

## ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

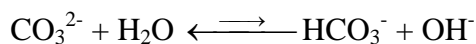
### Задача 9-1. (автор А.И. Жиров)

1.

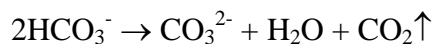


Мольная доля хлората 1/6 (0,167).

Карбонат-ион в водном растворе дает щелочную среду:



При пропускании хлора в холодный раствор карбоната калия накопление гидрокарбонат-иона привело бы практически нейтральному раствору гидрокарбоната. Для полноты использования поташа необходимо переводить гидрокарбонат-ион в карбонат. Это достигается нагреванием раствора до 50 – 60°C (при нагревании увеличивается степень гидролиза и уменьшается растворимость углекислого газа в воде):

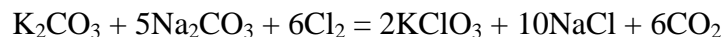


2. При взаимодействии хлора с раствором гидроксида калия образуется хлорат калия и хлорид калия:



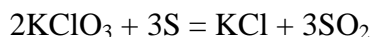
Пусть в смеси получилось 1 моль хлората (122,54 г) и 5 моль (372,75 г) хлорида калия. Для растворения этой смеси при 80°C потребуется воды (считаем по KCl): 58,49 г растворяются в 100 г воды, тогда для растворения 372,75 г KCl потребуется  $372,75 : 58,49 \times 100 = 400,8 \approx 401$  г (воды). Для растворения хлората калия при 80 °C аналогичный расчет дает только 328 г воды, значит, смесь может раствориться в 401 г воды при нагревании. При охлаждении до 0 °C из этого раствора кристаллизуется 106,7 г хлората калия и 260,2 г хлорида калия. Таким образом, однократной кристаллизацией эту смесь очистить нельзя.

3. Так как растворимость хлорида натрия мало зависит от температуры, то для синтеза надо брать смесь карбонатов в мольном соотношении  $\text{K}_2\text{CO}_3 : \text{Na}_2\text{CO}_3 = 1 : 5$ , чтобы образующиеся хлорид-ионы оставались в растворе при 0 °C с ионами натрия (растворимость хлорида натрия).



При 0 °C в 100 г воды растворяется 35,62 г хлорида натрия ( $\nu = 0,6094$  моль). Следовательно, для синтеза необходимо взять 0,3047 моль  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (32,3 г) и 0,0609 моль (8,41 г)  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , или 40,71 г смеси солей на 100 г воды (0,407 : 1). Выход хлората составит:  $123,45 \times 0,0609 \times 2 = 15,04$  (г) образуется в синтезе; 3,596 г останется в 100 г воды при 0 °C, выделится 11,4 г. Тогда выход составляет  $11,4 : 15,04 = 0,76$  (76%).

4. Серная кислота инициирует горение серы в смеси с хлоратом калия:



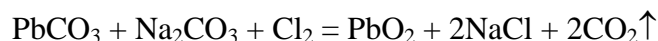
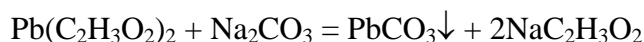
Стехиометрическое соотношение хлората к сере составляет 2,55 : 1. Технологический состав: 3 : 1 (хлорат берется в небольшом избытке).

5. В современных спичках в намазке на головке спички используют хлорат калия и сульфид сурьмы ( $\text{Sb}_2\text{S}_5$  с добавкой красителя и клея), на боковой поверхности спичечного коробка наносится красный фосфор (с небольшой добавкой молотого стекла и клея). Трение головки спички инициирует переход (механохимический) красного фосфора в белый, который начинает экзотермическую реакцию окисления сульфида сурьмы кислородом хлората калия:

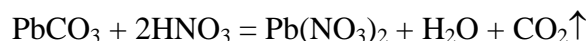


**Задача 9-2. (автор А.И. Жиров)**

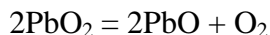
1. **Plumbum peroxidatum** –  $\text{PbO}_2$ .



Нагревание с азотной кислотой используется для удаления остатка карбоната свинца:



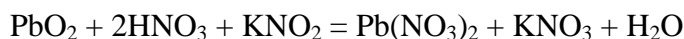
2.



3.



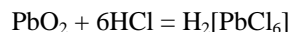
4.



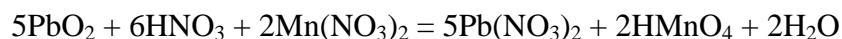
5.



Хотя первичная реакция взаимодействия оксида свинца (IV) с соляной кислотой – растворение, с образованием гексахлорплюбат (IV) аниона:



6.

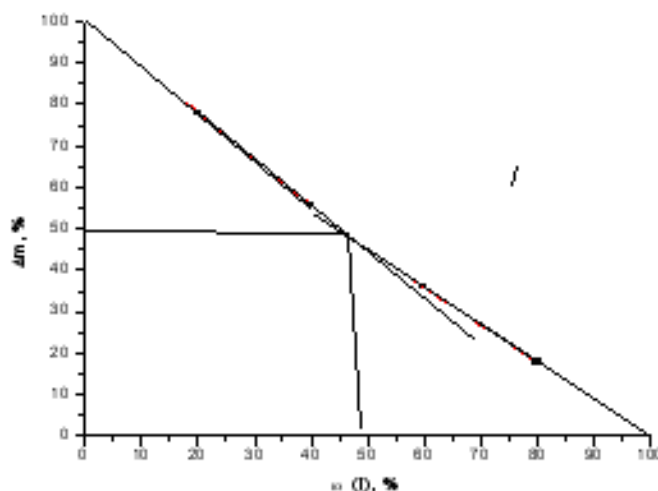


**Задача 9-3. (автор А.И. Жиров)**

1. Исходную таблицу можно расширить, введя туда содержание в смеси второго компонента, массу твердого остатка:

Содержание 1, %	20	40	60	80
Содержание 2, %	80	60	40	20
$\Delta m$ , %	77,82	55,65	35,92	17,96
М тв. остатка, %	22,18	44,35	64,08	82,04

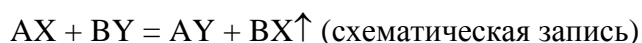
В графическом виде приведенные данные имеют вид двух пересекающихся прямых:



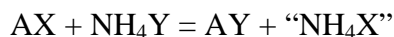
Уравнения прямых ( $\omega(1)$  - 20 – 40):  $y = 99,99 - 1,1085x$ ; при  $x = 0$ ,  $y = 100\%$ ;

(60 – 80):  $y = 89,84 - 0,8985x$ ; при  $x = 100$ ,  $y = 0$ .

Точка пересечения прямых -  $\omega(1)$  48,33%;  $\omega(2)$  51,67%;  $\Delta m = 46,41\%$ ; масса твердого остатка 53,50% - соответствует стехиометрическому составу реактивов:



Уравнения прямых показывают, что AX – термически стабильно в этом интервале температур, а BY и BX – полностью “улетает”. Такими термически нестойкими (BY) неорганическими соединениями могут быть соли аммония, распадающиеся на аммиак и летучую кислоту (HY). Уравнение реакции можно записать в следующем виде:



Соотношение молярных масс составляют:

$$\frac{A + Y}{A + X} = 1,109$$

$$\frac{18 + Y}{18 + X} = 1,1132$$

$$\frac{18 + X}{A + X} = 0,960$$

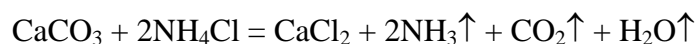
$$\frac{18 + Y}{A + Y} = 0,964$$

Откуда:  $A > 18$  – эквивалентная масса второго катиона превышает массу аммония (незначительно);  $Y > X$  – эквивалентная масса одного аниона превышает массу второго (также незначительно). Из второго равенства имеем:  $18 + Y = 20,04 + 1,113X$  или  $Y = 2,004 + 1,113X$ . Из третьего равенства можно получить соотношение:  $A = 18,75 + 0,0417X$ . Из однозарядных катионов по массе наиболее близок  $\text{Na}^+$ . В таком случае  $M(X) = 138$ , для  $\text{K}^+$  –  $M(X) = 486$ .

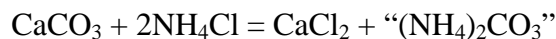
Для двухзарядных катионов  $A^{2+}$  наиболее близок по массе  $\text{Ca}^{2+}$  ( $M = 40 : 2 = 20$ ), тогда  $M(X) = 30$ ; если и анион двухзарядный это может соответствовать карбонат иону. А для второго аниона молярная масса составляет 35,5 (г/моль), что может соответствовать  $\text{Cl}^-$ .

Следовательно, в исходной смеси могли быть  $\text{CaCO}_3$  и  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

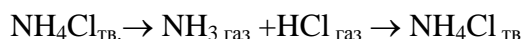
2. Уравнение реакции:



или (при конденсации продуктов):



При избытке хлорида аммония также происходит его возгонка:



3. Это был способ получения среднего карбоната аммония (выделяющиеся продукты взаимодействия при конденсации дают  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ). Для получения чистой соли необходим небольшой избыток карбоната кальция, поэтому из предложенных составов оптимален второй: максимальных выход и избыток карбоната кальция. Одна из возможных примесей – хлорид аммония (при его избытке в смеси), в меньшей степени загрязнение может быть обусловлено взаимодействием продуктов реакции: карбамат аммония и мочевины.

4. Средний карбонат аммония в химической практике может быть использован для получения карбонатов металлов (в том числе и комплексных карбонатов бериллия). В отличие от других растворимых средних карбонатов (карбонатов щелочных металлов) водные растворы карбоната аммония не обладают столь щелочной реакцией, поэтому могут быть использованы для осаждения средних карбонатов, не содержащих гидроксогрупп в своем составе. В пищевой промышленности карбонат аммония используется (наряду с кислым карбонатом) как разрыхлитель при выпечке, например, пряников.

#### Задача 9-4. (автор А.И. Жиров)

1. Вещество, которое определяется в растворе **1**, является одновременно окислителем (способно окислять иодид-ионы до иода), так и восстановителем (способно восстанавливать)

ливать перманганат-ион до бесцветного  $Mn^{2+}$ ). Определим количество электронов в этих процессах.

