана из NaBH_4 . 3.0pt

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

8.4 Рассчитайте содержание водорода в NaBH_4 и BNH_6 в массовых процентах (wt%). 4.0pt

Водород, хранящийся в обоих этих соединениях, может быть выделен с помощью реакций гидролиза в присутствии подходящего катализатора при комнатной температуре. В результате гидролиза 1 моль NaBH_4 и BNH_6 , наряду с метаборат-анионом, содержащим связи B-O, выделяется 4 и



3 моли газообразного H_2 , соответственно.

8.5 Запишите уравнения реакций гидролиза $NaBH_4$ и BNH_6 .

4.0pt

Одним из наиболее простых стабильных боратов является оксид бора (III) (B_2O_3). Высшие бораты, такие как $B_3O_6^{3-}$, имеют циклическую структуру и связи В-О. Поскольку B_2O_3 проявляет кислотные свойства, он легко реагирует с водой с образованием борной кислоты (H_3BO_3). С другой стороны, во время реакции B_2O_3 с аммиаком при высокой температуре и давлении образуется двумерный нитрид бора, состоящий из графитоподобных плоских листов с чередующимися атомами В и N.

8.6 Запишите реакции синтеза борной кислоты и нитрида бора.

4.0pt

8.7 Нарисуйте молекулярную структуру иона $B_3O_6^{3-}$, борной кислоты и лист двумерного нитрида бора. **Примечание:** покажите как минимум 10 атомов бора в структуре нитрида бора.

6.0pt

Более того, соединения В-Н, называемые боранами, составляют важный класс соединений бора. Простейший стабильный боран - диборан (B_2H_6). Многие высшие бораны могут быть получены пиролизом диборана. Диборан может быть синтезирован с помощью метатезиса галогенида бора и другого гидрида.

8.8 Запишите уравнение реакции синтеза диборана из BF_3 и $LiBH_4$. **Примечание:** оба продукта - соединения бора.

3.0pt

8.9 Нарисуйте молекулярную геометрию диборана. **Примечание:** в молекуле нет связи В-В.

2.0pt

BH_3 (боран) - нестабильная высокореакционноспособная молекула. Поэтому, невозможно выделить BH_3 в чистом виде при обычных условиях. Однако, он может быть стабилизирован за счёт реакции с монооксидом углерода, что приводит к соединению (BH_3CO). Получение BH_3CO играет важную роль в исследовании химии диборанов, поскольку это указывает на вероятное существование молекулы борана.

8.10 Покажите структуру Льюиса BH_3CO с указанием зарядов.

3.0pt

8.11 Какое утверждение в листах ответов описывает связь С—О в молекуле CO при образовании связи между BH_3 и CO ?

2.0pt

Боразин состоит из циклического фрагмента В—N, имеющего одинарные и двойные связи и атомов водорода, прикреплённых к этим атомам, и имеет молекулярную формулу $B_3N_3H_6$. Он изоструктурен бензолу. Боразин может быть получен с помощью двух-стадийного процесса, включающего в себя синтез симметричного трёхзамещённого хлорпроизводного боразина ($B_3N_3H_3Cl_3$) по реакции хлорида аммония с трихлоридом бора и, затем, восстановление $B_3N_3H_3Cl_3$ с $LiBH_4$ в THF.



8.12 Запишите уравнения двух стадий синтеза боразина исходя из хлорида аммония в ТГФ (тетрагидрофуран). **Примечание:** ТГФ стабилизирует один из продуктов, образуя кислотно-основный аддукт по Льюису. 4.0pt

8.13 Нарисуйте молекулярные структуры боразину и его трёх-замещённого хлорпроизводного. 4.0pt

Катализаторы - вещества, ускоряющие химическую реакцию, позволяя реагентам взаимодействовать с меньшей энергией активации. Каталитическая активность катализатора в общем определяется частотой оборота (TOF), которая рассчитывается как отношение количества образовавшегося продукта к количеству активного катализатора в единицу времени ($\text{TOF} = \text{моль продукта} / (\text{моль катализатора} \times \text{время})$). Типичный гидролиз BNH_6 проводили в 10.0 мл воды с использованием 100.0 mM BNH_6 и 5.0 мг катализатора CuPt/C (наночастицы сплава CuPt, нанесенные на графитовую подложку с массовым содержанием 8.2 wt% атомов Pt). За 5 минут образовалось 67.25 мл газообразного водорода.

