

Задача 1. Адамантан

(8 б)

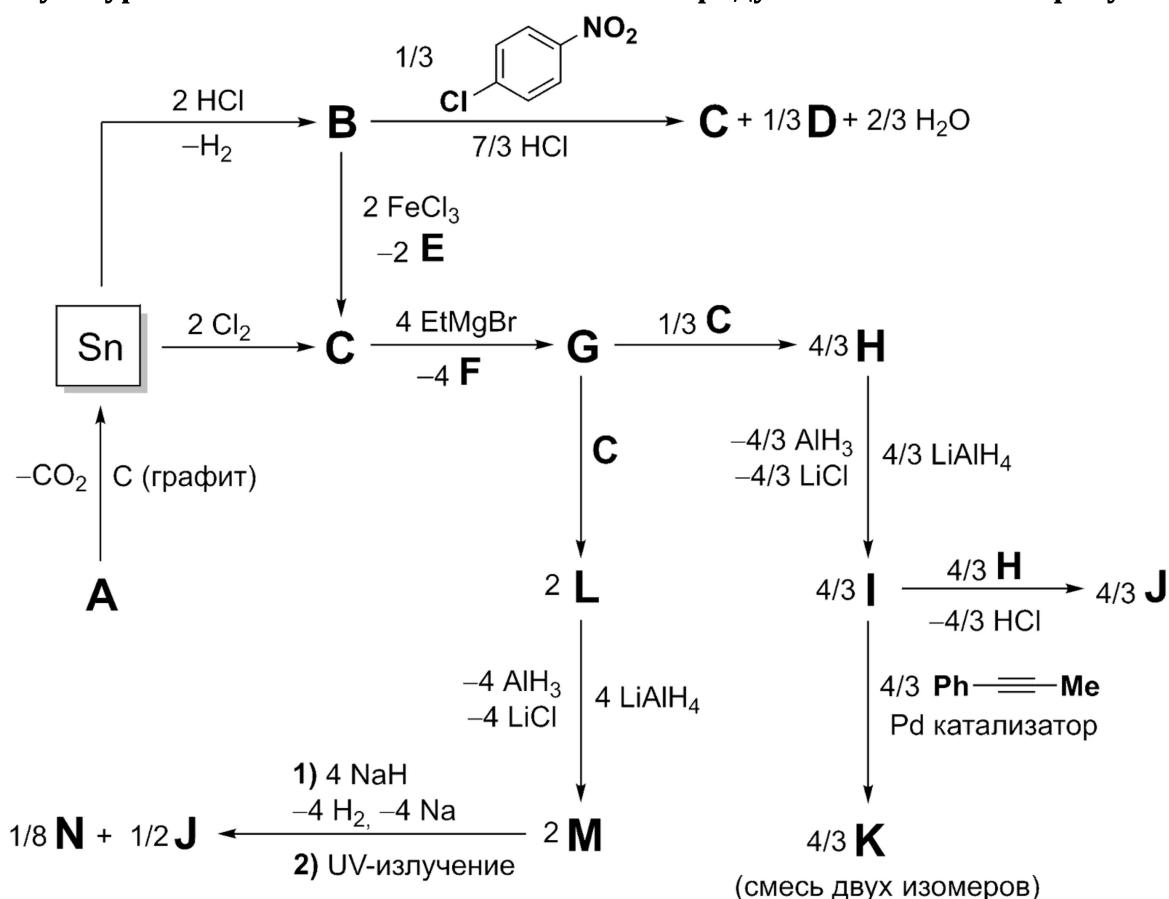
Адамантан – это насыщенный трициклический углеводород со своеобразной структурой. При полном сгорании 480,0 мг твердого адамантана в сосуде объемом $V = 2,000 \text{ дм}^3$, наполненным кислородом, давление повысилось на $\Delta p = 0,1724 \text{ атм}$. Температура в сосуде была $T = 25,00 \text{ }^\circ\text{C}$. Предположи, что образуются только газообразные продукты и действует уравнение состояния идеального газа ($pV = nRT$, где n – общее количество газообразных соединений и $R = 8,314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$). Для упрощения жизни, можешь пренебречь изменением температуры.

- Напиши общую формулу для насыщенных трициклических углеводородов. (1)
Подсказка: общая формула для насыщенных линейных углеводородов C_nH_{2n+2} .
- Напиши и расставь коэффициенты в уравнении реакции полного сгорания насыщенных трициклических углеводородов в общем виде. (1)
- Определи с помощью расчетов брутто-формулу адамантана. (3)
При бромировании адамантана одним эквивалентом молекулярного брома в присутствии подходящего катализатора образуется два различных оптически неактивных монобромированных изомера.
- Какой неорганический побочный продукт образуется при бромировании адамантана?(1)
- Нарисуй структурные формулы **i)** адамантана и **ii)** обоих изомеров, образующихся при бромировании. (2)

Задача 2. Интересные соединения олова

(9 б)

На следующей схеме приведены способы получения и применения различных органических и неорганических соединений олова. **NB! Все приведенные на схеме реакции уже уравновешены и никаких побочных продуктов больше не образуется.**



Et обозначает этильную группу (CH_3CH_2-). Соединение **D** – аммониевая соль. Соединение **F** – неорганическая смешанная соль. Аналог соединения **I** с более длинной алкильной цепочкой – это хорошо известный реагент в органическом синтезе. Соединение **J** содержит одну одинарную Sn–Sn связь. Высокосимметричный кластер **N** содержит 12 одинарных Sn–Sn связей.

- а) Определи соединения **A–N**. Нарисуй структурные формулы только для соединений **D, J, K** и **N**. (7)
- б) Для каких реакций подходят следующие понятия? Карботермическое восстановление, перераспределение лигандов, гидростаннирование, фотолиз. (2)

Задача 3. Проточная батарея

(11 б)

Проточная батарея (англ. *redox flow battery*) – это аккумулятор, в котором для сохранения электроэнергии используется обратимая окислительно–восстановительная (редокс) реакция между двумя растворами электролитов. Растворы содержат в отдельных емкостях, откуда их перекачивают в реактор с разделительной мембраной, пропускающей протоны. Редокс реакция проходит в этом реакторе. Проточные батареи обладают более длинным сроком жизни, а также они более безопасны, чем распространенные в наше время литий-ионные батареи, однако в тоже время их плотность энергии значительно ниже. В одной широко известной проточной батарее используют элемент **X** в четырех различных степенях окисления. В данной электрохимической ячейке протекают нижеведенные полуреакция, редокс потенциалы которых E_{I}^0 и E_{II}^0 , соответственно.

Полуреакция 1: $\text{XO}_2^+ + 2\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{XO}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ ($E_{\text{I}}^0 = +1,00 \text{ В}$)

Полуреакция 2: $\text{X}^{v+} + \text{e}^- \rightarrow \text{X}^{(v-1)+}$ (E_{II}^0)

Потенциал электрохимической ячейки описывается уравнением Нернста:

$$E_{\text{ячейка}} = E_{\text{ячейка}}^0 - \frac{RT}{zF} \ln Q$$

где $E_{\text{ячейка}}$ – равновесный потенциал ячейки, $E_{\text{ячейка}}^0$ – стандартный потенциал ячейки, T – температура, z – количество электронов, принимающих участие в реакции, а $R = 8,314 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$ и $F = 96485 \text{ Кл моль}^{-1}$. Q – отношение концентраций продуктов и реагентов для определенного значения $E_{\text{ячейка}}$.

Для реакции $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C} + d\text{D}$, $Q = \frac{[\text{C}]^c [\text{D}]^d}{[\text{A}]^a [\text{B}]^b}$, где a – d это стехиометрические коэффициенты.

В таблице ниже приведены некоторые редокс пары и соответствующие им редокс потенциалы.

Редокс пара	E_{II}^0 (В)
$\text{U}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{U}^{3+}$	–0,520
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	–0,424
$\text{Ti}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ti}^{2+}$	–0,370
$\text{V}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{V}^{2+}$	–0,255
$\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{H}_2(\text{г})$	0,000
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$	+1,440
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^+$	+0,159
$\text{Mn}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	+1,500
$\text{Co}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{2+}$	+1,920

- а) С помощью расчетов определи элемент **X**, если $Q = 2,367 \cdot 10^{-2}$ и $E_{\text{ячейка}} = 1351 \text{ мВ}$. Проточная батарея работает при $T = 25,00 \text{ }^\circ\text{C}$. (1,5)
- б) Напиши уравнения полуреакций, протекающих на **i**) аноде и катоде, а также **ii**) суммарное ионное уравнение реакции, которая спонтанно проходит в проточной батарее. (2)

Чтобы приготовить раствор электролита для проточной батареи использовали кристаллогидрат **A** (массовое содержание кислорода $w_0(\text{A}) = 63,22\%$) элемента **X**, в котором

Х входит в состав катиона XO^{2+} . Соль **А** производят восстановлением оксида X_2O_5 диоксидом серы в растворе концентрированной серной кислоты.

с) С помощью расчетов определи формулу кристаллогидрата **А** и напиши его номенклатурное название. (2,5)

д) Напиши уравнение реакции получения кристаллогидрата **А**. (1)

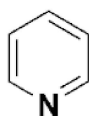
Степень заряженности проточной батареи можно оценить измерением равновесного потенциала. Во время зарядки батареи и ее работе равновесный потенциал изменяется в соответствии с изменением концентрации компонентов редокс пары.

е) В одном баке раствора электролита изначально было 1,00 моль $\text{дм}^{-3} \text{X}^{(v-1)+}$ и 0,50 моль $\text{дм}^{-3} \text{X}^{v+}$, а во втором 1,00 моль $\text{дм}^{-3} \text{XO}_2^+$ и 0,50 моль $\text{дм}^{-3} \text{XO}^{2+}$. В ходе работы проточной батареи потенциал ячейки упал на $\Delta E_{\text{ячейка}} = 28,8$ мВ. Рассчитай конечные концентрации частиц, содержащих элемент **Х**. Проточная батарея работала при $T = 25,00$ °C. Можешь пренебречь изменением pH. (4)

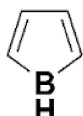
Задача 4. Ароматичность (9 6)

Сопряженные циклические соединения можно распределить на ароматические, неароматические и антиароматические. Такое разделение позволяет легче оценить стабильность соединений: ароматические соединения стабильнее в общем случае, а антиароматические менее стабильны, чем неароматические.

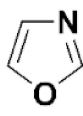
а) Отметь для каждого гетероцикла, является ли он ароматическим, неароматическим или антиароматическим соединением. Кратко обоснуй свой ответ с помощью правил Хюккеля. (5)



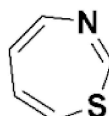
пиридин



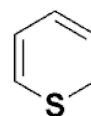
борол



оксазол

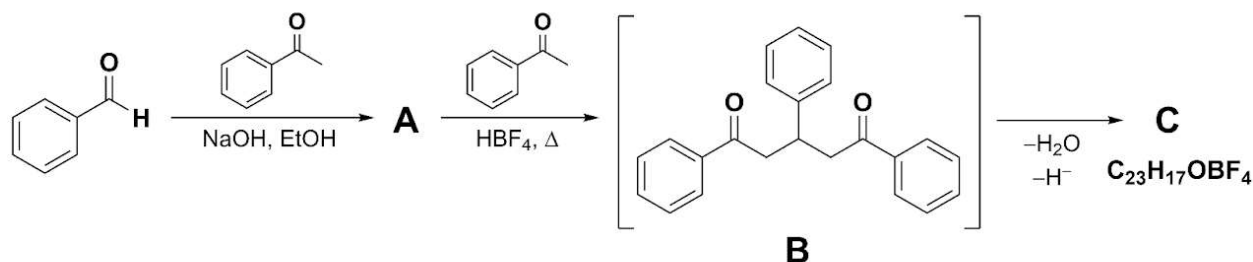


тиазепин



тиопиран

Ароматичность может стабилизировать соединения с, на первый взгляд, необычной структурой. Одним таким примером является соль **С**, содержащая катион пирилия. Данное соединение можно синтезировать из бензилэтанола и бензальдегида. На первом этапе синтеза образуется енон **А**. При добавлении к **А** второго эквивалента бензилэтанола и нагревании в растворе кислоты образуется промежуточное соединение **В**, при циклизации которого образуется соль **С**, содержащая четыре ароматических цикла.



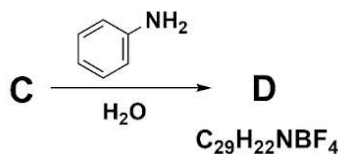
б) Нарисуй структурные формулы соединений **А** и **С**. (2)

с) Как называется реакция образования **А**? (1)

- ☐ Реакция электрофильного замещения в ароматическом кольце
- ☐ Реакция нуклеофильного замещения
- ☐ Гидролиз
- ☐ Альдольная конденсация
- ☐ Реакция элиминирования

Из солей пирилия можно легко получить другие ароматические соединения. Например, при добавлении к **С** воды и анилина можно получить соль пиридиния **Д**, в которой пять ароматических циклов. При реакции с водой сначала образуется дикетон с тремя

ароматическими циклами, из которого путем двух реакций конденсации с анилином образуется соль **D**.

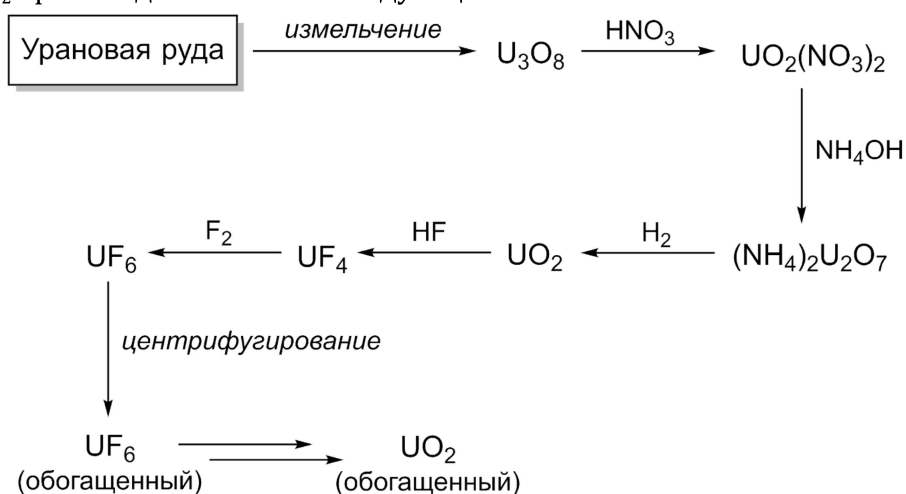


d) Нарисуй структурную формулу соединения **D**. (1)

Задача 5. Ядерная энергетика

(13 б)

Начало ядерной энергетики было положено в 1930-ых годах, когда открыли, что при бомбардировке урана нейтронами его ядра распадаются, высвобождая невероятно много энергии. Процесс от добычи урановой руды до производства энергии – это т.н. цикл ядерного топлива и он является одной из сложнейших производственных цепочек в мире. В ядерных реакторах используют стержни из обогащенного оксида урана(IV). Добычи и обогащение UO_2 происходит согласно следующей схеме:



a) Закончи и расставь коэффициенты в уравнениях реакций 1–4. В реакции 1 образуется коричневатый ядовитый газ; в реакции 2 в качестве побочного продукта образуется взрывоопасное соединение, которое используют в качестве удобрения; в реакции 3 выделяется газ с резким запахом. (3)

Реакция 1: $\text{U}_3\text{O}_8 + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \dots$

Реакция 2: $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{OH} \rightarrow (\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 + \dots$

Реакция 3: $(\text{NH}_4)_2\text{U}_2\text{O}_7 + \text{H}_2 \rightarrow \text{UO}_2 + \dots$

Реакция 4: $\text{UO}_2 + \text{HF} \rightarrow \text{UF}_4 + \dots$

Молярный изотопный состав в урановой руде составляет 99,28% ^{238}U и 0,71% ^{235}U , а оставшиеся 0,01% составляют другие изотопы, однако только ^{235}U может распадаться при захвате нейтронов. При этом UO_2 , добытый из руды, не содержит достаточно ^{235}U , из-за чего уран обогащают центрифугированием газообразного UF_6 . При обогащении UF_6 делится на две части: обогащенный UF_6 , содержание $^{235}\text{UF}_6$ в котором составляет как минимум 3,0%, и обедненный UF_6 , содержание $^{235}\text{UF}_6$ в котором составляет максимум 0,30%.

b) Исходя из закона сохранения массы, рассчитай сколько нужно UF_6 с натуральным изотопным составом для производства 1,0 кг обогащенного UF_6 ? Предоставь ответ с точностью в два значащих числа. (2)

Затем, обогащенный UF_6 переводят обратно в UO_2 и изготавливают топливные стержни. Далее мы рассмотрим упрощенную модель ядерного реактора, в которой после захвата нейтрона ядро ^{235}U распадается на два изотопа различных элементов **A** и **B**, три нейтрона и гамма-частицу: $^1_0n + ^{235}_{92}\text{U} \rightarrow \text{A} + \text{B} + 3^1_0n + \gamma$.

- с) С помощью расчетов определи изотопы **А** и **В**, если известно, что в ядре **А** в 1,56 раз больше протонов и в 1,43 раза больше нейтронов, чем в ядре **В**. Предоставь ответ аналогично тому, как написано в уравнении реакции выше ${}^x_y\text{Элемент}$, где x и y обозначают массовое число и количество протонов, соответственно. (2)

Энергию, выделяющуюся при распаде ядер, в реакторе преобразуют в электроэнергию. Для этого реактор охлаждают охлаждающей жидкостью. Энергия, выделяющаяся в реакторе, идет на испарение охлаждающей жидкости, которую направляют в турбину для генерации электроэнергии. Затем пар конденсируется и начинается новый охлаждающий цикл.

- е) Рассчитай поток (кг с^{-1}) охлаждающей жидкости, который необходим для поддержания температуры в ядерном реакторе мощностью 580 МВт. Жидкость входит в охладитель при температуре $T = 20,0^\circ\text{C}$. Удельная теплоемкость воды $C_m = 4,186 \text{ кДж кг}^{-1} \text{ K}^{-1}$, а теплота испарения $C_{\text{пар}} = 43,9 \text{ кДж моль}^{-1}$. (1,5)

Хоть изотопы **А** и **В** являются самым вероятными продуктами при распаде ядра, помимо них могут образоваться множество других изотопов, например радиоактивные ${}^{137}\text{Cs}$ и ${}^{90}\text{Sr}$, которые являются главными источниками радиации в ядерных отходах. Радиоактивность изотопов характеризуется удельной активностью α . Это физическая величина, которая определяется как количество распадов за одну секунду в грамме радиоактивного материала. Единицей удельной активности является Бк г^{-1} (беккерель на грамм). Например, удельная активность $\alpha = 1 \text{ Бк г}^{-1}$ означает, что в одном грамме вещества в среднем происходит один распад в секунду. Радиоактивный распад – это кинетический процесс первого порядка, который описывается уравнением:

$$r = \lambda N(t),$$

где r – количество распадов в секунду (s^{-1}), λ – постоянная характерная для частицы (s^{-1}) и $N(t)$ – количество радиоактивных ядер в момент времени t . Это же уравнение можно написать в форме:

$$N(t) = N_0 e^{-\lambda t},$$

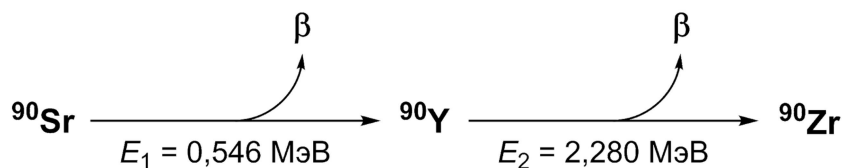
где N_0 – изначальное количество радиоактивных ядер.

- ф) Рассчитай период полураспада $\tau_{1/2}$ для ${}^{90}\text{Sr}$ (в годах), если удельная активность равна $\alpha({}^{90}\text{Sr}) = 5210 \text{ ГБк г}^{-1}$. (2)

Для обеспечения безопасности людей, контактирующих с радиоактивными материалами, были определены строгие предельные значения для дозы излучения. Одной из единиц измерения дозы излучения (D_R) является грей (Гр). Доза излучения в 1 Гр равна дозе в 1 Дж кг^{-1} , то есть когда один кг ткани поглощает 1 Дж излучения. Для лучшей оценки вредоносного воздействия от радиоактивного излучения используют т.н. эквивалентную дозу, в которой также учитывают тип излучения. Эквивалентная доза (H) связана с дозой излучения через следующее уравнение:

$$H = D_R \cdot W_R,$$

где W_R – безразмерный массовый коэффициент ($W_R = 20$ для α -частиц и $W_R = 1$ для β - и γ -частиц). В системе СИ единица измерения для H – зиверт (Зв). ${}^{90}\text{Sr}$ распадается согласно приведенному ниже уравнению. На каждом этапе выделяется β -частица с энергией, указанной на рисунке (E_1 или E_2 , где $1 \text{ эВ} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$). Учти, что распад ${}^{90}\text{Y}$, по сравнению с распадом ${}^{90}\text{Sr}$, можно считать практически мгновенным.



- г) Предположим, что произошло немыслимое и топливный стержень, содержащий $m_{{}^{90}\text{Sr}} = 25 \text{ г}$, был потерян. Оцени с помощью расчетов минимальное расстояние, на котором

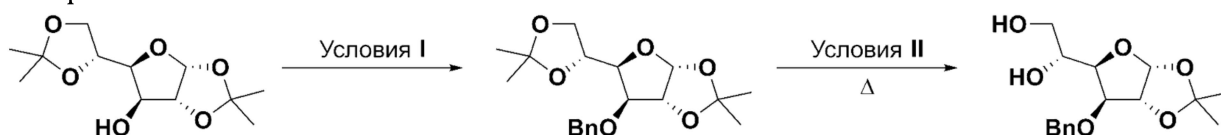
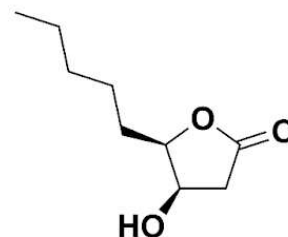
человек с массой тела $m_i = 65$ кг и поглощающей площадью поверхности $A = 0,68$ м² смог бы жить так, чтобы его годовая эквивалентная доза излучения $H_{\text{год}}$ не превышала бы разрешенную среднюю годовую дозу $H_{\text{сред.}} = 1$ мЗв год⁻¹. Предположи, что удельная активность ⁹⁰Sr такая же, как и в прошлом пункте, и стержень является изотропным источником излучения, то есть он излучает с одинаковой интенсивностью во всех направлениях.

Подсказка: поток излучения изотропного излучения на расстоянии d от источника равен $\frac{P}{4\pi d^2}$, где P – мощность излучения в непосредственной близости от источника, а размер человека намного меньше в сравнении с расстоянием между стержнем и человеком. (2,5)

Задача 6. Синтез феромона

(10 б)

Феромоны – это химические сигнальные молекулы, которые позволяют определенным организмам, прежде всего насекомым, общаться между собой. Феромоны выполняют различные функции и их можно разделить на феромоны тревоги, половые аттрактанты и многие другие. Далее мы рассмотрим синтез (на рисунке) полового аттрактанта японской апельсиновой мухи (*Bactrocera tsuneonis*). Синтез начинается с диацетала, приведенного на рисунке, который был приготовлен из глюкозы за несколько шагов.



- а) Выбери подходящие реагенты для условий **1** и **2**. Вп обозначает бензильную группу (C₆H₅CH₂-). (1)

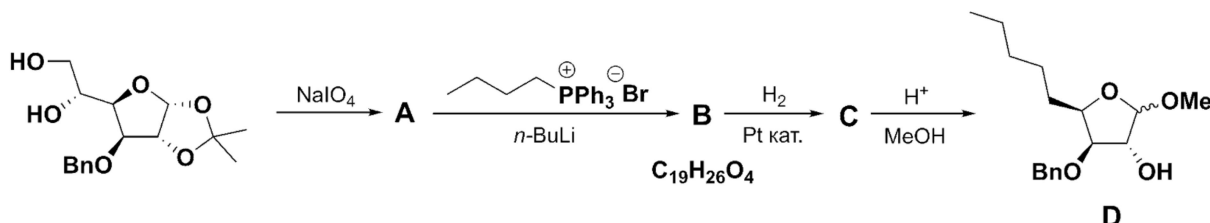
Условия I

- ☐ HCl, BnCl
☐ NaH, BnBr
☐ NaOH, BnOH
☐ AlBr₃, BnBr
☐ *t*-BuOK, Bn₂O

Условия II

- ☐ Амальгама Na(Hg)
☐ CH₃COOH, H₂O
☐ BF₃·OEt₂
☐ Конц. HCl
☐ KOH, H₂O

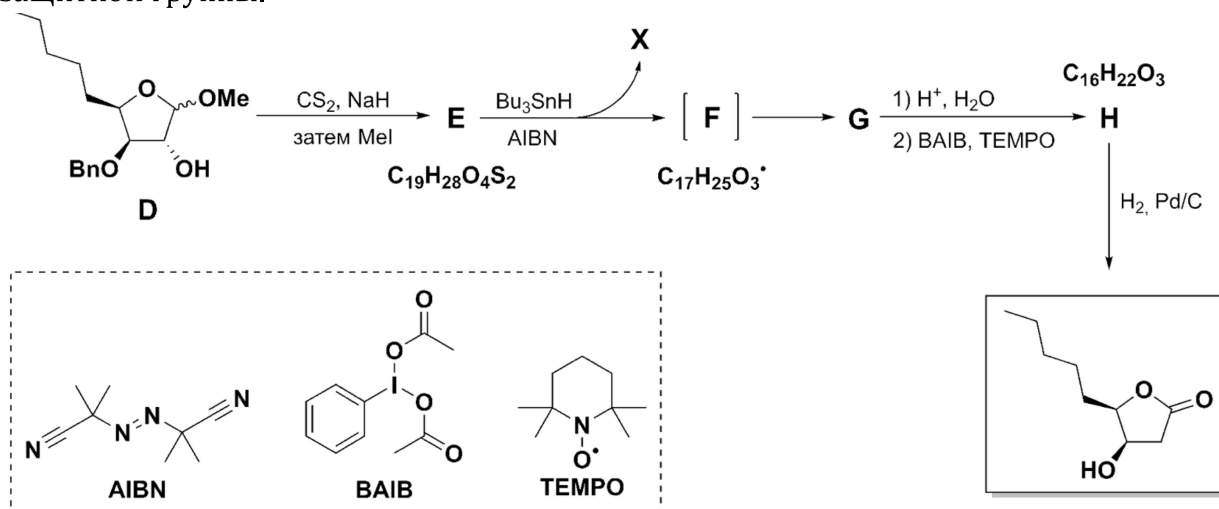
Путем окисления вицинального диола был получен альдегид **A**, при добавлении к которому реагента Виттига был получен *транс*-изомер алкена **B**. При последующем гидрировании получили соединение **C**. После гидролиза ацетала, из-за эпитимеризации одного из стереоцентров получили два стереоизомера соединения **D**.



- б) Нарисуй структурные формулы соединений **A–C**. (3)

Затем с соединением **D** провели реакцию Бартона-МакКомби. Сперва, гидроксильную группу активировали с помощью дисульфида углерода, метилиодида и гидроксида натрия до ксантогената **E**. Общая формула функциональной группы ксантогенатов - RO(C=S)SR', где R и R' обозначают углеродные цепочки. При восстановлении соединения **E** трибутилгидридом олова и AIBN сначала получили вторичный углеродный радикал **F**, из которого

образовалось соединение **G** путем связывания водорода из Bu_3SnH . Побочным продуктом было соединение олова **X** ($M_x = 397,22 \text{ г моль}^{-1}$). Кислотный гидролиз и последующее окисление привели к соединению **H**. Конечный продукт был получен после удаления защитной группы.



- c) Нарисуй структурные формулы соединений **E**, **G** и **H** и радикала **F**. (3,5)
- d) i) Какой термодинамический фактор способствует разложению наибольшего количества ксантогената **E** до **F**? (0,5)
- ☐ Образование $\text{N}\equiv\text{N}$ связи при разложении AIBN (выделение N_2)
 - ☐ Образование S-Sn связи в **X**
 - ☐ Образование C=O связи в **X**
 - ☐ Образование вторичного углеродного радикала в **F**
 - ☐ Образование C-H связи в **G**
- ii) Нарисуй структурную формулу соединения олова **X**. (1)
- e) i) Определи степень окисления иода в соединении **BAIB**. (0,5)
- ii) Выбери верный вариант. Для окисления достаточно использовать: (0,5)
- ☐ BAIB в каталитических и TEMPO в каталитических количествах
 - ☐ BAIB в каталитических и TEMPO в стехиометрических количествах
 - ☐ BAIB в стехиометрических и TEMPO в каталитических количествах
 - ☐ BAIB в стехиометрических и TEMPO в стехиометрических количествах