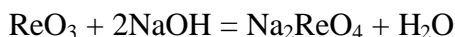


Решение

1) По аналогии с соединениями марганца (VI)



2) $0.39 = (0.4 + 2E_x + 0.2 + 3 \cdot 0.3)/7$, откуда $E_x = 0.615 \text{ В}$

3) $E^0(\text{ReO}_3/\text{ReO}_2) = 0.615 \text{ В} > E^0(\text{ReO}_4^-/\text{ReO}_3)$ – диспропорционирование возможно

$E^0(\text{ReO}_3/\text{Re}^{3+}) = (2 \cdot 0.615 + 0.2)/3 = 0.477 \text{ В} > E^0(\text{ReO}_4^-/\text{ReO}_3)$ – диспропорционирование возможно

$E^0(\text{ReO}_3/\text{Re}) = (2 \cdot 0.615 + 0.2 + 3 \cdot 0.3)/6 = 0.388 \text{ В} < E^0(\text{ReO}_4^-/\text{ReO}_3)$ – диспропорционирование невозможно

4) Окраска соединений d-металлов с конфигурацией d^0 обычно связана с проявлением переходов с переносом заряда. В случае ионов MnO_4^- , TcO_4^- и ReO_4^- это переходы электронов между 2p-орбиталями кислорода и nd-орбиталями металла. Общеизвестно, что перманганат ион окрашен, то есть энергетическая разница между 3d-орбиталями марганца и 2p-орбиталями кислорода соответствует поглощению в видимой области спектра. Так как при переходе от 3d к 4d- и 5d- элементам энергетическая разница между d-орбиталями металла и 2p-орбиталями кислорода возрастает, то соответствующая полоса поглощения уходит из видимой области в ультрафиолетовую, и окраска должна исчезать. Для технеция разница $4d(\text{Tc})-2p(\text{O})$ лежит вблизи границы видимой области, поэтому в разбавленных водных растворах технециевая кислота и ее соли бесцветны, а в концентрированных и в твердом виде – красноватые. В то же время разница $5d(\text{Re})-2p(\text{O})$ уже слишком велика, поэтому ренийевая кислота и перренаты бесцветны.

5) Число атомов рения в ячейке $8 \text{ вершин} \cdot 1/8 = 1$. Проверка по кислороду: $12 \text{ ребер} \cdot 1/4 = 3$. Т.е. Z (число формульных единиц в ячейке) = 1.

6) $\rho = m(\text{ячейки})/V(\text{ячейки}) = (Z \cdot M(\text{ReO}_3))/(N_A \cdot a^3) = (1 \cdot 0.2342 \text{ кг/моль}) / (6.02 \cdot 10^{23} \text{ 1/моль} \cdot (3.734 \cdot 10^{-10} \text{ м})^3) = 7472.5 \text{ кг/м}^3$. Сходные с расчетными значения плотности могут быть получены при измерении плотности идеальных монокристаллов триоксида рения, например, методом газопоглощения. Для реальных образцов (из-за присутствия открытых и закрытых пор, заполненных воздухом, полостей и дефектов) плотность будет несколько меньше. Например, экспериментальная плотность триоксида рения в химических справочниках дается около 7300 кг/м^3 .

7) Прямым окислением можно синтезировать только триоксиды Mo и W. Остальные – либо доокислением низших оксидов (SO_3 из SO_2 , UO_3 из U_3O_8), либо косвенным путем (CrO_3 , ClO_3 , XeO_3).

8) Наибольшее сходство со структурой ReO_3 будет наблюдаться для структуры триоксида, образованного металлом с близким к рению радиусом. Наиболее подходящим в этом случае является вольфрам (0.58 \AA).

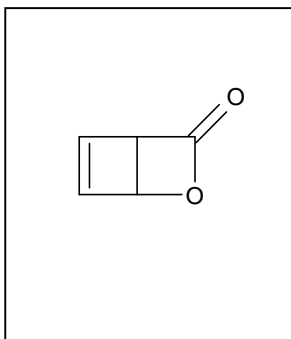
9) Очевидно, что в состав комплексной соли могут входить калий, рений, хлор и вода. Подбор с учетом массовой доли рения дает простейшую формулу $\text{KReCl}_4(\text{H}_2\text{O})$, а учитывая диамагнетизм соединения и условие задачи, формулу нужно удвоить и записать в виде $\text{K}_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Уравнение реакции выглядит следующим образом:

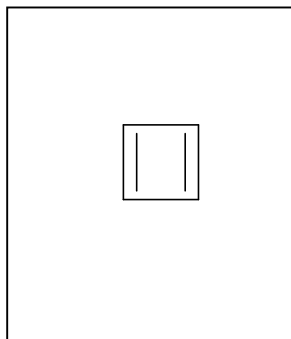


10) Атом рения в степени окисления (+3) имеет электронную конфигурацию $5d^4 6s^0 6p^0$. Два атома рения обобществляют неспаренные 5d-электроны с образованием четырехкратной связи рений-рений. Оставшиеся 5 вакантных орбиталей каждого атома рения (одна 5d+одна 6s+три 6p) заполняются по донорно-акцепторному механизму электронными парами пяти лигандов (четыре атома хлора и одной молекулы воды). Ионы калия в данном случае выступают в качестве противоионов.

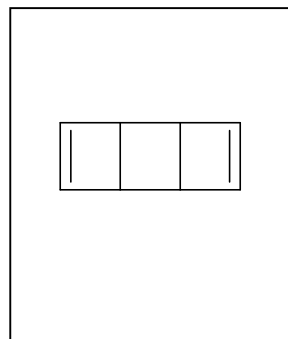
1. Структурные формулы веществ В, X₁ и X₂ (3 балла, по 1 баллу за формулу):



В



X₁

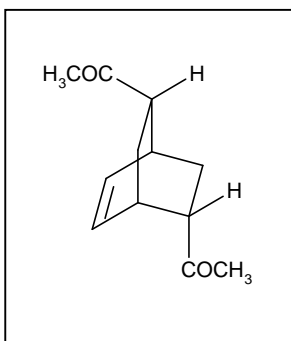


X₂

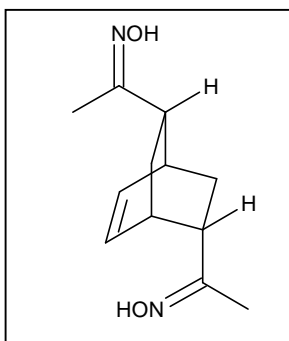
2. Причина неустойчивости X₁ (1 балл):

Подсчет электронов сопряженной π-системы дает 4. Соответственно, по правилу Хюккеля соединение антиароматично, и уходит от этого димеризацией.

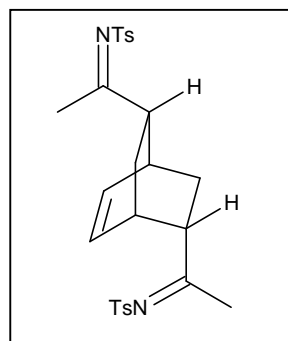
3. Строение веществ С, D E, F, G и углеводорода X₃ (6,5 баллов, по 1 баллу за формулу + 0,5 за правильную стереохимию):



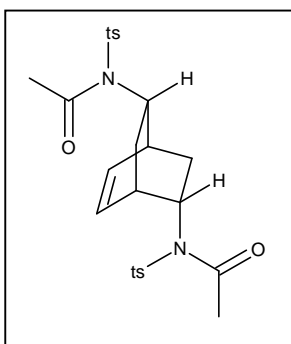
С



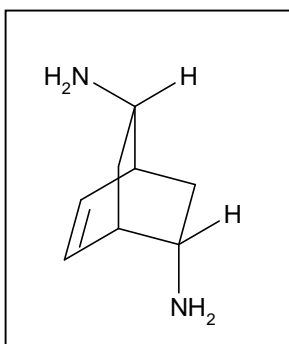
D



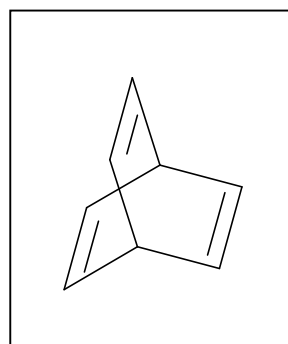
E



F



G



X₃

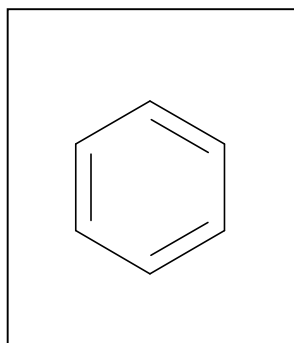
На первой стадии протекает последовательность реакций Дильса-Альдера (присоединение – фрагментация – присоединение), при этом структура продукта объясняется выгодностью эндо-присоединения, а также максимальным удалением ацетильных групп. Далее проводят вариацию реакции Бекмана (см. ниже),

гидролиз амида, и, наконец, исчерпывающее метилирование по Гофману с деградацией.

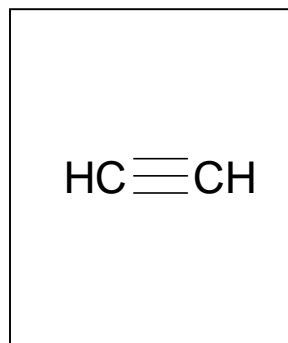
4. Тривиальное название X_3 (0,5 баллов):

Название X_3 – баррелен, от англ. *barrel* – бочонок

5. Структуры X_4 и X_5 (2 балла, по 1 баллу за структуру; если перепутаны – по 0,5 балла):



X_4

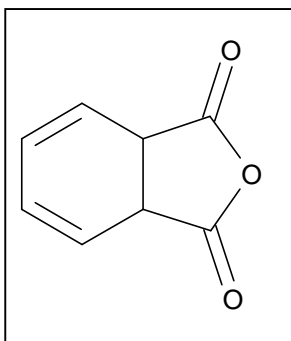


X_5

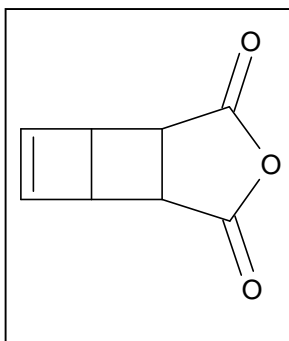
6. Объясните специфические условия для превращения D в F (1 балл):

Превращение D в F представляет собой по сути перегруппировку Бекмана. Осуществление ее классического варианта в данном случае невозможно из-за лабильности системы и склонности к карбокатионным перегруппировкам.

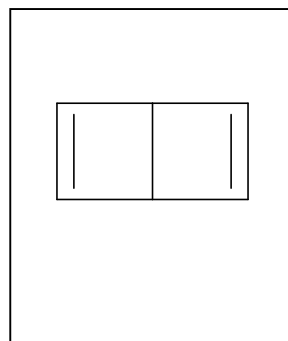
7. Структуры G, H и X_6 (3 балла):



H



I

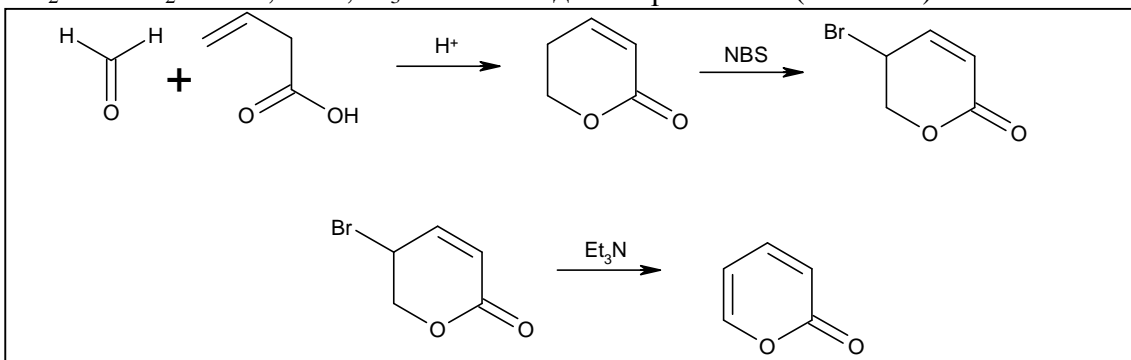


X_6

8. Тривиальное название X_6 (0,5 баллов):

X_6 – валентный изомер бензола, известный как бензол Дьюара

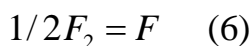
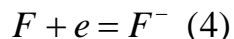
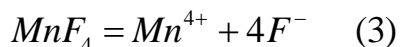
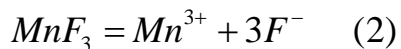
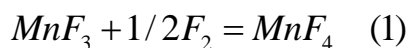
9. Способ получения α -пирона из формальдегида, винилуксусной кислоты $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{COOH}$, NBS, Et_3N и необходимых реагентов (5 баллов):



На первой стадии проходит реакция Принса (электрофильное присоединение формальдегида к двойной связи) с замыканием цикла. Затем проводят бромирование в аллильное положение с последующим дегидробромированием.

Решение

Выпишем все реакции:



Энтальпия реакции (1) при 0 К равна

$$\begin{aligned} \Delta H(1) &= \Delta H(2) - \Delta H(3) + \Delta H(4) + \Delta H(5) + \Delta H(6) = 690 - 906 - 334 + 450 + 73.9 = \\ &= -26.1 \text{ кдж/моль.} \end{aligned}$$

Синтез возможен при нуле Кельвина, где энтропию учитывать не нужно. Это – главное допущение.

(Энтальпии реакций (2) и (3) – это энергии кристаллической решетки с противоположным знаком. Предложенная в венгерской книге формула дает совершенно бредовые энергии решеток!)

Оценим давление фтора. Если считать, что рассчитанная энтальпия равна энергии Гиббса при 298 К, то константа равновесия равна 37590, а давление фтора – $7.07 \cdot 10^{-10}$ бар. Это оценка давления фтора снизу. Энтропия реакции (1) – величина отрицательная. Энергия Гиббса реакции будет значительно более положительна. Необходимое давление фтора будет больше.