8.14 Считая, что каталитическая реакция проходит при стандартных условиях (1 атм и 273.15 K), **рассчитайте** TOF (мин^{-1}) катализатора CuPt/C **в расчете только на атомы Pt** в реакции гидролиза BNH_6 с использованием объёма образованного водорода. 4.0pt

В результате детального кристаллического анализа сплава наночастиц Cu_xPt_y (индексы обозначают мольное соотношение атомов в сплаве), стало известно, что атомы Pt образуют ГЦК структуру, в которой **атомы Pt на всех гранях ячейки замещены атомами Cu** и образуются наночастицы сплава Cu_xPt_y . Используя указанную информацию, ответьте на следующие вопросы.

8.15 Определите состав наночастиц сплава, найдя значения x и y. 2.0pt

8.16 Нарисуйте структуру элементарной ячейки наночастиц сплава Cu_xPt_y и укажите позицию всех атомов в ячейке. 2.0pt

8.17 Другой сплав имеет состав Cu_2Pt_1 . Предположите, что этот сплав также имеет ГЦК элементарную ячейку с длиной стороны 380 пм, но атомы Cu и Pt распределены в атомных позициях случайным образом. **Рассчитайте** плотность сплава в г/см^3 . 4.0pt



Соединения бора и хранение водорода

8.1 (3.0 pt)

8.2 (3.0 pt)

8.3 (4.0 pt)

8.4 (4.0 pt)

**8.5** (4.0 pt)**8.6** (4.0 pt)**8.7** (6.0 pt)

$\text{B}_3\text{O}_6^{3-}$	Борная кислота	Нитрид бора



8.8 (3.0 pt)

8.9 (2.0 pt)

8.10 (3.0 pt)

**A8-4**

Русский (Uzbekistan)

8.11 (2.0 pt)

- ☐ Становится длиннее, т.к. будет π -обратное донорство от VH_3 к CO.
- ☐ Становится длиннее, т.к. CO отдает VH_3 π -связывающие электроны
- ☐ Не изменится или незначительное изменение, т.к. CO отдает VH_3 , в основном, несвязывающие электроны
- ☐ Становится короче, т.к. CO отдает VH_3 π^* разрыхляющие электроны.

8.12 (4.0 pt)**8.13** (4.0 pt)**8.14** (4.0 pt)



8.15 (2.0 pt)

8.16 (2.0 pt)

8.17 (4.0 pt)



A8-6
Русский (Uzbekistan)





Количественное определение ионов тяжелых металлов

Для количественного определения ионов тяжёлых металлов в промышленных отходах, исследователь провел следующие этапы при 298 K:

Этап 1) С 5 различных участков промышленных стоков отобрали по 10-мл образцов, влили в 100-мл мерный стакан и затем перемешивали в течение 5 минут с помощью магнитной мешалки.

Этап 2) Из мерного стакана отобрали 10-мл образца раствора и добавили в него при перемешивании 142 мг Na_2SO_4 , затем образец перенесли в трёх-электродную ячейку (Рисунок 1а). В электрохимической ячейке Pt проволока, Ag/AgCl (3М KCl) и Pt фольга служили в качестве рабочего электрода, электрода сравнения и вспомогательного электрода, соответственно.

Этап 3) Электроды были подключены к потенциостату и был использован постоянный потенциал равный -0.50 В по отношению к Ag/AgCl-электроду в течение 14 минут, как показано на рисунке 1b (горизонтальная линия). Предполагается, что 14 минут достаточно для осуществления электрохимических реакций.