Окисление:  $\nu(e) = 14,8 \times 10^{-3} \times 0,2 \times 205 : 10 = 60,7 \times 10^{-3}$  (моль)

Восстановление:  $\nu(e) = 8,9 \times 10^{-3} \times 0,02 \times 5 \times 205 : 3 = 60,8 \times 10^{-3}$  (моль).

Данное вещество в кислых растворах является одновременно окислителем и восстановителем, причем числа электронов в каждом процессе равны между собой.

1 : 1 – примеров таких соединений нет.

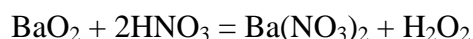
2 : 2 – пероксид водорода.

3 : 3 – нет

4 : 4 – нет и т.д.

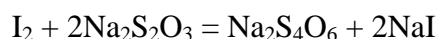
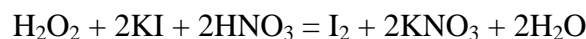
Если в растворе **1** находится пероксид водорода, то исходное твердое вещество – пероксид металла  $MO_2$  ( $\nu = 3,04 \cdot 10^{-2}$  моль). Тогда  $A(MO_2) = 5 : 3,04 \cdot 10^{-2} = 164,4$ ;  $A(M) = 132,4$ , что достаточно близко к атомной массе бария. Тогда исходное вещество  $BaO_2$ .

2. Реакция с азотнокислым раствором:

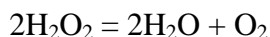


Количество  $BaO_2$  равно  $5 : 169,33 = 0,0295$  (моль). Количество теплоты, выделившейся в процессе реакции, составило  $1,26 \times 205 \times 4,18 = 1080$  (Дж). Тогда тепловой эффект реакции будет равен  $1080 : 0,0295 = 36\,600$  (Дж) или 36,6 (кДж).

3. Уравнения анализа:



4. Уравнение реакции **2**:



Количество теплоты, выделившейся в этом процессе, составляет  $5,15 \times 50 \times 4,18 = 1076$  (Дж).

Тепловой эффект реакции  $1076 \times 205 : 50 \times 2 : 0,0295 = 299\,000$  (Дж) или 299 кДж.

5. Пусть  $x$  г  $H_2O_2$  находится в 100 г раствора,  $(100 - x)$  г в растворе было воды. После разложения остается  $100 - x + 18x/34 = (100 - 0,4106x)$  г воды. Для ее нагрева  $(20 - 100^\circ C)$  и испарения потребуется  $(100 - 0,4106x)(4,18 \times 80 + 2445) = (100 - 0,410x) \times 2779,4$  (Дж).

$$(100 - 0,4106x) \times 2779,4 = 4397x$$

$$x = 50,19$$

При содержании  $H_2O_2$  больше 50%.

**Задача 9-5. (автор А.И. Жиров)**

1.  $\text{Cr}(\text{CO})_n$ . Электронная конфигурация Cr –  $[\text{Ar}]3d^54s^1$ , число валентных электронов равно  $5 + 1 = 6$ . Тогда,  $6 + 2n = 18$ ;  $n = 6$ .  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ , октаэдр.

$\text{Fe}(\text{CO})_n$ . Электронная конфигурация Fe –  $[\text{Ar}]3d^64s^2$ , число валентных электронов равно  $6 + 2 = 8$ . Тогда,  $8 + 2n = 18$ ;  $n = 5$ .  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , тригональная бипирамида.

$\text{Ni}(\text{CO})_n$ . Электронная конфигурация Ni –  $[\text{Ar}]3d^84s^2$ , число валентных электронов равно  $8 + 2 = 10$ . Тогда,  $10 + 2n = 18$ ;  $n = 4$ .  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , тетраэдр.

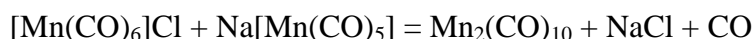
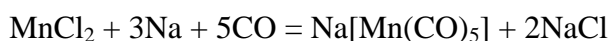
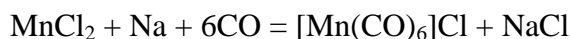
2.  $\text{Mn}(\text{CO})_n$ . Электронная конфигурация марганца –  $[\text{Ar}]3d^54s^2$ , число валентных электронов  $5 + 2 = 7$  (нечетное), состав карбонила  $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$  (и ординарная связь Mn-Mn). Строение: две квадратные пирамиды  $\text{Mn}(\text{CO})_5$ , соединенные связью Mn-Mn.

3.  $\text{Ti}(\text{CO})_n$ . Электронная конфигурация Ti –  $[\text{Ar}]3d^24s^2$ , число валентных электронов равно  $2 + 2 = 4$ . Тогда,  $4 + 2n = 18$ .  $n = 7$ .  $\text{Ti}(\text{CO})_7$ , пентагональная бипирамида.

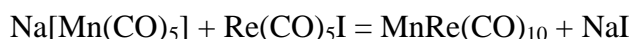
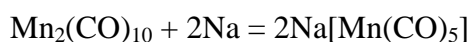
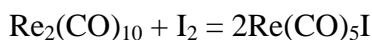
$\text{Cu}(\text{CO})_n$ . Электронная конфигурация Cu –  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^1$ , число валентных электронов равно  $10 + 1 = 11$ . Тогда, состав высшего карбонила меди  $\text{Cu}_2(\text{CO})_6$ , строение – тригональная пирамида (или антипирамида).

4. Электронное строение ванадия –  $[\text{Ar}]3d^34s^2$ .  $5 + 2 \times 6 = 17$ . В этом случае правило Сиджвика не выполняется.

5. Катионная форма ( $\text{Mn}^{+1}$ - изоэлектронная хрому) –  $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^{+1}$ , анионная форма ( $\text{Mn}^{-1}$  – изоэлектронная железу) –  $[\text{Mn}(\text{CO})_5]^{-1}$  или  $[\text{Mn}(\text{CO})_5\text{L}]^{-1}$ , где L – нейтральный донорный лиганд (растворитель).



6. Использование на стадии сопропорционирование производных карбониллов разных металлов:



### Задача 9-6. (автор С.А. Серяков)

1. В большинстве случаев проявление p-элементом HCO означает, что он несет на себе неспаренный электрон (кроме соединений со связью между атомами одного элемента).

Частицы с неспаренными электронами проявляют высокую активность, поскольку энергия одного электрона, спин которого не скомпенсирован, всегда выше половины энергии электронной пары, находящейся на той же орбитали (на  $E \geq -1/2A_{\text{рекомбинации радикалов}}$ ).

Кинетическая неустойчивость обусловлена также низкими активационными барьерами для «похожего» на переходное состояние реакции с его участием радикала.

2. Поскольку количества галогенов, входящих в состав **I-III**, одинаково, то можно использовать для сравнения с экспериментальным значением величину  $f$

$f = [m_I - m_{II}] / [m_{II} - m_{III}] = [A_r(\text{Hal}_I) - A_r(\text{Hal}_{II})] / [A_r(\text{Hal}_{II}) - A_r(\text{Hal}_{III})]$ , рассчитанную для 4 возможных сочетаний галогенов:

Hal <sub>I</sub> , Hal <sub>II</sub> , Hal <sub>III</sub> :	F, Cl, Br	F, Cl, I	F, Br, I	Cl, Br, I	По условию
$f(\text{Hal}_I, \text{Hal}_{II}, \text{Hal}_{III})$ :	2.70	5.55	0.77	1.06	1.06

Значит, галогениды – хлорид, бромид и иодид.

3. Рассчитаем  $M(\text{X}) = n \cdot m(\text{X}) \cdot [M(\text{Br}) - M(\text{Cl})] / [m_{II} - m_{III}] \approx 58 \cdot n$  г / моль.

M(n)	58	116	174	232	290
X(подгруппа)	Fe-Ni (d)	In(p)	Yb, Lu(f)	Th(f)	?(p)

Химические свойства изотопов элемента с  $M_r = 290$  не описаны, значит **X** = In, **I** = InI<sub>2</sub>, **II** = InBr<sub>2</sub>, **III** = InCl<sub>2</sub>, черный осадок – вероятно In, тогда **IV** = InI<sub>3</sub>, **V** = InBr<sub>3</sub>, **VI** = InCl<sub>3</sub>.

Принцип запрета Паули: *В атоме не может быть двух электронов, характеризующихся одинаковым набором всех 4 квантовых чисел: n (главного), l (орбитального), m<sub>l</sub> (магнитного) и m<sub>s</sub> (спинового)*. (Большой энциклопедический словарь по химии (1983), с. 424)

*В одном состоянии не может находиться более одной частицы с полуцелым спином (фермиона)*. (Большой энциклопедический словарь по физике (1983), с. 523)

4. Галогениды InHal<sub>2</sub> построены так: In<sup>+</sup>[In<sup>3+</sup>Hal<sub>4</sub>] (как и TlHal<sub>2</sub>). Отсутствие неспаренных электронов благодаря устойчивой конфигурации 5s<sup>2</sup>5p<sup>0</sup> иона In<sup>+</sup> способствует стабилизации формально HCO. При внесении InHal<sub>2</sub> в H<sub>2</sub>O вначале выпадает осадок InHal, который постепенно переходит в In и InHal<sub>3</sub>; этот процесс движет увеличение энтропии системы.

5. а) Примеры – азот(+2) в NO, Ga(+2) в GaS.

б) Кислород(-1) в соли Фреми - •ON(SO<sub>3</sub>K)<sub>2</sub>, и многие органические ион-радикалы.

## ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

### Задача 10-1 (автор О.К.Лебедева)

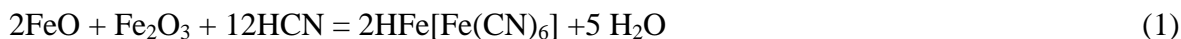
1. Объем, занимаемый 100 г угля, составляет  $100 \cdot 2,5 = 250 \text{ мл} (\text{см}^3) = 250 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3$ ,  
число ячеек (пор), которые могут разместиться в этом объеме ( $1 \mu = 10^{-6} \text{ м}$ )

$$n = V_{\text{угля}} / V_{\text{поры}} = (250 \cdot 10^{-6}) / 10^{-18} = 250 \cdot 10^{12}$$

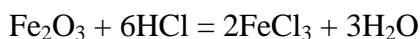
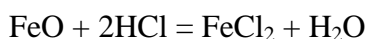
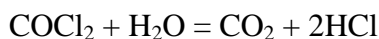
$$S_{\text{поры}} = 6 \cdot 1 \mu^2 = 6 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$$

$$S_{\text{угля}} = S_{\text{поры}} \cdot n = 6 \cdot 10^{-12} \cdot 250 \cdot 10^{12} = 1500 \text{ м}^2$$

2. При пропускании циановодорода через противогаз, пропитанный окисью и закисью X, получается вещество цвета лазури. Это наводит на мысль, что X – **железо**, имеющее как закись (FeO), так и окись (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а получающееся в результате реакции 1 вещество – **берлинская лазурь**

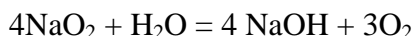
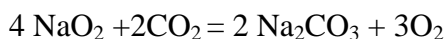


При гидролизе хлора и фосгена образуется **Y- хлороводород**

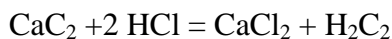
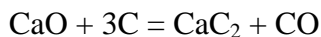
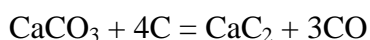


В изолирующем противогазе могут использоваться различные твердые пероксиды или озониды, надпероксиды (натрия, бария и др.),

Например,



3. Речь идет о получении **бензола (Z)** из **ацетилен (W)**, используя в качестве промежуточного продукта **ацетиленид (карбид) кальция (Q)**



Последнюю реакцию проводят над активированным углем. Согласно Н.Д.Зелинскому:

*«Ведя конденсацию ацетилен в контакте с древесным активированным углем, мы обращаем внимание на следующие преимущества нашего метода:*

*а. Реакцию можно вести при высокой температуре (600-650оС) наиболее благоприятной для процесса уплотнения ацетилена*

*б. Благодаря присутствию угля конденсация протекает спокойно, без вспышек, и нет надобности разбавлять его каким-либо индифферентным газом*

*г. Отложение углистой массы на контактном материале самое незначительное*

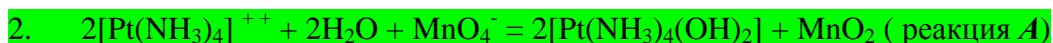
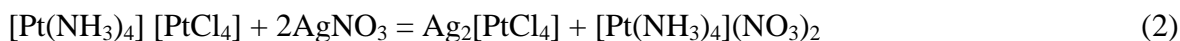
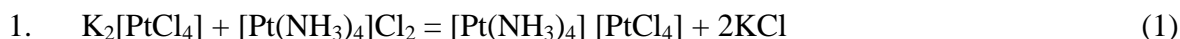


д. Уплотнение ацетилена в твердый углеводород – купрен не наблюдается

е. Гидрогенизация образующихся ароматических углеводородов почти не имеет места, на что указывают анализы среднего и антаценового масел

ж. Среди продуктов конденсации доминирующее положение занимает бензол.

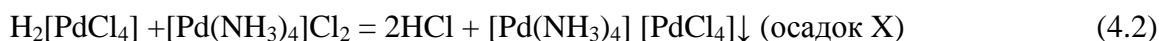
**Задача 10-2(автор О.К.Лебедева)**



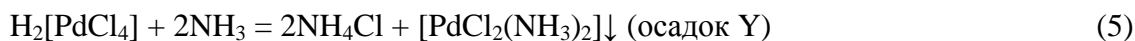
Ион  $[Pt(NH_3)_4]^{++}$  окисляется легче, чем ион  $[Pt(CN)_4]^-$

3. По данным потенциометрического титрования соль Y дает 1 скачок потенциала (это соответствует мономеру), а соль X дает 2 скачка потенциала (это соответствует димеру), тогда

при добавлении аммиака дозировано



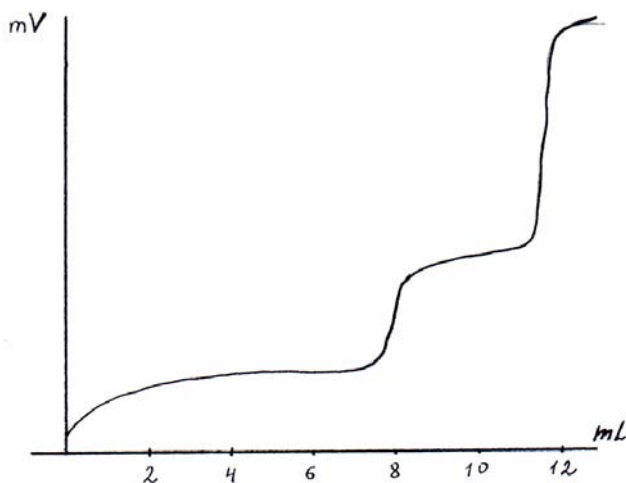
При добавлении избытка аммиака сразу



Осадок X – соль Воклена, тетрахлоропалладат(II) тетраамминпалладия (II)

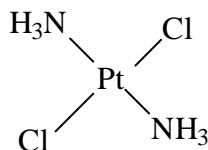
Осадок Y –дихлородиаминопалладий (II)

4. Поскольку количество комплексных ионов  $[Pt(NH_3)_3Cl]^+$  и  $[PtCl_4]^-$  отличаются в два раза , то график будет иметь примерно следующий вид

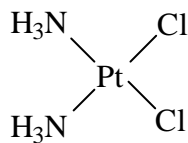


$$V_1:V_2 = 2:1$$

5. Соль Пейроне –  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  представляет квадрат



транс-изомер



цис-изомер

### Задача 10-3 (автор Н.М.Ишмаев)

Анализируя цепочку, можно заключить, что вещество А азидоводородная кислота ( $\text{HN}_3$ ), вещество Е - соль этой кислоты. Константа диссоциации и рН раствора указывают на то, что в растворе протекает гидролиз, причем только по аниону (т.к. в условии указано, что вещество D – сильное органическое основание). Уравнение гидролиза



Константа этого равновесия – константа гидролиза- может быть вычислена из соотношения

$$K = \frac{K_w}{K_a} = \frac{[\text{HN}_3][\text{OH}^-]}{[\text{N}_3^-]} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,77}} = 5,25 \times 10^{-10}$$

Так как  $K \ll 1$ , то будем считать, что  $[\text{N}_3^-]$  равна начальной концентрации аниона в растворе

$$K = \frac{[\text{OH}^-]^2}{C_o(\text{N}_3^-)}$$

Отсюда

$$C_o(\text{N}_3^-) = \frac{[\text{OH}^-]^2}{K} = \frac{(10^{14-8,6})^2}{5,25 \cdot 10^{-10}} = 0,03$$

Если предположить, что  $\text{HN}_3$  реагирует с веществом D в отношении 1:1, то концентрация соли Е равна  $C_E = C_o(\text{N}_3^-) = 0,03$  моль/л. Так как полученная величина на несколько порядков превышает K, то допущение, что  $[\text{N}_3^-] = C_o(\text{N}_3^-)$ , правомерно. Тогда в 210 г раствора содержится:

$$n_E = C_E \times V = C_E \times \frac{m}{d} = \frac{0,03 \times 210}{1000 \times 1,05} = 0,006 \text{ моль соли Е и ее молярная масса}$$

$$M(\text{E}) = 0,612 / 0,006 = 102 \text{ г/моль.}$$

Если предположить, что  $\text{HN}_3$  реагирует с веществом D в отношении 2:1, то

$$M(\text{E}) = 204 \text{ г/моль, что противоречит условию задачи.}$$

Из схемы реакции получения вещества D можно заключить, что в его состав могут входить только атомы C, N, H. Тогда смесь газов, получившаяся при сгорании E, состоит из азота и углекислого газа.

$$M_{cp} = \frac{xM_{CO_2} + yM_{N_2}}{x + y} = 32$$

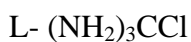
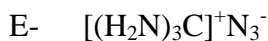
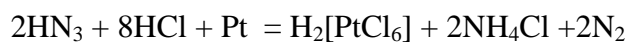
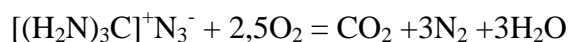
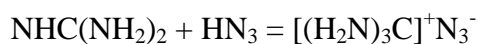
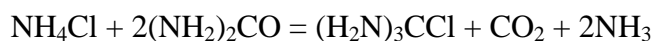
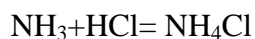
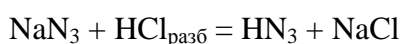
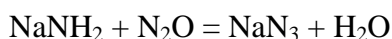
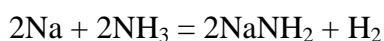
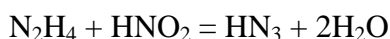
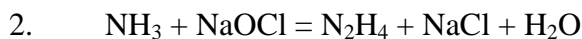
Где x и y – количества CO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub> соответственно. Решая уравнение, получим 3x=y. Т.к. в молекуле азота 2 атома, то x:y=1:6. Это соотношение атомов углерода и азота в соли E.

Молярную массу соли E можно выразить уравнением

$$M(C) \cdot n(C) + M(N) \cdot n(N) + M(H) \cdot n(H) \cdot k = 102$$

Для k=1 имеем

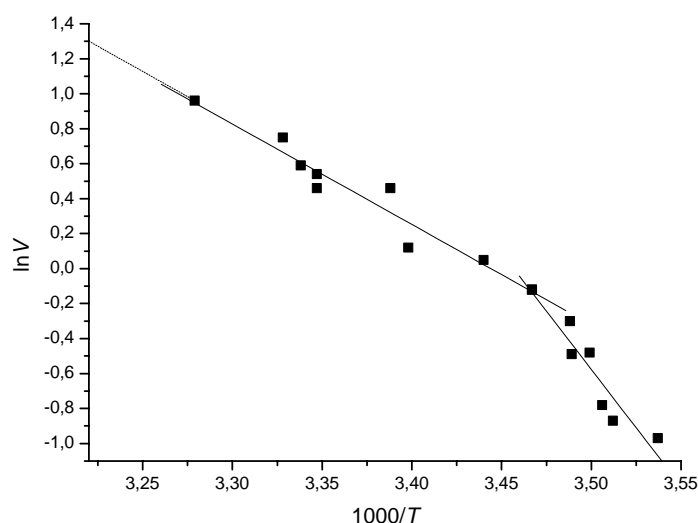
12+6\*14+n(H)=102, откуда n(H) = 6, единственно возможный вариант. Следовательно брутто-формула E – CN<sub>6</sub>H<sub>6</sub>. Так как в состав соли входит один анион N<sub>3</sub><sup>-</sup>, то формула соли [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>+</sup>N<sub>3</sub><sup>-</sup> азид гуанидиния.



### Задача 10-4 (автор И.А.Леенсон)

1. Муравьи – пойкилотермные (т.е. холоднокровные) существа, поэтому скорость биохимических реакций в них зависит от температуры окружающей среды, которая равна температуре тела муравья.

2. Из уравнения Аррениуса следует, что должна наблюдаться линейная зависимость  $\ln v$  от  $1/T$  с наклоном  $\operatorname{tg} \alpha = E_a/R$ . Сначала определимся с точностью данных и числом значащих цифр, требуемых для расчетов. Из значительного разброса в скорости муравьев даже при двух практически одинаковых температурах (25,6 и 25,5°C) и немонотонного изменения скорости при понижении температуры (данные для 25,5 и 22,0°C, 13,4 и 12,6°C) следует, что при построении графика для значений  $\ln v$  вполне достаточно двух значащих цифр. Температура же измеряется с высокой точностью, поэтому величину  $1/T$  (на графике намного удобнее откладывать  $1000/T$ ) будем рассчитывать с точностью до 4 значащих цифр. Например, для  $t = 31,8^\circ\text{C}$   $1000/T = 3,279$ . Как показывает график, точки с учетом разброса данных ложатся на две прямые. Эти прямые пересекаются при  $1000/T \approx 3,46$ , откуда  $T_{\text{измен.}} \approx 289 \text{ K} \approx 15,8^\circ\text{C}$ .



3. При более высоких температурах (левая часть графика) наклон менее крутой и равен примерно 6250 К ( $E_a = 6250 \cdot 8,31 = 52000 \text{ Дж/моль} = 52 \text{ кДж/моль}$ ), тогда как при низких температурах (правая часть графика) наклон вдвое круче: 12500 К ( $E_a = 104 \text{ кДж/моль}$ ). Поскольку прямые по точкам с большим разбросом проводим "на глаз", без компьютерной обработки, полученные значения  $E_a$  и  $T_{\text{измен.}}$  могут немного различаться.

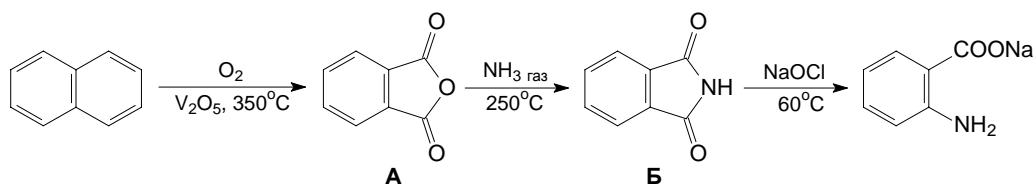
4. Экстраполируем график в область более высоких температур. При  $v = 3,5$  см/с  $\ln v \approx 1,25$ , чему соответствует  $1000/T \approx 3,328$ ,  $T \approx 304,8$  К  $\approx 36,6^\circ\text{C}$ . Именно с такой скоростью должны бежать аргентинские муравьи по телу человека с нормальной температурой.

5. Денатурация белка (обратимая или нет) никак не может происходить при таких низких температурах ( $15,8^\circ\text{C}$ ), следовательно, механизм 1 отпадает. Механизм 3 (ускорение гидролиза) – химическая реакция, которая плавно ускоряется с повышением температуры, так что резкой смены механизма (излом на графике) в этом случае быть не должно. Остается механизм 2, который, как и механизм 1, связан с фазовым переходом, который вполне может происходить при  $15,8^\circ\text{C}$  (как, например, в жидких кристаллах).

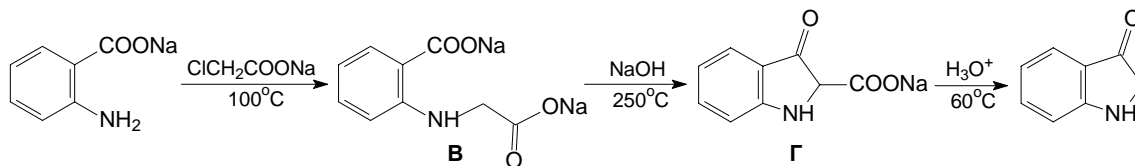
Аргентинские ученые тоже считали, что при понижении температуры ниже  $16^\circ\text{C}$  происходит фазовый переход, но другой, а именно: затвердевание феромонов – биологически активных веществ, по которым муравьи находят дорогу. Твердые феромоны испаряются медленнее, что и сказывается на результатах "забега". Однако это предположение в 2003 году было раскритиковано Т.П.Силверстейном, сотрудником химического факультета университета в г. Сейлеме (штат Орегон, США). Муравьи выделяют смесь феромонов, которая не имеет определенной температуры застывания. Кроме того, затвердевшие феромоны вряд ли могут выделяться муравьями. Он предложил более вероятный механизм. В соответствии с ним, сокращение мышц муравьев – сложный биофизический и биохимический процесс, состоящий из многих стадий. В таких случаях определяемая экспериментально энергия активации относится к самой медленной, так называемой лимитирующей стадии. Изменение энергии активации всего процесса означает изменение именно в этой стадии. В данном случае лимитирующей стадией может быть сокращение мышц муравья. В этом процессе важную роль играют "энергетические станции" клеток – митохондрии, причем известно, что в них происходит фазовый переход как раз при  $15 - 18^\circ\text{C}$ . Ниже этой температуры резко замедляются некоторые процессы в митохондриальных мембранах, в том числе синтез АТФ.

#### **Задача 10-5 (автор М.А.Ильин)**

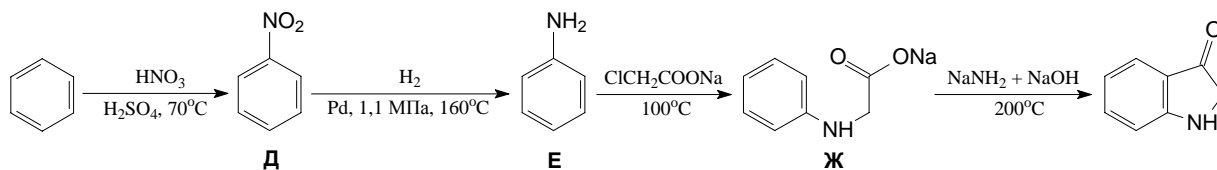
1. При окислении нафталина кислородом в присутствии оксида ванадия (V) образуется фталевый ангидрид (А), при нагревании которого с аммиаком получается фталимид (Б). При расщеплении фталимида по Гофману (реакция с  $\text{NaOCl}$ ) образуется соль антраниловой кислоты:



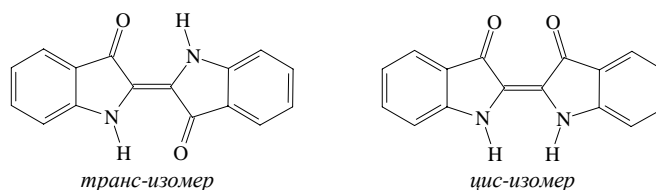
Конденсация этой соли с монохлорацетатом натрия приводит к образованию соединения **В**, которое затем подвергают щелочной плавке. При этом происходит замыкание цикла, и с близким к количественному выходом образуется соль индоксильной кислоты (**Г**), которая (теряя молекулу  $\text{CO}_2$ ) превращается в индоксил:



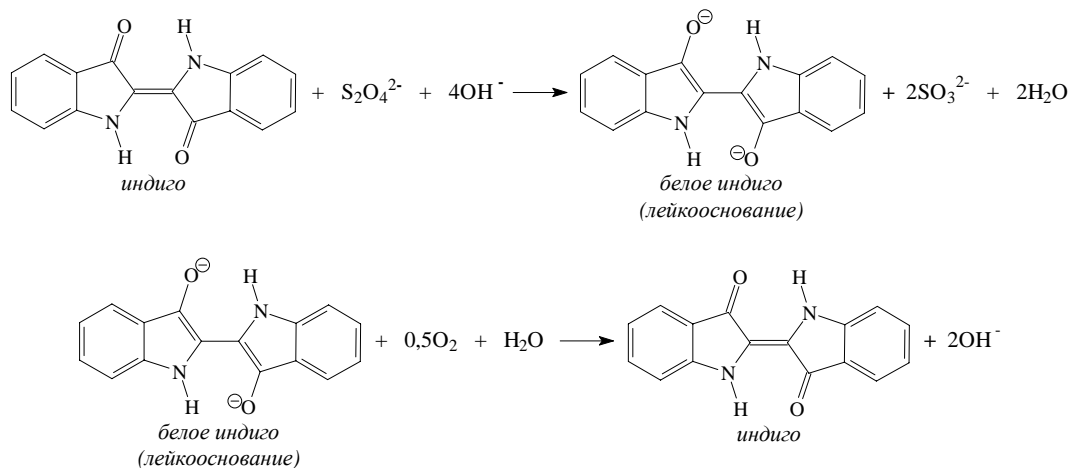
Нитрование бензола (вторая схема синтеза индоксила) приводит к образованию нитробензола (**Д**), который при восстановлении водородом превращается в анилин (**Е**). При конденсации анилина с монохлорацетатом натрия образуется натриевая соль фениламиноуксусной кислоты (**Ж**). В результате сплавления этой соли с амидом натрия в присутствии щелочи при  $200^{\circ}\text{C}$  происходит ее циклизация и образуется индоксил:



2. Рентгеноструктурное исследование показало, что индиго имеет *транс*-конфигурацию при двойной связи между индоксильными фрагментами. Теоретически возможно существование и *цис*-изомера. Его структурная формула такова:



3. Поскольку индиго – нерастворимый в воде краситель, то для получения равномерно окрашенных тканей вначале приходится получать его растворимую форму (лейкооснование или белое индиго). В основе процессов кубового крашения лежат следующие превращения:

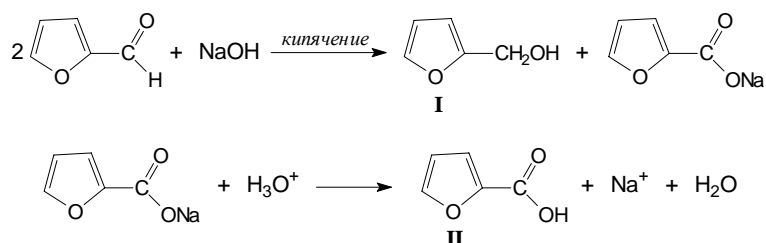


*Литература:* П.Каррер "Курс органической химии", М.: "Госхимиздат", 1960 г.

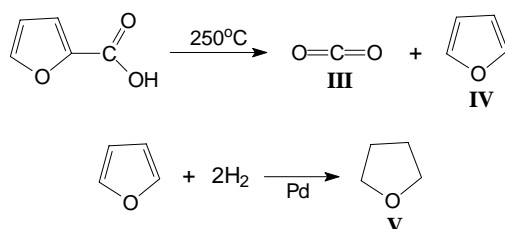
Химическая энциклопедия под ред. Н.С.Зефирова, т. 1-5, М.: "БРЭ", 1998 г.

### Задача 10-6 (автор М.А.Ильин)

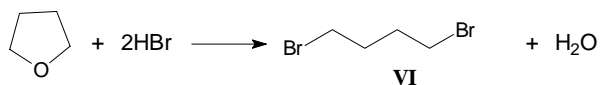
Ароматические альдегиды при перемешивании с водным раствором щелочи (реакция Канницзаро) диспропорционируют на спирт и соль карбоновой кислоты с сохранением числа атомов углерода в молекулах. После подкисления соль превращается в соответствующую кислоту. Т.е., при взаимодействии фурфурола с раствором гидроксида натрия с последующим подкислением реакционной смеси образуется фурфуриловый спирт (**I**) и пироглизиновая ( $\alpha$ -фуранкарбоновая) кислота (**II**):



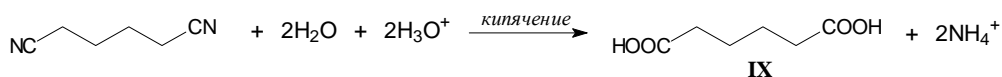
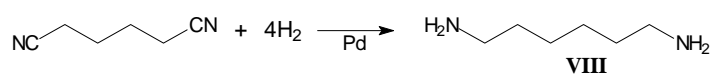
При нагревании пироглизиновой кислоты до 200-250°C происходит ее декарбоксилирование (отщепление углекислого газа (соединение **III**), вызывающего помутнение баритовой воды:  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$ ) и образуется фуран (**IV**), который при гидрировании превращается в тетрагидрофуран (**V**) – широко используемый растворитель:



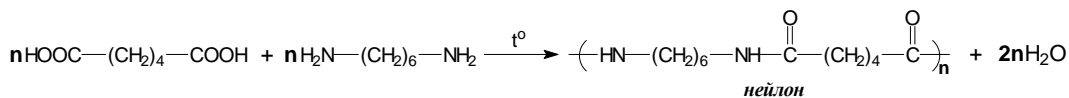
Тетрагидрофуран довольно легко реагирует с избытком бромистоводородной кислоты, при этом происходит гидролитическое расщепление цикла с последующим нуклеофильным замещением гидроксильной группы и образованием 1,4-дибромбутана (**VI**):



Нуклеофильное замещение в 1,4-дибромбутане (KCN, ДМФА) приводит к образованию динитрила адипиновой кислоты (**VII**), при восстановлении которого водородом на палладиевом катализаторе образуется гексаметилендиамин (соединение **VIII**), а при кислотном гидролизе – адипиновая кислота (**IX**):



При совместной поликонденсации гексаметилендиамина и адипиновой кислоты образуется нейлон:





**Одиннадцатый класс**

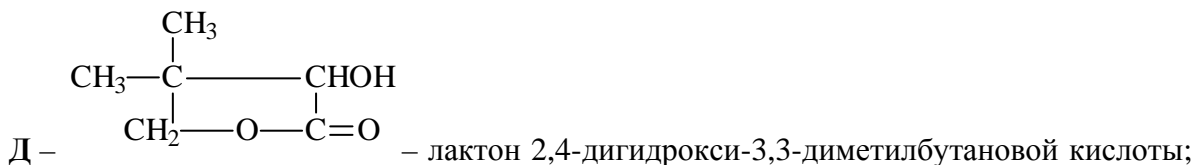
**Задача 11-1 (автор В.В.Космынин)**

1.  $v_C : v_H : v_O = (6/12) : (1/1) : (2/16) = 0,5 : 1 : 0,125 = 4 : 8 : 1$ . Отсюда следует, что молекулярная формула соединения **A** –  $(C_4H_8O)_n$ . Для молекулярной формулы  $C_4H_8O$  (при  $n = 1$ ) можно предложить лишь единственное соединение, в спектре ПМР которого имеется три сигнала – дублеты от метильных и альдегидного протонов и сложный мультиплет – от метинового протона. Это 2-метилпропаналь (или изомасляный альдегид):  $(CH_3)_2CH-CHO$ . При других значениях  $n$  структур, удовлетворяющих спектру ПМР, не имеется.

2. **B** –  $HOCH_2-C(CH_3)_2-CHO$  – 3-гидрокси-2,2-диметилпропаналь;

**B** –  $HOCH_2-C(CH_3)_2-CHON-CN$  – 2,2-диметил-1-циано-пропан-1,3-диол

**Г** –  $HOCH_2-C(CH_3)_2-CHON-COOH$  – 2,4-дигидрокси-3,3-диметилбутановая кислота;



образование продукта межмолекулярного взаимодействия – например, димеризации – маловероятно (энтропийный фактор);

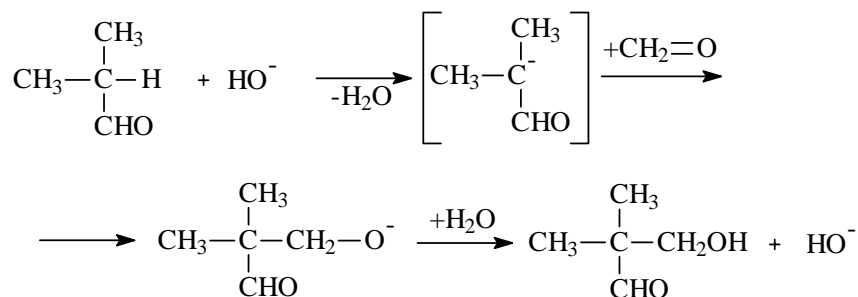
**E** –  $CH_2=CH-COOH$  – пропеновая или акриловая кислота;

**Ж** –  $NH_2-CH_2-CH_2-COOH$  – 3-аминопропановая кислота;

**З** –  $HOCH_2-C(CH_3)_2-CHON-CO-NH-CH_2-CH_2-COOH$  – 2-карбок시에тиламид 2,4-дигидрокси-3,3-диметилбутановой кислоты (или пантотеновая кислота).

3. Тип реакции – альдольная конденсация, которая протекает в присутствии основных или кислотных катализаторов. Карбонат калия играет роль генератора основного катализатора – гидроксид-аниона. Гидроксид-анион может получиться при гидролизе карбоната калия. Поэтому необходимым условием выполнения реакции является присутствие в реакционной смеси воды, хотя бы в небольших количествах.

Механизм реакции:



4. Максимальная физиологическая активность синтезированного соединения 3 не может быть выше 50% по сравнению с таковой для природной пантотеновой кислоты. Это связано с тем, что в соединении 3 имеется асимметрический атом углерода (это атом углерода, у которого четыре различных заместителя) и синтезированный препарат представляет собой рацемическую смесь L- и D-энантиомеров. Природная пантотеновая кислота имеет D-конфигурацию. Асимметрический атом углерода появляется на стадии превращения соединения Б в соединение В.

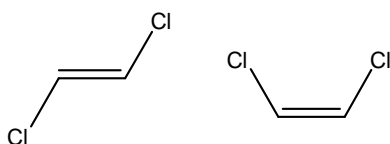
5. «Витамин В<sub>3</sub> был обнаружен в **дрожжах** и назван **пантотеновой** (т.е. «вездесущей») кислотой; его часто называют также «универсальным **витамином**»».

### Задача 11-2 (автор Д.А.Малышев)

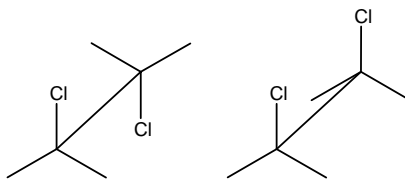
1. Конфигурация и конформация характеризуют относительное пространственное расположение атомов или групп атомов в молекуле химического соединения. При этом различные конфигурации молекулы не переходят друг в друга при нормальных условиях, могут иметь различные химические и физические свойства и др. Например Z- и E-конфигурации алкенов.

Конформации молекулы возникают в результате вращения групп атомов вокруг одинарных связей, характеризуются определенным пространственным расположением атомов и легко превращаются друг в друга при обычных условиях.

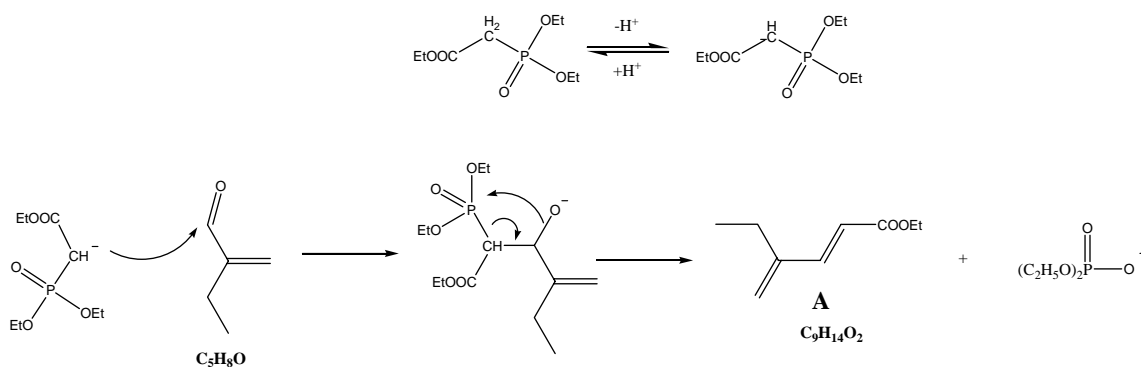
Одним из простых примеров, которые иллюстрируют различие конформации и конфигурации, являются 1,2-дихлорэтилен и 1,2 дихлорэтан. Конфигурация первого соединения может быть как *цис*- (Z-), так и *транс*- (E-), причем эти изомеры не переходят друг в друга при обычных условиях.



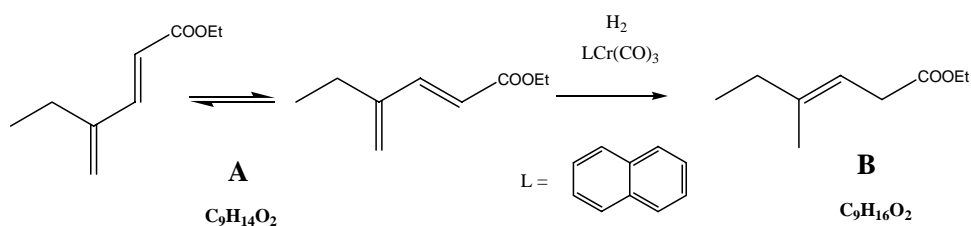
Второе соединение может существовать в различных конформациях при комнатной температуре, две из которых показаны на рисунке (заторможенная (анти) и заслоненная (син) соответственно).



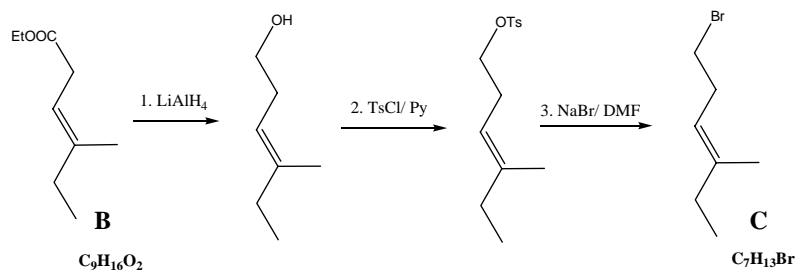
2. Первая стадия – классическая реакция Хорнера-Эммонса. Карбанионный центр, образующийся в присутствии основания, реагирует с карбонильной группой с последующим отщеплением диэтифосфат-аниона. Образующееся вещество **A** имеет, как указано на схеме, *E*-конфигурацию:



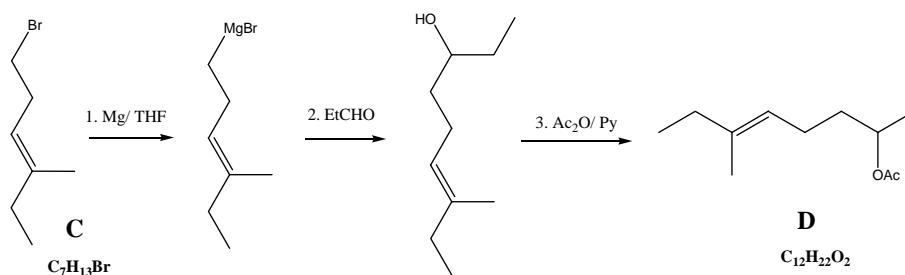
Вторая стадия – гидрирование диена – протекает по описанной в условии задачи схеме. При этом цисоидная конформация приводит к *E*-изомеру вещества **B**:



Далее следует восстановление сложноэфирной группы алюмогидридом лития до соответствующего спирта, обработка тозилхлоридом переводит -ОН в хорошо уходящую – OTs группу, после чего проходит нуклеофильное замещение с образованием бромида **C**:



Получение реактива Гриньяра, его взаимодействие с пропаналем с образованием спирта и последующим ацилированием приводит к феромону **D**:



3. После восстановления сложноэфирной группы в соединении **B** образующийся спирт необходимо перевести в соответствующий бромид. Однако провести замещение напрямую не удастся, поскольку, как известно, OH-группа является «плохой» уходящей группой. Поэтому сначала переводят гидроксил в хорошо уходящую тозилльную группу (*n*-толуолсульфокислота – сильная кислота), после чего замещение бромид-анионом проходит без осложнений.

4. Очевидно, что на первой стадии для отрыва протона необходимо использовать основание, поэтому ни одна из кислот не подходит ( $\text{AlCl}_3$  (кислота Льюиса),  $\text{HCl}$ ,  $\text{CF}_3\text{COOH}$ ). Поскольку реагент является сильной СН-кислотой, то из предложенных веществ лучше всего подходит слабое основание  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , так как его силы вполне достаточно для инициирования процесса.  $\text{NaN}$  нельзя использовать, так как он реагирует с водой, а использование сильного основания  $\text{KOH}$  может привести к протеканию побочных процессов.

Литература: Bioorg. Med. Chem., 1996, 4, 389.

### Задача 11-3 (автор А.М.Мажуга)

Из описания кристаллической структуры вещества **A** можно сделать вывод, что на каждый анион ( $\text{Y}^-$ ) в кристалле приходится один катион ( $\text{X}^+$ ), т.е. состав вещества:  $\text{XY}$ .

Поскольку **A** неограниченно смешивается с водой, образуя сильноокислые среды, логично предположить, что взаимодействия **B** с **C** и последующее взаимодействие **A** с  $\text{NH}_3$  представляют собой кислотно-основные равновесия.

Т.к. соль **E** изоструктурна **A**, то в их кристаллических решётках катионы ( $\text{X}^+$  в **A** и  $\text{NH}_4^+$  в **E**) занимают одни и те же позиции. Более того,  $\text{X}^+$  и  $\text{NH}_4^+$ , вероятно, занимают примерно равный объём (иначе сингония могла бы измениться) и в состав  $\text{X}^+$  входит по крайней мере три атома водорода ( $\text{ЭН}_{n+1}^+$ ) (т.к. образуются три водородные связи). Учитывая заряд иона аммония и полученное ранее соотношение  $\text{X}:\text{Y} = 1:1$ , можно заключить, что кислота **B** одноосновная, а **C** имеет состав  $\text{ЭН}_n$ , где  $n = 2, 3$  (так как неизвестны ионы со-

става ЭН<sub>5</sub><sup>+</sup>). Указанным условиям удовлетворяет вода. Действительно, ион гидроксония Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup> не только изoeлектронен NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и обладает сходными размерами, но и легко образует водородные связи.

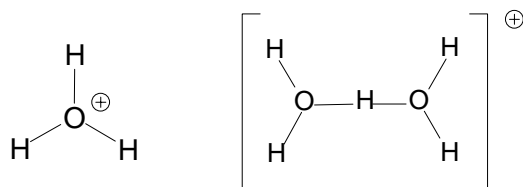
При добавлении ещё одного эквивалента воды к **A** ион Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup> переходит в Н<sub>5</sub>О<sub>2</sub><sup>+</sup>.

Роль тетраэдрического однозарядного аниона в **A** и **D** могут выполнять SO<sub>3</sub>F<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> и ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, однако лишь перхлорат аммония разлагается со взрывом, поэтому Y<sup>-</sup> = ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

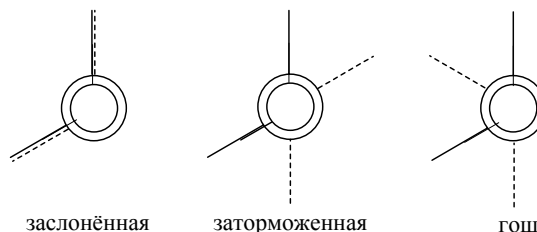
**Следовательно:**

1) **A** - Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup> ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, **B** - НClO<sub>4</sub>, **C** - Н<sub>2</sub>O, **D** - Н<sub>5</sub>О<sub>2</sub><sup>+</sup> ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, **E** - NH<sub>4</sub><sup>+</sup> ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>.

2) Катионы Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup> и Н<sub>5</sub>О<sub>2</sub><sup>+</sup> можно представить в виде:



3) Катион Н<sub>5</sub>О<sub>2</sub><sup>+</sup>, присутствующий в соединении **D**, может существовать в виде трех конформеров:



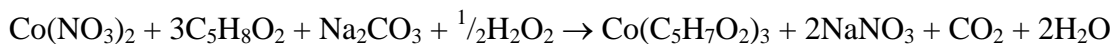
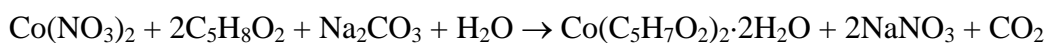
4) Подобные катионы содержат некоторые моногидраты сильных кислот, например: Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup>NO<sub>3</sub>, Н<sub>3</sub>О<sup>+</sup> SO<sub>3</sub>F<sup>-</sup> и некоторые другие.

#### Задача 11-4 (автор В.А.Реутов)

1-3. Цветовой переход для соединений кобальта розовый – зеленый может соответствовать переходу кобальт(II) – кобальт(III). Об изменении степени окисления говорит и использование в синтезе **B** перекиси водорода. Соответственно: **A** и **B** – это ацетилацетонаты кобальта +2 и +3. Для **B** данные элементного анализа на кобальт соответствуют формуле Co(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (16.57 %). Однако для **A** содержание кобальта явно занижено по сравнению с величиной, получаемой для формулы Co(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> (22.96 %). Следовательно, **A** содержит молекулы сольватированного растворителя. Для формулы Co(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O получаем

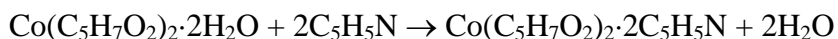
$\omega(\text{Co}) = 58.9 / (58.9 + 2 \cdot 99 + n \cdot 18) = 0.2014$ , соответственно:  $n = 2$ . Следовательно, формула образующегося в водной среде соединения **A**:  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Предположение о том, что соединение **A** содержит в своем составе сольватированные молекулы спирта вместо молекул воды, достаточно легко опровергается по расчетам для формулы  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2 \cdot m\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , для которой не получается логичного значения  $m$ . Более того, в описанном водно-спиртовом растворе количество воды существенно превышает количество спирта, что соответственно приводит к преимущественному координированию к атому металла именно молекул воды. Необходимость использования в качестве растворителя смеси вода – спирт связана с растворимостью исходных реагентов: соли – растворяются в воде, ацетилацетон – в спирте, соответственно использование смешанного растворителя приводит к гомогенизации смеси и увеличению скорости процесса.

Описанные превращения:



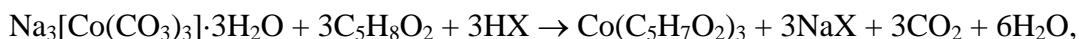
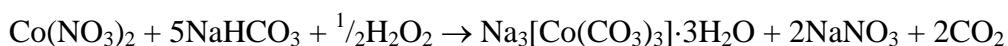
Оба соединения (и **A**, и **B**) содержат в своем составе объемные органические фрагменты, в результате чего растворимость этих соединений в воде мала. Соединение **A**, кроме того, имеет в своем составе координированную воду, что резко уменьшает его растворимость в органических растворителях. В соединении же **B** атом кобальта полностью “закрыт” органическими фрагментами, поэтому “неорганическая” природа этого соединения практически не проявляется. Соответственно “органическое” соединение **B** хорошо растворимо в органических растворителях (бензол, хлороформ, ...).

При кипячении **A** в бензоле в присутствии пиридина происходит замещение сольватированной воды на молекулы другого лиганда – пиридина:



В образующемся соединении атом кобальта, как и в соединении **B**, “закрыт” органическими фрагментами, поэтому это комплекс растворим в органических растворителях существенно лучше, чем **A**.

Получение **B** по второй схеме проходит через образование комплексного карбоната трехвалентного кобальта – наличие карбонат-ионов в **C** подтверждается образованием газа (углекислого) на стадии обработки его смеси с ацетилацетоном кислотами. Учитывая шестикординированность атома кобальта и бидентатность карбонат-иона, формула соединения **C** –  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (цветовой переход связан с окислением кобальта). Для этой формулы получаем  $\omega(\text{Co}) = 58.9 / (3 \cdot 23 + 58.9 + 3 \cdot 60 + n \cdot 18) = 0.1628$ , соответственно:  $n = 3$ . Следовательно формула **C**:  $\text{Na}_3[\text{Co}(\text{CO}_3)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ .

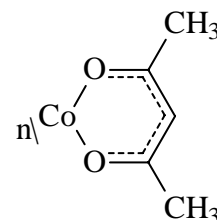


где X – анион кислоты ( $\text{NO}_3^-$  или  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ).

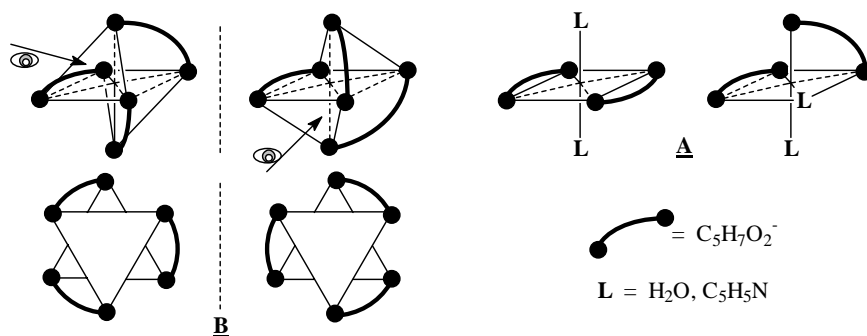
“Продажная” азотная кислота обычно загрязнена оксидом азота(IV), образующимся за счет частичного разложения кислоты.  $\text{NO}_2$  может вступать в химические реакции как в качестве окислителя, так и в качестве восстановителя. В присутствии сильного окислителя – соли кобальта(III)  $\text{NO}_2$  выступает в качестве восстановителя, что приводит к образованию смеси ацетилацетонатов трех- и двухвалентного кобальта.

4. Пространственное строение соединений **A** и **B** легко выводится из координационного числа комплексобразователя – атома кобальта. В обоих соединениях координационное число равно 6 (ацетилацетонатный лиганд бидентатен), следовательно, наиболее вероятное ближайшее окружение атома кобальта – октаэдр.

Для конкретизации строения ацетилацетонатных комплексов необходимо отметить, что в координированном лиганде – ацетилацетонатном анионе, так же как в ароматических соединениях, нет одинарных и двойных связей, а все связи C-O и C-C попарно выровнены. Таким образом, органический фрагмент, связанный с атомом металла, симметричен. С одним лигандом связана  $\frac{1}{2}$  или  $\frac{1}{3}$  часть атома кобальта, что на схеме обозначено символом “n\”, где n – валентность металла.



Ацетилацетонат кобальта(III) – соединение **B**, может иметь два оптических изомера, которые четко различаются на изображении, если смотреть на пространственную структуру вдоль оси симметрии третьего порядка. Возможность существования оптических изомеров для комплексов типа **B** (комплексов металлов с тремя бидентатными лигандами) связана с отсутствием для этих молекул плоскости симметрии и центра симметрии (более точно, отсутствием зеркально-поворотных осей симметрии).

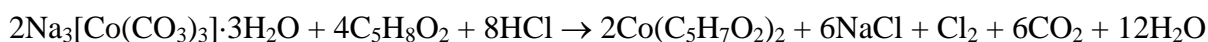


Кобальт в дигидрате ацетилацетоната кобальта(II) – соединении **A**, также находится в центре октаэдра. Отсутствие оптических изомеров возможно только в том случае, если молекулы воды находятся в транс-положении относительно друг друга (левая структура). Тео-

ретически возможно существование второго геометрического изомера (правая структура), в котором молекулы воды находятся в цис-положении относительно друг друга. Такой цис-изомер может иметь оптические изомеры.

5. Соединение **С** (вернее его анион), так же как и **В**, может существовать в виде двух оптических изомеров. Однако образующаяся соль **С** нерастворима ни в воде, ни в органических растворителях, поэтому **С** не может быть разделено на изомеры. Статистически образование обоих изомеров равновероятно. Поэтому **С** образуется в виде рацемической смеси и оптически неактивно.

6. Соляная кислота (хлористый водород) проявляет по отношению к Со(III) восстановительные свойства. Поэтому использование соляной кислоты для перевода **С** в **В** невозможно. В лучшем случае, при недостатке соляной кислоты, произойдет образование ацетилацетоната кобальта(II) **А**. В случае применения избытка соляной кислоты образование хелата **А** наблюдаться не будет (образующийся при прибавлении недостатка кислоты **А** разлагается избытком кислоты с образованием свободного лиганда ацетилацетона).



### Задача 11-5 (автор С.А.Серяков)

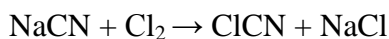
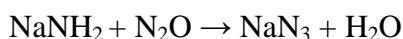
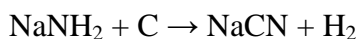
1. Судя по тому, что при физической атомизации **А** возникают трудности, распад **Р** должен сопровождаться образованием чрезвычайно стабильных молекул (не реагирующих с **Х**), можно утверждать, что **Р**, помимо **А**, должен содержать скорее всего азот (по схеме синтеза), т. к. это соединение – бинарное. Тогда

$$\text{Ar}(\mathbf{A}) = n \cdot 14 \cdot 0.1765 / (1 - 0.1765) \approx 3 \cdot n.$$

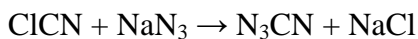
$A_r$	3	6	9	12	15	18	21	24	27
<b>A</b>	${}^3\text{H}$	${}^6\text{Li}$	–	<b>C</b>	–	–	–	<b>Mg</b>	<b>Al</b>
<b>P</b>	$\text{N}_2({}^3\text{H})_2$	–	–	$\text{CN}_4$	–	–	–	–	$\text{Al}(\text{N}_3)_3$

Перебор более высоких значений  $n$  не может согласоваться с разумной стехиометрией.

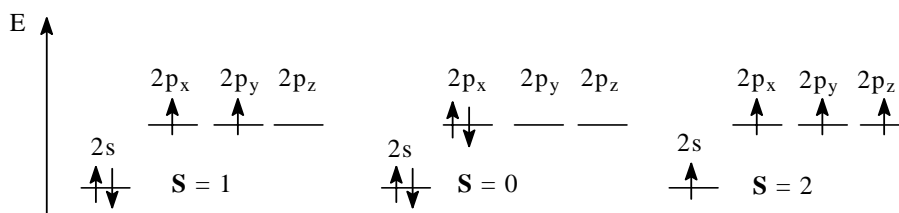
Процесс генерирования атомарного  ${}^3\text{H}$  или **Al** всегда приводит к парамагнитным частицам (т.к. число электронов у них – нечетное). Наиболее подходящий вариант -  $\text{CN}_4$ : **P** =  $\text{N}_3\text{CN}$  – цианазид, **A** = **C**, **B** =  $\text{NaCN}$ , **C** =  $\text{NaN}_3$ , **E** =  $\text{ClCN}$  (эти варианты соответствуют схеме получения **P**), **X** – атомарный углерод.





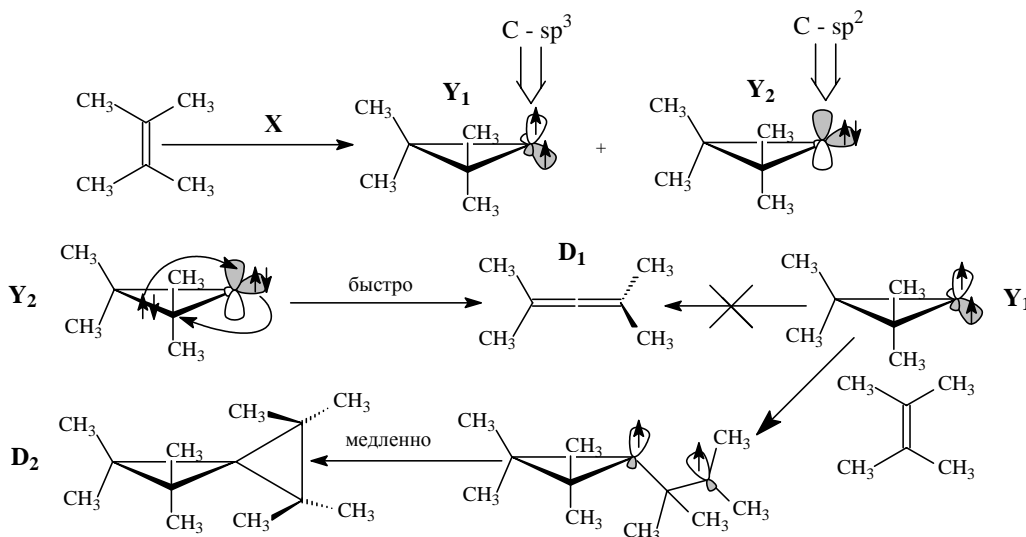


2. Конфигурации валентных электронов **X** в порядке увеличения энергии:



«Распаривание» электронов s-слоя невыгодно, поэтому  $\text{C}(\text{S}=2)$  лежит выше по энергии, чем  $\text{C}(\text{S}=0)$  и  $\text{C}(\text{S}=1)$ . Из трех конфигураций  $\text{C}(s^2p^2)$  в соответствии с правилом Хунда, наиболее устойчиво состояние с большим спином; **S** – суммарный спин электронов атома.

3. Первичными продуктами взаимодействия **X** с тетраметилэтиленом являются карбены **Y<sub>1</sub>** и **Y<sub>2</sub>**:



Диамгнитный карбен (**Y<sub>2</sub>**) является электрофилом и нуклеофилом одновременно, для него (в отличие от **Y<sub>1</sub>**) возможна внутримолекулярная перегруппировка в стабильные продукты. Последняя стадия процесса конверсии **Y<sub>1</sub>** затруднена необходимостью инверсии спина. Отметим также возможность «запрещенного по спину» перехода **Y<sub>1</sub>** в **Y<sub>2</sub>**.

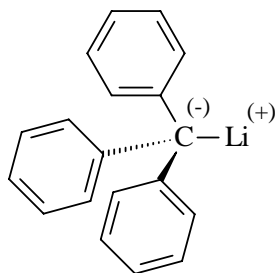
**D<sub>1</sub>** – тетраметилаллен, **D<sub>2</sub>** – октаметилспиропентан.

4. В этом году исполняется 20 лет со дня открытия продуктов высокотемпературного пиролиза графита – фуллеренов, зафиксированных впервые в ходе исследований углеродных кластеров, образующихся при испарении С лазерным лучом. [Nature, **318**, 162 (1985)]

Основные проблемы: (1) генерация **X** всегда затруднена агрегацией атомов вещества; (2) деградация молекулярных реагентов при высоких температурах не позволяет проводить реакции с их участием.

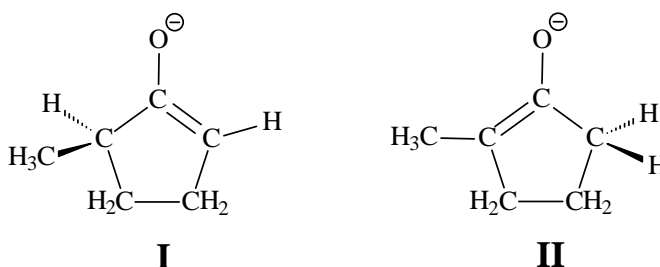
**Задача 11-6 (автор В.В.Еремин)**

1. Возможный вариант: **X** – трифенилметиллитий,



Это сильное основание является слабым нуклеофилом благодаря наличию трех объемных фенильных групп. Существует и много других веществ с похожими свойствами.

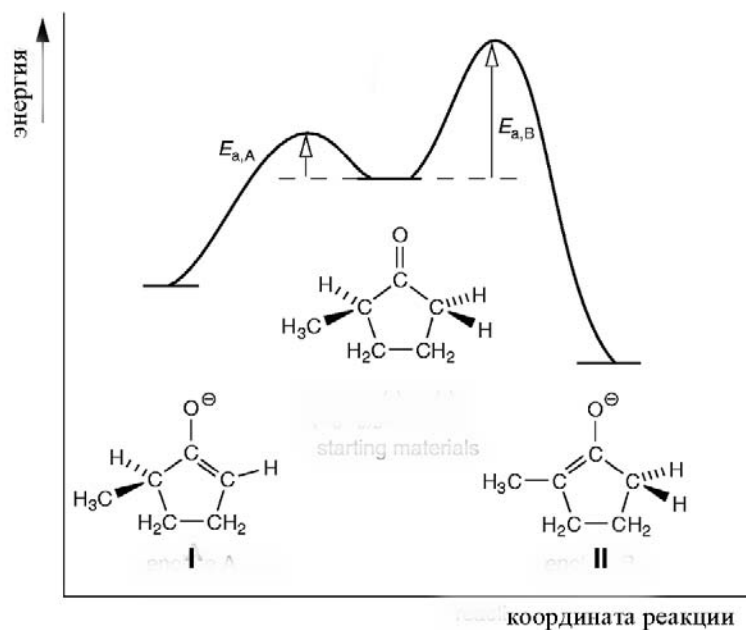
- 2.



3. С большей скоростью образуется анион **I**, так как отрыв протона от  $\text{CH}_2$  группы осуществляется легче, чем от  $\text{CH}(\text{CH}_3)$ , из-за пространственных затруднений в последнем случае, а также из-за положительного индуктивного эффекта метильной группы, увеличивающей частичный отрицательный заряд на соседнем углеродном атоме.

4. Термодинамически более устойчив анион **II**, так как в нем осуществляется дополнительное сопряжение двух атомов водорода метильной группы, находящихся вне плоскости кольца, с  $\pi$ -электронной системой. Это сопряжение понижает энергию молекулы. Изомер, имеющий алкильные заместители у двойной связи, более устойчив.

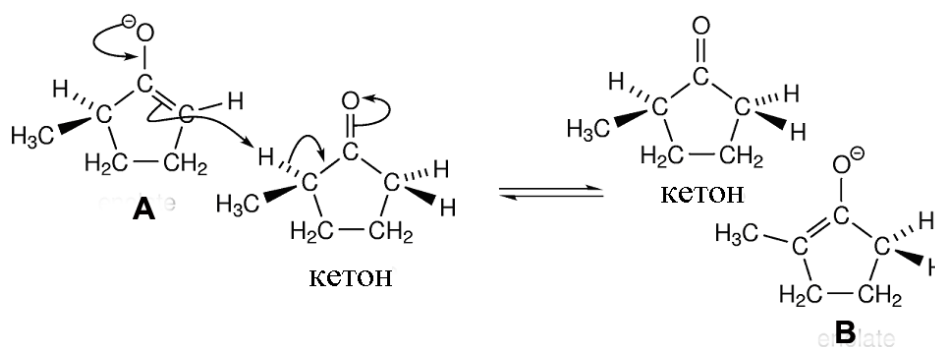
5. Реакция образования аниона **I** характеризуется меньшей энергией активации и меньшим тепловым эффектом, чем **II**:



б. Термодинамический контроль осуществляется в условиях, при которых достижимо равновесие. При избытке кетона между двумя енолят-анионами устанавливается равновесие:



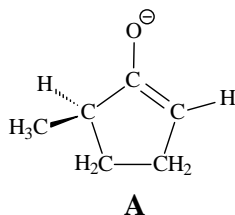
связанное с переносом протона от кетона к анионам:



В этих условиях преимущественно образуется более устойчивый продукт **B**. Константа равновесия:

$$K = \frac{[\mathbf{B}]}{[\mathbf{A}]} = \frac{94}{6} = 15.7$$

Формула енолят-аниона **A**:



Энергия Гиббса реакции  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$ :

$$\Delta G = G(\mathbf{B}) - G(\mathbf{A}) = -RT \ln K = -8.314 \cdot 298 \cdot \ln 15.7 = -6820 \text{ Дж/моль.}$$

Энергия Гиббса **A** на 6820 Дж/моль больше, чем **B**.

7. В условиях кинетического контроля соотношение продуктов определяется константами скорости:

$$\frac{[\mathbf{A}]}{[\mathbf{B}]} = \frac{72}{28} = \frac{k(\mathbf{A})}{k(\mathbf{B})} = \frac{e^{-E_{\mathbf{A}}/(RT)}}{e^{-E_{\mathbf{B}}/(RT)}} = e^{(E_{\mathbf{B}} - E_{\mathbf{A}})/(RT)},$$

откуда

$$E_{\mathbf{B}} - E_{\mathbf{A}} = RT \ln \frac{[\mathbf{A}]}{[\mathbf{B}]} = 8.314 \cdot 298 \cdot \ln \frac{72}{28} = 2340 \text{ Дж/моль.}$$

Энергия активации образования аниона **A** на 2340 Дж/моль меньше, чем аниона **B**.