

ДЕВЯТЫЙ КЛАСС

Задача 9-1.

Клод Луи Бертолле (1748 – 1822) в 1785 году получил хлорноватокислый калий, который сейчас известен под названием **бертолетова соль**. «Употребление хлорноватокислого калия весьма ограничено. Пробовали употреблять его в небольших количествах в порохах, но принуждены были оставить это, потому что взрывы подобного пороха были так сильны, что взрывались орудия. Хлорноватокислый калий употребляется в лабораториях для приготовления кислорода. Основываясь на взаимном действии серной кислоты и хлорноватокислого калия, его некоторое время употребляли для приготовления особенных огней. Для этого готовили тесто из 30 частей хлорноватокислого калия и растворяли в камеди в воде, к которому прибавляли 10 частей серного цвета и росного ладана в порошке, и киноварь или индиго для цвета. Конец каждой спички погружали в это тесто и давали ему высохнуть. Если обмакнуть спичку в серную кислоту, то тесто загорается и сообщает огонь спичке. Ныне употребляют хлорноватокислый калий для приготовления спичек, зажигающихся от трения.» (*Курс элементарной общей химии. Уроки, читанные в центральной школе искусств и мануфактур Огюстом Кагуром. СПб, «Общественная польза», 1863*)

1. Во времена Бертолле гидроксид калия (едкое кали) был малодоступен, поэтому для синтеза соли Бертолле использовал более доступный карбонат калия (поташ). Напишите уравнение реакции, по которой была впервые получена бертолетова соль. Какая часть (мольные доли) поташа превращается в хлорат? Каковы температурные условия проведения этой реакции, каким процессом это определяется?
2. Температурная зависимость растворимости большинства соединений может быть описана полиномом $S(\text{г}/100 \text{ г воды}) = A + B_1t + B_2t^2$ (где t – температура, °C). Коэффициенты полинома для разных соединений приведены в таблице.

Соединение	Температурный интервал, °C	A	B ₁	B ₂
KOH	0 – 100	95,51	1,0013	0,00312
K ₂ CO ₃	0 – 100	107,72	0,0648	0,00413
KClO ₃	0 – 100	3,956	0,0628	0,00453
KCl	0 – 100	28,06	0,3232	0,000442
Na ₂ CO ₃	0 – 32	7,721	0,02343	0,0353
Na ₂ CO ₃	35 – 100	56,58	-0,2476	0,0013
NaCl	0,15 – 100	35,62	0,00741	0,000299
NaClO ₃	0 – 100	80,06	0,661	0,00577
Cl ₂	5 – 60	1,191	-0,0267	0,0002

Если для синтеза использовать концентрированный раствор гидроксида калия, практически все продукты выделяются в твердом виде. Рассчитайте, возможно ли очистить хлорат калия при однократной кристаллизации, если растворение смеси продуктов проводить при 80 °С, а охлаждать раствор при кристаллизации до 0 °С? (Считайте, что растворимость каждого вещества не зависит от присутствия других солей).

3. Для увеличения выхода хлората калия выгоднее использовать для синтеза раствор, содержащий одновременно карбонаты калия и натрия. В каком мольном соотношении выгоднее брать такую смесь? Рассчитайте соотношение массы карбонатов (суммарной) и массы воды, которую наиболее выгодно использовать для синтеза хлората калия, если окончательную кристаллизацию хлората калия проводить при 0 °С и хлорат выделялся бы из раствора без посторонних примесей. Рассчитайте выход хлората калия (в % от теоретически возможного).

4. Напишите уравнения реакций, которые протекают при зажигании “макательных” спичек. (Камедь – природное клеящее вещество, росный ладан – смола кедра, красители в этих процессах можно не учитывать). Соответствует ли состав “макательных” спичек стехиометрии предложенных Вами реакций?

5. Какие основные компоненты содержатся в намазке головки современных спичек и намазке коробка? Какие процессы происходят при зажигании современных спичек (уравнения реакций)?

Задача 9-2.

“Plumbum peroxidatum.

Очень удобно готовить **plumbum peroxidatum** из свинцового сахара, $Pb(C_2H_3O_2)_2$; к раствору 100 гр.

$Pb(C_2H_3O_2)_2$ приливают крепкий раствор 300 гр. соды, в смесь пропускают струю хлора (стеклянная трубка, подводная хлор, должна доходить до дна колбы); хлор нужно пропускать до тех пор, пока вся масса не примет *коричневого цвета*. Реакция идет согласно следующему уравнению: ...(?).

После пропускания хлора нагревают колбу около 1½ часа на водяной бане, сливают все содержимое в стакан, дают отстояться и декантируют; осадок нагревается некоторое время с азотной кислотой для окончательного растворения ...(?)., промывается несколько раз в стакане горячей водой, переносится на фильтр и снова промывается водой до тех пор, пока *фильтрат не перестанет давать кислой реакции*. (“Химические реактивы, их приготовление, свойства и употребление. А.И. Коренблит, М., 1902, стр.171)”

1. Напишите уравнения реакций получения **plumbum peroxidatum**.

2. “**Plumbum peroxidatum** представляет темнубурый аморфный порошок. При нагревании распадается на” (Напишите уравнение реакции.)

3. **“Plumbum peroxidatum** обладает способностью окислять другие тела и легко поглощать SO_2 , образуя “(Напишите уравнение реакции.)
4. **“Plumbum peroxidatum** нерастворима в воде и кислотах. В азотной кислоте растворима при прибавлении азотистокислой соли.” (Напишите уравнение реакции.)
5. “При нагревании с крепкой серной кислотой выделяется, а с соляной кислотой развигается” (Напишите уравнения реакций.)
6. “Если нагревать марганцовый раствор, к которому прибавлено немного азотной кислоты, с **plumbum peroxidatum**, то жидкость окрашивается в яркий фиолетовый цвет, в следствие образования” (Напишите уравнение реакции.)

Задача 9-3.

При медленном нагревании смесей двух твердых, неокрашенных неорганических соединений до $400\text{ }^\circ\text{C}$ максимальная потеря массы составляет:

Содержание 1, %	20	40	60	80
Δm , %	77,82	55,65	35,92	17,96

1. Определите, какие вещества находились в смеси.
2. Напишите уравнения реакций, протекающих при нагревании.
3. В XIX веке этот процесс использовался для получения индивидуального химического соединения. Какого? Какой из приведенных составов наиболее оптимально использовать для его получения? Чем может быть загрязнено получаемое вещество? Для чего оно используется?

Задача 9-4.

В 200 мл 1 М раствора азотной кислоты растворили 5,00 г белого вещества. При этом в образовавшемся растворе (1) температура повысилась на $1,26\text{ }^\circ\text{C}$. Из полученного раствора отобрали пробу 10 мл (аликвоту), добавили 10 мл 1 М раствора иодида калия и оттитровали раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ до обесцвечивания (индикатор – крахмал). На титрование пробы было израсходовано 14,8 мл 0,2 М раствора. Вторую аликвоту, объемом 3 мл, оттитровали 0,02 М раствором KMnO_4 до появления устойчивой розовой окраски, На титрование пошло 8,9 мл.

К отобранной пробе раствора 1 (50 мл) добавили 0,1 г платиновой черни. После реакции (2) температура раствора повысилась на $5,15\text{ }^\circ\text{C}$.

1. Определите, какое вещество было использовано для получения раствора 1.

2. Напишите уравнение реакции и рассчитайте ее тепловой эффект (кДж).
3. Напишите уравнения реакций, которые использовались для анализа раствора **1**.
4. Напишите уравнение реакции (**2**) и рассчитайте ее тепловой эффект (кДж).
5. Рассчитайте минимальную концентрацию вещества, реагирующего в процессе **2**, в водном растворе, чтобы после протекания реакции образовались только газообразные продукты.

Примите, что плотности всех растворов равны 1 г/см^3 , теплоемкость растворов равна теплоемкости воды и составляет $4,18 \text{ Дж/г}\cdot\text{град}$, а теплота испарения воды составляет $2,445 \text{ кДж/г}$.

Задача 9-5.

Высшие карбонилы (соединения металлов с оксидом углерода (II) с максимальным соотношением карбонильных групп к металлу) являются удобным примером для иллюстрации 18-ти электронного правила Сиджвика.

1. Исходя из правила Сиджвика, определите состав высших карбониллов хрома, железа, никеля. Каково геометрическое строение их молекул (полиэдр)?
2. Каким может быть состав высшего карбонила марганца (технеция, рения)? Каково геометрическое строение этих соединений?
3. Предскажите состав и геометрическое строение высших карбониллов титана, меди.
4. Для ванадия высший карбонил имеет состав $\text{V}(\text{CO})_6$. Выполняется ли правило Сиджвика в этом случае?
5. Чаще всего синтез высших карбониллов проводят из безводных галогенидов металлов в апротонном донорном растворителе (обычно в эфирной среде: диэтиловый эфир – $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$, тетрагидрофуран (ТГФ) – $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$). На первой стадии проводится восстановление галогенида металла в присутствии оксида углерода (II) с образованием ионных карбонильных частиц: катионов и анионов, заряд которых, как правило, не превышает ± 2 . Второй стадией синтеза является сопропорционирование ионных карбониллов с образованием нейтральных высших карбониллов. Предскажите, какие ионные частицы будут образовываться при получении карбонила марганца, исходя из хлорида марганца (II) в ТГФ при использовании в качестве восстановителя раствора натрия в ТГФ с добавкой нафталина (как акцептора электронов). Напишите уравнения реакций обеих стадий синтеза.

Предложите способ синтеза высшего карбонильного соединения, содержащего одновременно атомы марганца и рения. (Уравнение реакции).

Задача 9-6.

При исследовании поведения пучка атомов Ag (пример НСО) в магнитном поле С. Гоудсмит и Г. Уленбек открыли собственный магнитный момент электрона.

Благодаря этому, В. Паули в том же 1925 году сформулировал принцип запрета.

Историческая справка.

Назовем «*нехарактерной*» степенью окисления (НСО) элемента с зарядом ядра **Z**, в данном соединении - степень окисления, не совпадающую по четности с **Z**.

В известном руководстве по неорганическому синтезу под редакцией Брауэра описан следующий синтетический подход к получению галогенидов элемента **X**, в которых элемент **X** формально проявляет НСО:



Для трех галогенидов **I** (красно-коричневый), **II** (светло-желтый) и **III** (бесцветный), полученных из 100 мг **X** массы продуктов реакций, соответствующих схеме составили 321, 239 и 162 мг соответственно.

При внесении в дистиллированную воду каждого из полученных галогенидов (**I-III**) выпадал черный осадок, и образовывались растворы солей **IV**, **V** и **VI** соответственно.

1. Почему р-элементы сравнительно редко проявляют НСО в соединениях, не содержащих связей между одинаковыми атомами?
2. О каких галогенах идет речь в условии задачи? Ответ подтвердите расчетом.
3. Определите р-элемент **X** и вещества **IV-VI**. Сформулируйте принцип Паули.
4. Предложите возможное объяснение устойчивости соединений **I-III**, (в кристаллическом состоянии) с формально НСО для **X**.
5. Приведите 1-2 примера устойчивых при 25⁰С соединений, являющихся исключениями из п. 1, в которых степень окисления р-элемента, проявляющего НСО: а) >0, б) <0.

ДЕСЯТЫЙ КЛАСС

Задача 10-1.

«Зелинский изобрел иприт, потом ему стало стыдно, и он изобрел противогаз»
Из ответа школьника на Всесоюзной олимпиаде по химии 1951 г.

«Уже в начале июня 1915 г в заседании Санитарно-технического отдела Русского технического общества мы впервые обратили внимание на возможность применения угля как среды, пригодной для адсорбции всех газов. Для угля как поглотителя безразличен химический характер (кислый, средний, щелочной) адсорбируемых им газов. ... В сильно развитом капиллярном строении древесного угля можно видеть одно из главных условий, определяющих его большую поглотительную способность... Для целей противогазовой борьбы крайне желательно было, применяя уголь, повысить его активность в отношении синильной кислоты, фосгена, хлора. Нам удалось этого достигнуть, покрывая искусственно поверхность пор активированного угля тонкой пленкой окиси и закиси X . После пропускания паров синильной кислоты через такой специально активированный уголь на поверхности последнего заметно образование ... **лазури (1)**. Искусственное введение в недра углистой массы окислов X оказывает полезное влияние и на адсорбцию углем хлора и фосгена в том смысле, что окисды X связывают **газ (У)**, всегда образующийся в результате химической реакции хлора и фосгена на уголь, содержащий влагу **(2)**.» (Н.Д. Зелинский. Избранные труды. М. 1968).

Продолжая исследования активированного угля в процессах органического синтеза, Н.Д.Зелинский пишет:

....«Невольно задаешь себе вопрос: сможет ли синтетическое получение **(Z)** из **(W)** **(3)** иметь какое-либо значение в техническом производстве, хотя бы в будущем? Ответ на этот вопрос сможет дать только далекое от нас будущее, когда быть может выгоднее станет ароматические углеводороды получать не из каменноугольной смолы, а исходя непосредственно из угля, через **(Q)**, и классический в истории химии синтез Бертелло» (Там же. В тексте, естественно, приведены соответствующие названия)

1. Принимая, «что элементы древесной массы состоят из отдельных сетчато-связанных между собой ячеек (**кубических пор**), которые прочно удерживают принаикающие в них частицы газов, **оцените величину (m^2) поверхности 100 г угля при допущении, что объем ячеек угля соизмеряется кубическим микроном μ^3 , и, принимая, что 1г угля в среднем занимает 2,5 мл**» (Н.Д. Зелинский. Избранные труды. М. 1968).

Курсив автора задачи.

2. Определите X и $У$. Каково название лазури? Напишите уравнения реакций 1, 2 и взаимодействия оксидов X с газом $У$.

В современных изолирующих противогазах, основанных на химически связанном кислороде, используют принцип «маятникового дыхания». При выдохе воздух, содержащий избыток паров воды и углекислого газа, поступает в регенеративный патрон, содержащий кислородсодержащие соединения, выделяющие кислород в результате связывания паров воды и углекислого газа. Какие вещества могут использоваться в патроне изолирующего противогаза? Напишите уравнения реакций связывания паров воды и углекислого газа.

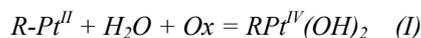
3. Определите **Z, W, Q** напишите уравнения реакций получения **Q** из угля, **W** из **Q** и превращения (3). Почему в реакции (3) используют активированный уголь?

Задача 10-2.

Титровали веселились, подсчитали-прослезались.

А.А.Гринберг

«Доказательство того, что зеленая соль Магнуса, имеющая эмпирический состав $Pt(NH_3)_2Cl_2$, имеет строение $[Pt(NH_3)_4][PtCl_4]$, состояло, во-первых, в том, что эта соль может быть получена путем обменного разложения $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ с $K_2[PtCl_4]$ (реакция 1), а, во-вторых, в том, что эта соль при действии азотносеребряной соли претерпевает превращение по уравнению (2). Своеобразные свойства солей типа Магнуса, а именно аномальные окраски и крайне малая растворимость в индивидуальных растворителях все же оставляли почву для сомнений в справедливости этих формул. ...Нами был разработан совершенно новый метод определения строения координационных полимеров. Метод этот основан на открытой нами реакции окисления соединений двухвалентной платины перманганатом калия по схеме



где R – совокупность радикалов, координированных около иона двухвалентной платины.»

(Труды Юбилейного Менделеевского Съезда. Доклад проф. А.А. Гринберга. М., Л.1936).

Эта реакция (I) легла в основу использования метода потенциометрического титрования⁽¹⁾

для определения платины в присутствии ряда других благородных и неблагородных металлов.⁽¹⁾(Метод основан на зависимости электродного потенциала от концентрации компонентов реакции.

В этом методе регистрируют изменение потенциала электрода в процессе титрования исследуемого раствора стандартным раствором реагента). «Оказалось, что различные комплексные ионы двухвалентной платины окисляются с неодинаковой легкостью в зависимости от природы координированных групп. Это значит, что окислительные потенциалы системы (I) сильно зависят от природы координированных радикалов R. Если, например, потенциометрически титровать $[Pt(NH_3)_4][Pt(CN)_4]$ $KMnO_4$ или $KBrO_3$ (3), то на кривой титрования (фиг.1) обнаруживаются два скачка (А и Б), из которых один отвечает 50% содержания в соединении платины, или окончанию титрования иона $[Pt(NH_3)_4]^{++}$, а второй окончанию титрования иона $[Pt(CN)_4]^-$. (Объемы реагента, пошедшие на титрование $[Pt(NH_3)_4]^{++}$ и $[Pt(CN)_4]^-$ одинаковы, т.е. $V_1:V_2 = 1:1$). На кривой потенциометрического титрования мономера имеется один скачек, отвечающий всей заключающейся в соединении платине (фиг.2)»

Вещество **D** ($t_{\text{пл}} = 50^{\circ}\text{C}$) – достаточно сильное органическое основание (титруется растворами кислот аналогично щелочам). При взаимодействии **A** и **D** в водном растворе может быть получено вещество **E**. Одну из двух навесок вещества **E** массой 0,612 г сожгли в замкнутом сосуде в необходимом количестве кислорода. После приведения к н.у. смесь газов ($M_{\text{ср}} = 32$ г/моль) была не полностью поглощена раствором щелочи. Вторую такую же навеску вещества **E** растворили в воде с образованием 210 г раствора ($d_{\text{р-ра}} = 1,05$ г/мл, $\text{p}K_{\text{a}}(\text{в-ва A}) = 4,72$) после чего pH раствора составил 8,6. ($\text{p}K_{\text{a}} = -\lg K_{\text{a}}$, где K_{a} – константа диссоциации кислоты)

1. Определить вещество **E**, если известно, что его молярная масса не превышает 200 г/моль.
2. Определите вещества **A-L** в приведенной цепочке превращений и напишите уравнения реакций.
3. Напишите уравнения реакции сгорания вещества **E** и взаимодействия **A** с платиной в присутствии концентрированной соляной кислоты.

Задача 10-4.

Муравьиные бега

«Денатурация (иск. лат. denaturare лишать природных свойств) – изменение естественных свойств белков при изменении физ. и хим. условий среды.»

«Митохондрии (греч. mitos нить + chondros зернышко, крупинка) – один из видов постоянных внутриклеточных органоидов в форме зерен, палочек, нитей, образованных двумя мембранами; м. содержат многие ферменты и участвуют в процессах клеточного дыхания, преобразования энергии и биосинтеза белка.»

Словарь иностранных слов

«АТФ – богатое энергией соединение – нуклеотид»

Энциклопедия для детей «Аванта+», том «Биология»

В 2000 году группа сотрудников факультета биохимии и фармацевтики университета г. Росарио (Аргентина) опубликовала результаты захватывающих экспериментов: они измеряли среднюю скорость бега рыжих муравьев *Solenopsis* на дистанции 30 см при разной температуре окружающего воздуха (опыты проводили в феврале и июне, то есть, как написали авторы в своей статье, «в конце лета и осенью», когда температура изменялась от 32 до 9 $^{\circ}\text{C}$). Предполагается, что скорость бега муравья v , как и других жизненных процессов, подчиняется уравнению Аррениуса: $\ln v = \ln A - E_a/RT$, где A – константа, E_a – энергия активации, $R = 8,31$ Дж моль $^{-1}\text{K}^{-1}$.

Вопросы.

1. Почему скорость муравьев зависит от температуры воздуха?

2. При какой температуре происходит изменение механизма биохимических процессов в муравьях?

3. Определите энергию активации для каждого механизма.

4. При какой температуре скорость муравьев достигнет 3,5 см/с?

5. Выберите наиболее разумное предположение о причинах смены биохимического механизма при изменении температуры (этот выбор следует обосновать):

- 1) в организме муравьев при повышении температуры происходит обратимая денатурация белка;
- 2) при изменении температуры происходит обратимый фазовый переход в жироподобном бислое мембран митохондрий;
- 3) при повышении температуры ускоряется реакция гидролиза аденозинтрифосфата (АТФ), которая снабжает мышцы энергией.

Указание: задания 2, 3 и 4 следует решать с помощью графика.

Результаты опытов:

$t, ^\circ\text{C}$	31,8	27,3	26,4	25,6	25,5	22,0	21,1	17,5	15,2	13,5
$v, \text{см с}^{-1}$	2,61	2,12	1,80	1,71	1,59	1,72	1,13	1,05	0,89	0,74
$\ln v$	0,96	0,75	0,59	0,54	0,46	0,46	0,12	0,05	-0,12	-0,30

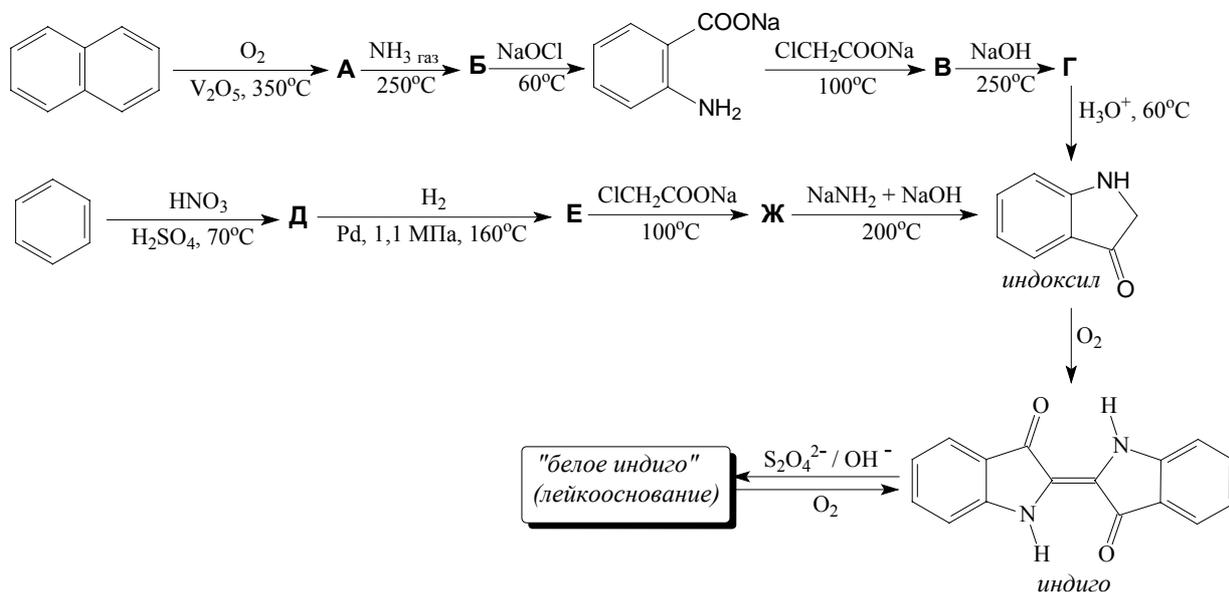
$t, ^\circ\text{C}$	13,4	12,6	12,0	11,5	9,5
$v, \text{см с}^{-1}$	0,61	0,62	0,46	0,42	0,38
$\ln v$	-0,49	-0,48	-0,78	-0,87	-0,97

Задача 10-5.

Одной из наиболее знаменитых текстильных красок является индиго, которое было известно еще в Древнем Египте. По чистоте цвета с ним могли соперничать только синие лучи солнечного спектра. Ранее этот краситель был чрезвычайно дорогим, поскольку получали его из растительного сырья – восточноазиатских растений рода *Indigofera*. Владельцы текстильных предприятий не скупались на расходы, чтобы приобрести эту королевскую краску.

Для окрашивания ткани с помощью индиго используют кубовое крашение, современный вариант которого сводится к следующему. Краситель восстанавливают, например, дитионитом натрия в щелочной среде в белое индиго (лейкооснование). После этого ткань вываривают в полученном растворе и дают белому индиго окислиться на воздухе.

В настоящее время преобладающую часть всего потребляемого индиго получают синтетически. Ниже приведены две промышленные схемы синтеза индоксила, при окислении водного раствора которого кислородом воздуха образуется осадок практически нерастворимого в воде индиго:



(В настоящее время индоксил преимущественно получают из бензола)

1. Приведите структурные формулы соединений А – З.
2. Возможно ли проявление геометрической изомерии в молекуле индиго? Если да, изобразите структурные формулы изомеров.
3. Как Вы думаете, почему для крашения тканей с помощью индиго используют кубовое крашение, а не непосредственную обработку ткани этим красителем? Напишите уравнения реакций, лежащих в основе описанного выше процесса кубового крашения (с указанием всех продуктов и структурной формулы белого индиго).

Задача 10-6.

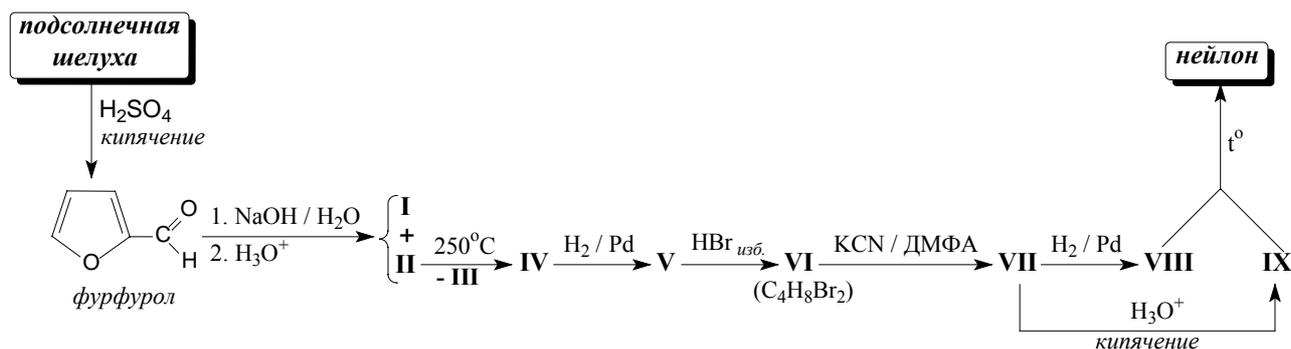
"Имея в виду какое-либо предприятие,
помысли, точно ли оно тебе удастся..."

Козьма Прутков, "Мысли и афоризмы"

Жадный предприниматель из российской глубинки Иван Иванович Жмоткин, заведовавший производством подсолнечного масла, решил открыть цех по переработке лузги, остающейся в больших количествах на заводе. Для этого он обратился к некоему химику из города *Н.* Анатолию Анатольевичу Хитромудрову с предложением за небольшую плату придумать способ переработки подсолнечной шелухи в продукты, необходимые для народного хозяйства. Химик, немного поразмыслив, ответил: "При кипячении подсолнечной лузги с раствором серной кислоты отгоняется *фурфурол* – жидкость с запахом свежееспе-

ченного хлеба. В условиях реакции Канниццаро (взаимодействие с водным раствором щелочи) с последующим подкислением реакционной смеси фурфурол превращается в спирт **I** и кислоту **II**. Нагревание этой кислоты до 250°C приводит к выделению газа **III**, вызывающего помутнение баритовой воды, и образованию вещества **IV**, гидрированием которого на палладиевом катализаторе получают широко используемый растворитель **V**. При взаимодействии **V** с избытком раствора бромистоводородной кислоты образуется дибромид **VI** (C₄H₈Br₂), который обработкой цианистым калием в диметилформамиде можно превратить в соединение **VII**. Восстановлением **VII** водородом на палладиевом катализаторе получают соединение **VIII**, а в результате кислотного гидролиза **VII** образуется кислота **IX**. Совместной поликонденсацией соединений **VIII** и **IX** получают удивительный полимер нейлон”.

За расшифровку упомянутых соединений Хитромудров попросил доплатить Жмоткина, но предприниматель решил, что ему вполне достаточно сказанного химиком, схематично все записал в блокнот и уехал восвояси.



Все персонажи и сюжет задачи вымышлены, сходство с реальными людьми – случайное совпадение.

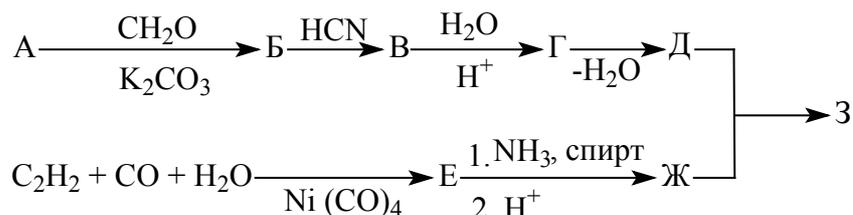
1. Какие соединения придется расшифровать Жмоткину (приведите структурные формулы и названия соединений **I** – **IX** и структурную формулу элементарного звена нейлона)?
2. Напишите *полные уравнения* реакций превращения фурфурола в нейлон, приведенных на схеме.

ОДИННАДЦАТЫЙ КЛАСС

Задача 11-1.

«... был обнаружен в дрожжах и назван пантотеновой (т.е. «вездесущей») кислотой; его часто называют также «универсальным ...»» (Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. – М.: Просвещение, 1987. – С. 674).

«Вездесущая» кислота **Е** может быть синтезирована в соответствии со схемой:



1. Установите структуру соединения **А**, массы углерода, водорода и кислорода в котором относятся как 6:1:2, а в спектре ПМР имеется только три типа неэквивалентных протонов (два дублета и мультиплет). Назовите соединение **А** в соответствии с номенклатурой IUPAC.

2. Известно, что соединение **Е** не обладает восстановительными свойствами и является единственным продуктом в реакции его синтеза из эквимолекулярных количеств исходных реагентов. Напишите структурные формулы соединений **Б** – **З** и назовите их в соответствии с номенклатурой IUPAC.

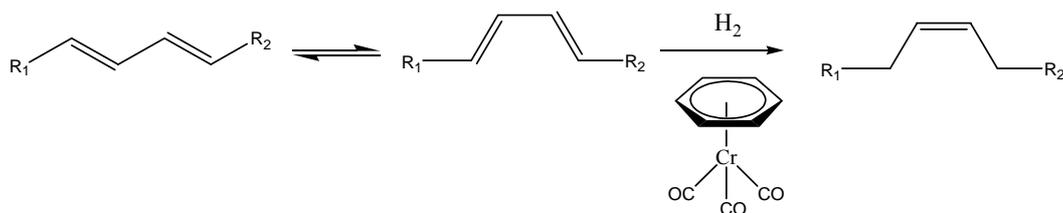
3. Укажите тип реакции превращения соединения **А** в соединение **Б**. Какую роль в этой реакции играет карбонат калия? Какое обязательное условие необходимо выполнить при проведении этой реакции? Предложите механизм реакции превращения соединения **А** в соединение **Б**.

4. Предскажите максимальную физиологическую активность соединения **З**, синтезированного по вышеуказанной схеме, по сравнению с природным. Ответ аргументируйте.

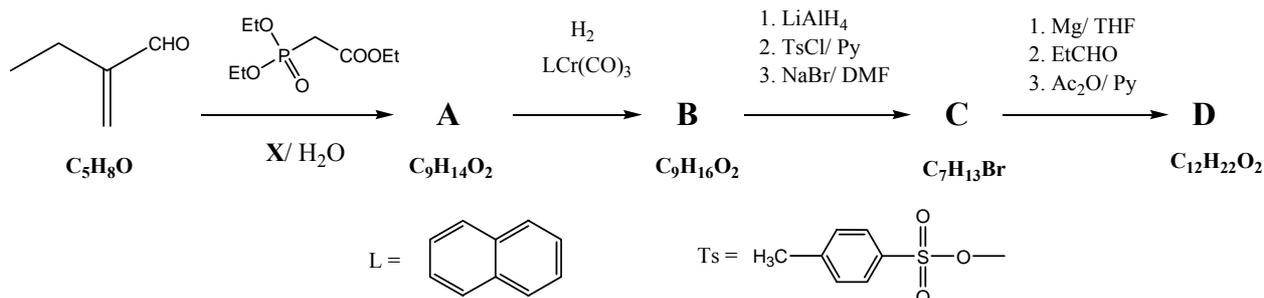
5. Заполните пропуски в тексте эпиграфа.

Задача 11-2.

Исследования каталитической активности переходных металлов показали, что комплексы хрома типа «фортепианная табуретка» могут служить эффективными катализаторами гидрирования 1,3-диенов. Восстановление диена происходит из цисоидной конформации с сохранением геометрии молекулы, даже если в результате образуется стерически более напряженный изомер:



Этот метод был успешно использован для синтеза ряда природных соединений. В 1996 году в Институте органической химии им. Н.Д.Зелинского был осуществлен синтез феромона хлебного жука *Cathartus quadricollis* из доступного α -этил-акролеина. Вам и предлагается расширить синтез этого соединения:



1. Объясните термины конформация и конфигурация? В чем их отличие? Приведите по одному примеру пары соединений в разных конфигурациях и разных конформациях.
2. Напишите структурные формулы всех промежуточных соединений (**A**, **B**, **C**) и феромона **D**.
3. Какова роль TsCl в реакции превращения **B** в **C**? Зачем необходима эта стадия?
4. Какое дополнительное вещество **X** необходимо использовать на первой стадии для протекания реакции? Выберите из перечисленных ниже наиболее подходящее и объясните ваш выбор: AlCl₃; NaN; K₂CO₃; HCl; KOH; CF₃COOH.

Подсказка: Вещество **X** не расходуется в процессе реакции, т.е. является катализатором.

Задача 11-3.

Ромбические кристаллы бесцветного ионного вещества **A** ($T_{пл} = 49,9^\circ\text{C}$) можно получить взаимодействием эквимольных количеств безводной кислоты **B** и жидкости **C** (процесс смешения сопровождается сильным разогреванием реакционной смеси).

В моноклинной модификации **A**, устойчивой ниже -30°C , каждый тригонально-пирамидальный катион связан водородными связями с тремя правильными тетраэдрическими оксо-анионами, в свою очередь каждый анион образует водородные связи с тремя катионами.

При добавлении к **A** ещё одного эквивалента жидкости **C** происходит сильное разогревание реакционной смеси и образование ионного вещества **D** ($T_{пл} = -20^\circ\text{C}$).

Вещество **D** кристаллизуется в ромбической сингонии, в его структуру входят тетраэдрические анионы (те же самые, что и в **A**), объединённые водородными связями с новыми катионами. Строение катионов в **D** последних позволяет им существовать в виде трёх конформаций.

Вещество **A** неограниченно смешивается с водой, образуя кислые растворы, при нейтрализации которых водным аммиаком может быть выделена бесцветная соль **E**, изоструктурная **A**.

P.S. Термическое разложение **E** может сопровождаться сильным взрывом.

1. Определите все зашифрованные в задаче вещества **A-E**.
2. Изобразите структурные формулы катионов в соединении **A** и соединении **D**.
3. Изобразите три возможные конформации катиона, присутствующего в соединении **D**.
4. Приведите примеры не менее двух веществ, которые содержат тот же катион, что и **A**.

Задача 11-4.

Существование оптических изомеров чаще всего связывают с наличием в молекуле асимметрического атома углерода, т.е. атома углерода, связанного с четырьмя различными заместителями.

При взаимодействии нитрата кобальта с ацетилацетоном (пентан-2,4-дионом) в водно-спиртовом растворе в присутствии карбоната натрия образуется соединение **A** розового цвета. Соединение **A** мало растворимо в органических растворителях и практически нерастворимо в воде, однако переходит в раствор при кипячении его взвеси в бензоле в присутствии пиридина.

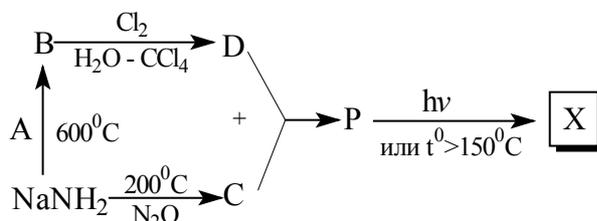
Взаимодействие этих же реагентов, проводимое в присутствии перекиси водорода, приводит к соединению **B** зеленого цвета. В отличие от **A** соединение **B** великолепно растворимо во многих органических растворителях, но также нерастворимо в воде. Препаративно **B** можно получить не прямым взаимодействием реагентов, которое приводит к загрязненному продукту, а по более сложной схеме. Сначала раствор нитрата кобальта и перекиси водорода прибавляют к взвеси гидрокарбоната натрия в малом количестве воды. Процесс сопровождается резким изменением окраски раствора с розовой на зеленую и выделением газа. Образующийся зеленый осадок **C** вводят во взаимодействие с ацетилацетоном в присутствии кислоты (взаимодействие сопровождается бурным выделением газа).

При этом, если в реакционную смесь вводится уксусная кислота или азотная кислота высокой степени очистки, то образуется только **В**, если же использовать обычную “продажную” азотную кислоту, то образуется смесь **В** и **А**.

1. Объясните наблюдаемые явления, включая цветовые переходы и различие в растворимости соединений, а также влияние природы и степени очистки кислоты на чистоту образующегося **В**, если известно, что содержание кобальта в соединениях **А-С** составляет 20.14, 16.57 и 16.28%, соответственно.
2. Объясните, почему в синтезе описанных соединений в качестве растворителя используется не чистая вода, а смесь воды с небольшим количеством спирта.
3. Напишите уравнения реакций всех указанных процессов.
4. Опишите пространственное строение **А-С**, если известно, что **В** образуется в виде двух оптических изомеров, в то время как **А** образуется в виде одного пространственного оптически неактивного изомера. Почему **В** имеет оптические изомеры, если в нем нет ни одного асимметрического атома углерода? Имеет ли оптические изомеры второй, не образующийся в ходе синтеза геометрический изомер **А**? Изобразите оба геометрических изомера.
5. Как вы думаете, проявляет ли оптическую активность продукт **С** (объясните свой ответ)?
6. Можно ли в синтезе **В** из **С** использовать соляную кислоту? Напишите уравнения реакций **С** с соляной кислотой в присутствии и в отсутствии ацетилаcetона.

Задача 11-5.

Частицу **X** – простое вещество **A** в *атомарном состоянии* – очень сложно получить атомизацией вещества **A** физическими методами. Однако она может быть генерирована путем фотохимического или термического распада вещества **P**, которое получается по следующей схеме:



Бинарное вещество **P** образуется при непосредственном взаимодействии **C** и **D** в инертном растворителе. Содержание **A** в соединении **P**₁ составляет 17.65%.

Разложение **P** в тетраметилэтилене приводит к двум основным продуктам **D**₁ и **D**₂ (не являющихся изомерами). Реакция протекает через промежуточное образование **X**, которое

реагирует с тетраметилэтиленом с образованием интермедиатов Y_1 и Y_2 , различающихся лишь электронным состоянием атома А: Y_1 - парамагнитен¹ в отличие от Y_2 . Конечными продуктами превращений Y_1 и Y_2 являются соединения D_1 и D_2 соответственно.

1. Расшифруйте схему получения **X**. Напишите уравнения соответствующих реакций и укажите структурные формулы неизвестных веществ.
2. Частица **X** может иметь несколько электронных конфигураций, различных по энергии. *Изобразите* электронные конфигурации трех состояний **X** с различным значением суммарного спина. Расположите эти конфигурации в порядке увеличения энергии.
3. Приведите схемы процессов, приводящих к соединениям D_1 и D_2 , с указанием строения (в том числе *электронного*) промежуточных частиц и механизмов превращений. Назовите соединения D_1 и D_2
4. Почему в подобных экспериментах нельзя прибегнуть к атомизации вещества **A** физическими методами? Что получится при термоллизе **A**?

Задача 11-6.

При действии сильного основания **X** на 2-метилциклопентанон образуется смесь енолят-анионов **A** и **B**. Изменяя условия проведения реакции, можно контролировать количественный состав смеси. Если основание **X** находится в избытке при комнатной температуре, то соотношение продуктов **A**: **B** = 72 : 28. При небольшом избытке кетона енолят-анионы образуются в соотношении **A**: **B** = 6 : 94.

1. Для того, чтобы сильное основание **X** отщепляло протон, но не атаковало карбонильную группу, оно должно быть слабым нуклеофилом. Приведите пример такого основания.
2. Изобразите структурные формулы двух енолят-анионов, образующихся при депротонировании 2-метилциклопентанона.
3. Какой из двух анионов образуется с большей скоростью и почему?
4. Какой из двух анионов термодинамически более устойчив и почему?
5. На одном графике изобразите энергетические профили (зависимость энергии от координаты реакции) двух конкурирующих реакций образования енолят-анионов из исходного кетона. На графике укажите структурные формулы реагента и продуктов.
6. В каком из двух опытов созданы условия для термодинамического контроля реакции? Напишите уравнение соответствующего равновесия и рассчитайте его константу. Какой из

¹ Частица является парамагнитной, если она несет неспаренные электроны.

двух енолят-анионов обозначен буквой **A**? На сколько энергия Гиббса аниона **A** отличается от энергии Гиббса аниона **B**?

Предполагая, что предэкспоненциальные множители в уравнении Аррениуса для двух реакций одинаковы, рассчитайте разность энергий активации для этих реакций.

Необходимая информация.

1) Температура 298 К.

2) Уравнение Аррениуса:

$$k = Ae^{-E/(RT)}$$

(A – предэкспоненциальный множитель, E – энергия активации).

3) Связь между энергией Гиббса реакции и константой равновесия:

$$K = e^{-\Delta G/(RT)}$$