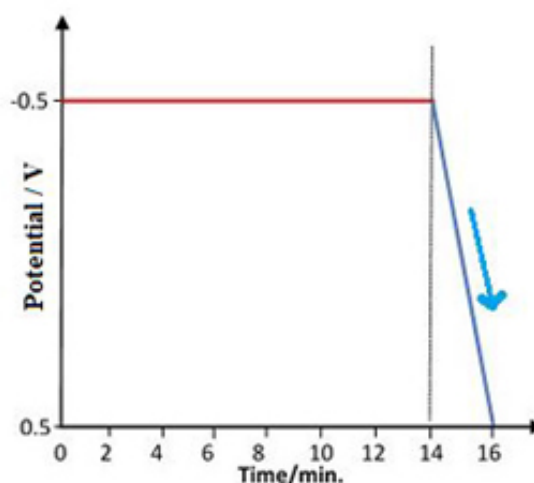
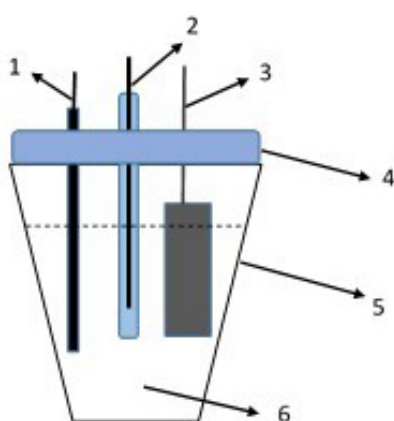


Figure 1. a) Строение электрохимической ячейки; 1) рабочий электрод (Pt проволока), 2) электрод сравнения (Ag/AgCl, 3М KCl), 3) вспомогательный электрод (Pt фольга), 4) крышка ячейки, 5) электрохимическая ячейка, 6) 10-мл раствор образца. **b)** Изменение потенциала рабочего электрода от времени. ось-у: потенциал/В по отношению к Ag/AgCl, ось-х: время/мин.

Этап 4) Электроды промыли дистиллированной водой, переместили в другую электрохимическую ячейку с 10 мл 0.1 М раствором H_2SO_4 и сканировали потенциал в интервале от -0.50 до $+0.50$ В, как показано на рисунке 1b (нисходящая линия в течение 2 мин.). Зависимость силы тока от потенциала в этом этапе указаны на Рисунке 2а, что напоминает прекрасный вид на гору Арарат (Ağrı Dağı), самая высокая гора в Турции (Рисунок 2b).

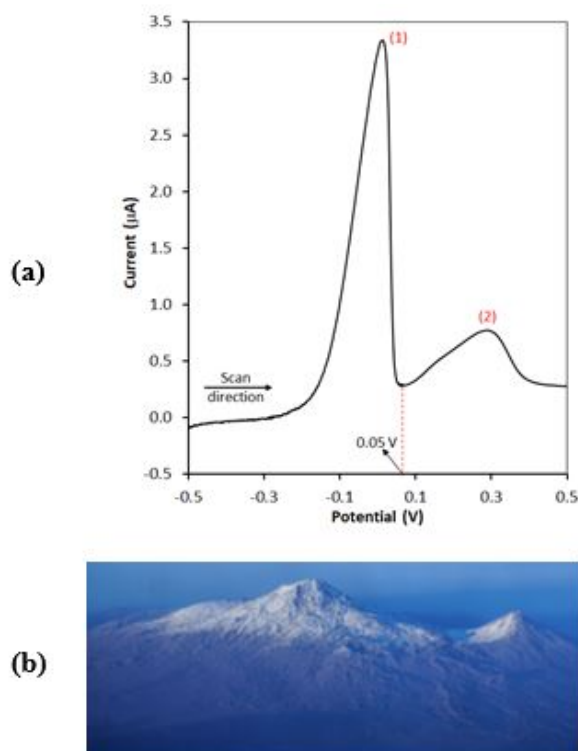
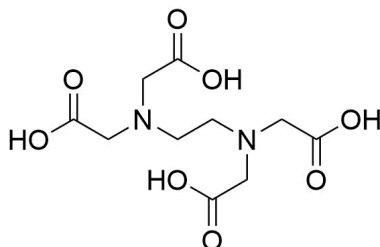


Рисунок 2. а) Зависимость потенциала рабочего электрода от силы тока в 0.1 М растворе H_2SO_4 после её поддержания постоянной -0.50 В в 10 мл образца отхода как показано на Рисунке 1b (горизонтальная линия). ось-у: сила тока/ μA , ось-х: потенциал/В по отношению к Ag/AgCl , б) Вид Большой и Маленькой вершин горы Арарат.

Этап 5) *Этапы 2 и 3* были повторены с дополнительными 10-мл образца, приготовленными в *1 этапе*. Электроды были промыты дистиллированной водой и помещены в 0.1 М раствор H_2SO_4 . Теперь потенциал рабочего электрода поддерживали постоянным $+0.05$ В в течение 14 мин. Предполагается, что 14 минут достаточно для осуществления электрохимических реакций.

Этап 6) После окончания *этапа 5*, раствор из электрохимической ячейки переместили в удобную печь и выпаривали при 150°C до получения сухого остатка.

Этап 7) 5 мл раствора EDTA (H_4Y) (Рисунок 3) прилили к остатку, полученному на этапе 6 и встряхивали до полного растворения. Известно, что 1 мл раствора EDTA эквивалентен 3.85 мг/мл BaCO_3 . Затем, pH раствора довели до 10.0. Избыток EDTA оттитровали стандартным раствором 0.0010 М $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, было добавлено 95.60 мл раствора $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ до точки эквивалентности.

Рисунок 3. Химическая структура EDTA (H_4Y).

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

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

9.1 Что из предложенного относится к пику 1 и пику 2 на Рисунке 2а, соответственно? **Отметьте** правильную клетку в листах ответов. 5.0pt

9.2 Какие из утверждений справедливы, если потенциал поддерживался бы – 1.2 В вместо –0.5 В на первом этапе (горизонтальная линия) на Рисунке 1б? **Отметьте** правильную клетку в листах ответов. 5.0pt

9.3 **Рассчитайте** скорость сканирования на Рисунке 2а в мВ/с при 298 К. 8.0pt

Измерен потенциал следующей ячейки: 0.437 В.

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

9.4 **Рассчитайте** значение стандартного потенциала (В) полуреакции $AgCl(тв) + e^- \rightarrow Ag(тв) + Cl^-(р)$ при 298 К. 16.0pt
Примечание: вы должны показать все ваши действия.

9.5 Какое утверждение является главной целью этапа 5 в анализе? **Отметьте** правильную клетку в листах ответов. 5.0pt



Q9-4

Русский (Uzbekistan)

9.6 **Запишите** ионные уравнения комплексообразования и обратного титрования *этапа 7* в листах ответов. 6.0pt

9.7 **Рассчитайте** концентрацию Ni^{2+} в мг/л в промышленных сточных водах. 25.0pt
Примечание: вы должны показать все ваши действия.

9.8 **Рассчитайте** минимальное значение pH начала осаждения ионов Ni^{2+} из раствора, полученного на этапе 5 за счёт пропускания через этот раствор насыщенного газообразного H_2S до полного насыщения раствора. Если вы не смогли решить вопрос **9.7**, используйте концентрацию образца Ni^{2+} 20 мг/л. *Примечание:* вы должны показать все ваши действия. 30.0pt



Количественное определение ионов тяжёлых металлов

9.1 (5.0 pt)

- ☐ Пик 1: Электрохимическое восстановление Ni / Пик 2: Электрохимическое восстановление Cu
- ☐ Пик 1: Электрохимическое восстановление Cu / Пик 2: Электрохимическое восстановление Ni
- ☐ Пик 1: Электрохимическое восстановление Ni / Пик 2: Электрохимическое окисление Cu
- ☐ Пик 1: Электрохимическое окисление Ni / Пик 2: Электрохимическое окисление Cu
- ☐ Пик 1: Электрохимическое окисление Cu / Пик 2: Электрохимическое окисление Ni

9.2 (5.0 pt)

- ☐ Выделение NO
- ☐ Выделение NO₂
- ☐ Выделение азота
- ☐ Выделение кислорода
- ☐ Выделение водорода

9.3 (8.0 pt)

Покажите ваши расчёты:

Скорость = мВ/с



9.4 (16.0 pt)

Покажите ваши расчёты:

Стандартный потенциал = В

9.5 (5.0 pt)

- ☐ Покрытие Pt проволоки слоем сплава Ni–Cu
- ☐ Покрытие Pt проволоки слоем Ni
- ☐ Электрохим. удаление Cu и Ni в раствор с поверхности покрытой их сплавом Pt проволоки
- ☐ Электрохим. удаление Cu в раствор с поверхности покрытой Cu-Ni-сплавом Pt проволоки
- ☐ Электрохим. удаление Ni в раствор с поверхности покрытой Cu-Ni-сплавом Pt проволоки

9.6 (6.0 pt)

Комплексообразование:

Обратное титрование:



9.7 (25.0 pt)

Покажите ваши расчёты:

Концентрация Ni^{2+} : мг/л



A9-4

Русский (Uzbekistan)

9.8 (30.0 pt)

Покажите ваши расчёты:

Минимальное значение pH: