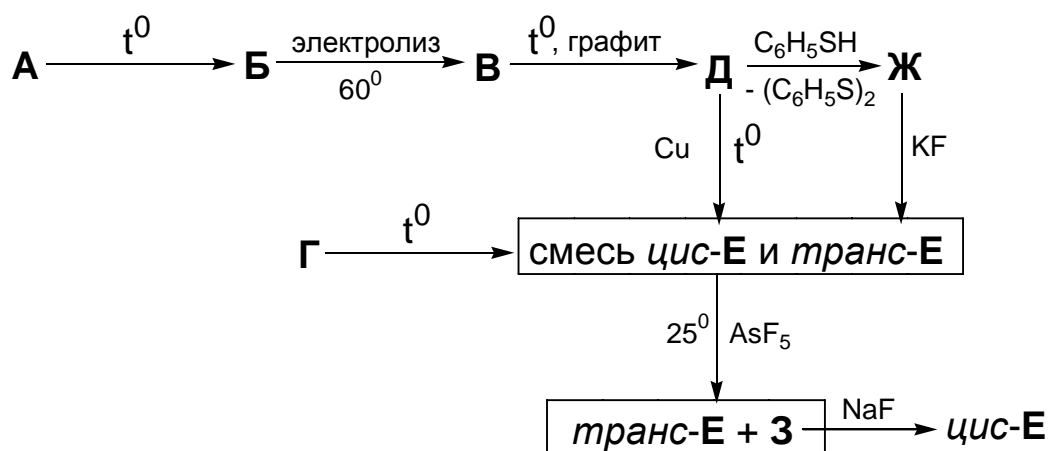


НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 1.

Когда ж, опомнившись, обман я узнаю...
М.Ю. Лермонтов

На приведенной ниже схеме вещества **А**, **Б**, **Ж** состоят из трех элементов и имеют одинаковый качественный состав; вещества **В** - **Е** – состоят из двух элементов и также имеют одинаковый качественный состав. **Е** медленно разъедает стекло.



Смесь геометрических изомеров **Е** может быть получена разными путями, однако мольная доля *цис-Е* в смеси равновесного состава при 100⁰С составляет 98.2%. AsF₅ способен селективно реагировать с *цис-Е*, извлекая его из смеси. Обработка образующегося комплексного соединения NaF приводит к *цис-Е*, лишенному примеси изомера.

Вещество	А	Б	В	Г	Д	<i>цис-Е</i>	<i>транс-Е</i>	Ж
D(H ₂) _{пара}	9.25	9.50	35.5	30.5	52.0	33.0	33.0	26.5
T _{пл} , °С	разлаг <	+126	-209	-152	-162	-195	-172	-116
T _{кип} , °С	100	возг	-129	-82	-73	-106	-111	-23

1. Определите формулы всех упомянутых на схеме веществ. Напишите полные уравнения реакций.
2. Рассчитайте $\Delta_r G$ [кДж/моль] изомеризации *цис*-Е \rightarrow *транс*-Е. Помните что $K_p = 10^{\frac{\Delta_r G}{2.303 \cdot RT}}$, $R = 8.314$ [Дж/(моль·К)]; Т – абсолютная температура [К]; K_p – константа равновесия реакции.
3. Что вы можете сказать о геометрии Г и катиона З? Располагаются ли ядра атомов в каждом из них: а) на одной линии, б) в одной плоскости, в) нельзя расположить в плоскости.

Задача 2.

С души как бремя скатится,
Сомненья далеко —
И верится, и плачется,
И так легко, легко...
М.Ю. Лермонтов "Молитва"

К раствору 3 г оксалата калия ($K_2C_2O_4 \cdot H_2O$) и 9,65 г щавелевой кислоты ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) в 100 мл воды было добавлено 2,5 г дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$). Раствор был нагрет на водяной бане до прекращения газовой выделения, упарен и охлажден. После кристаллизации были выделены темные (синие на просвет) кристаллы вещества **1**. При прокаливании **1** на воздухе получается светло-желтый остаток **2**, потеря массы при прокаливании составляет 45,98%. Остаток **2** растворяется в воде, образуя светло-желтый раствор, при добавлении к которому раствора хлорида бария выпадает желтый осадок (**3**), целиком растворимый при подкислении разбавленной азотной кислотой с газовой выделением (окраска образующегося раствора – светло-оранжевая). При сливании эквимольных количеств 0,3 М растворов **1** и нитратов лантанидов $Ln(NO_3)_3$ ($Ln = La, Ce, Pr, Nd$) образуются серые осадки соединений (**4**) однотипного состава. Экспериментальные данные химического состава для соединения **4**, содержащего лантан: С - 11,70%; Н – 3,15%; Cr – 8,15%; La – 22,20%. При прокаливании на воздухе **4**, полученного из нитрата празеодима, при 600 °С был получен коричнево-красный препарат (**5**), изоструктурный циркону ($ZrSiO_4$), потеря массы 59,68%. А при нагревании этого соединения **4** до 900 °С, образующееся соединение (**6**) обладает темно-зеленой окраской, потеря массы составила 62,19%.

1. Определите состав **1** – **6** (формулы).
2. Напишите уравнения реакций получения **1-6**.
3. Соединение **1** может быть разделено на два изомера. Какой тип изомерии возможен для данного соединения?
4. Определите степени окисления (для ионов металлов) в соединениях **1** – **6**.
5. Рассчитайте число неспаренных электронов (на формульную единицу) в соединениях **5** и **6**.
6. Напишите уравнения реакций раствора нитрата серебра с раствором вещества **2**.

Задача 3.

Страницы прошлого читая,
Их по порядку разбирая
Теперь остынувшим умом,
Разуберяюсь я во всем.

М.Ю. Лермонтов <Валерик>

Опыт 1.

Взяв 1 лот желтоватого Алпиерсбагского Кобальта, имеющего красный обмет, из Виртенберга, смешанного с известным шпатом (1) и черным роговым камнем, истер его в мелкий порошок, положил оный не вдруг, но по малому числу в 4 лота крепкой водки (2), и дал оному в вольной теплоте раствориться, и остались 4 скруля не растворимыми, хотя я добавлял еще несколько капель крепкой водки, однако ничего более не растворялось, по чему раствор процедив (3), влил в небольшой стеклянный кривогорлеец (4) к 2 квинтинам и 2 скрулям поваренной соли (5), и тогда смешение сие сделалось тот час темнокрасным. Крепкую водку перегнал я настоящим степенем огня, которая посредством простой поваренной соли, претворилась в королевскую водку (6), и оставила одонки (7) (magма), цветом на травянку похожие, которые по совершенной выпарке произвели кубиковатую селитру розового цвета (8), а растворившись в перегнанной воде, составили преизрядныя симпатические чернила (9), и осадили весьма мало белого порошка (10) в знак, что Кобальт сей Висмутом чрезмерно убожествовал (11), от чего белый сей порошок по большей части и происходит, и за тем по ослащении и осушении онаго горючим подобно другим металлическим телам возвращен быть может (12). Я первый сей опыт с намерением описал несколько пространнее, дабы показать, каким образом опыты сии мною при всех следующих опытах употребляемы были, и что оставшаяся по растворе в пропускной бумаге не растворившаяся земля синего стекла не произвела (13), или оное по крайней мере было бледное и весьма дурного цвета.

(1 лот = 3 золотника = 12,797 г; 1 скруль = 20 гран = 1,244 г; 1 квинтина = 5,00 г)

(Леман Иоган Готлиб “Кобальтословие или описание красильного кобальта”, СПб., тип. Горн. Уч., 1778, стр.151.)

1. Расшифруйте выделенные фрагменты текста 1-13 (смысловое содержание в современных терминах, можно использовать формулы, уравнения реакций).
2. Что могло содержаться в растворе после действия в “крепкой водки”?
3. В других опытах автор указывает что растворение происходило “с изрядным возмущением”. Каким химическим процессам это может соответствовать?
4. Какие соединения могли находиться в “кубиковатой селитре розового цвета”?
5. Какое вещество (состав) дает эту окраску.
6. Как осуществляется проявление этих “симпатических чернил”? Какие химические процессы происходят при проявлении?

7. Леман в описании других опытов указывал, что написанный текст при проявлении – зеленый. Укажите причины появления этой окраски.

Задача 4.

*Есть речи — значенье
Темно иль ничтожно,
Но иль без волненья
Внимать невозможно*

М.Ю. Лермонтов

Порошок высокочистого металлического титана (размер 0,5 мм, чистота >99%) достаточно быстро растворяется в водных растворах плавиковой кислоты или ее смесях с сильными кислотами. При растворении в сильных кислотах в присутствии фторид-ионов был получен зеленый раствор, имеющий максимумы поглощения при 430 нм и 650 нм. При стоянии на воздухе раствор становится коричневым и со временем обесцвечивается. При упаривании зеленого раствора до концентраций титана, превышающих 0,2 М, выделяется серый осадок. Экспериментальные результаты химического анализа: Ti – 35,7%; F – 40,0%. Рентгенографические данные полученного соединения показали, что полученное соединение имеет моноклинную решетку с параметрами $a = 5,7075(2)$ А; $b = 10,2193(3)$ А; $c = 7,8915(2)$; $\beta = 117,421(1)^\circ$. В ЭПР спектре зафиксированы два сигнала: $g = 1,9469$ (ширина 120 Гс) и $g = 1,9485$ (24 Гс). По данным рентгеноструктурного анализа атомам титана соответствуют две структурно неэквивалентных позиции, в которых атомы титана находятся в аксиально искаженном октаэдрическом окружении.

1. Определите состав соединения, которое кристаллизуется из фторидного раствора.
2. Напишите уравнение реакции металлического титана с соляной кислотой.
3. Какие процессы могут происходить при добавлении фторид-ионов в солянокислый раствор (п.2)? (Уравнения реакций).
4. Определите координационное окружение атомов титана во фторидном соединении (укажите число и тип координирующих атомов).
5. Запишите электронную конфигурацию ионов титана в данном соединении ($1s^2 \dots$).
6. Определите дентатность лигандов во фторидном соединении титана (число связей с центральным(ми) атомом (ами), образуемых данным лигандом).
7. Напишите уравнения реакций, происходящих со фторидным раствором при стоянии на воздухе.

Задача 5.

“В алхимии основную сложность представляет особый символический метод передачи знаний. Тот, кто не испугается незнакомой терминологии и туманного слога, не побоявшись оказаться в тупике полного непонимания, постепенно при тщательном анализе алхимического текста обретет возможность понимать тайный язык символов. Только через понимание этого языка алхимик сможет свершить Великое Деяние.”

Предлагаем Вам адаптированное описание деяния, взятого из “Малого Алхимического Свода” Альберта Великого – пожалуй, лучшего алхимика своего времени.

“Зеленая медь.

Делай зеленую медь так. Спервоначально обработай медные пластины нашатырем... Скрепи пластины и подвесь их в парах крепкого уксуса, налитого в прочный, закрытый... сосуд. Все это помести в теплое место, где будет испаряться уксус. Пусть сосуд постоит три или четыре недели. Потом открой сосуд, и ты узришь зеленую медь, налипшую на пластины. Соскобли зеленую медь и сохрани ее. А теперь сызнова подвесь пластины над уксусом, покуда медь и на этот раз не обратится в зелень. Затем подвергни зеленую медь обжигу. Вот тогда-то ты и обретешь истинный и устойчивый красный цвет”.

Libellus de Alchimia

Стоит отметить, что в XIV веке “крепким уксусом” называлась уксусная кислота CH_3COOH 20-30%-ной концентрации.

1. Напишите уравнения происходящих в этом процессе реакций, выделив роль каждого из используемых реагентов. Напишите суммирующее уравнение этого процесса.
2. Рассчитайте pH раствора на поверхности пластины, предположив, что этот раствор содержит только 1 моль/л ацетата аммония. Значение $K_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 1,74 \cdot 10^{-5}$, $K_b(\text{NH}_3) = 1,76 \cdot 10^{-5}$.
3. Оцените значение pH на поверхности пластины, зная, что концентрация уксусной кислоты в полтора раза превышает концентрацию аммиака в растворе.
4. Какой состав может иметь “зеленая медь”?
5. Что будет происходить с “зеленой медью” при обжиге? Напишите уравнения реакций.
6. Можно ли заменить “крепкий уксус” серной кислотой? Если да, то как изменятся условия проведения реакции?

Задача 6.

«Дела давно минувших дней, преданья старины глубокой.»

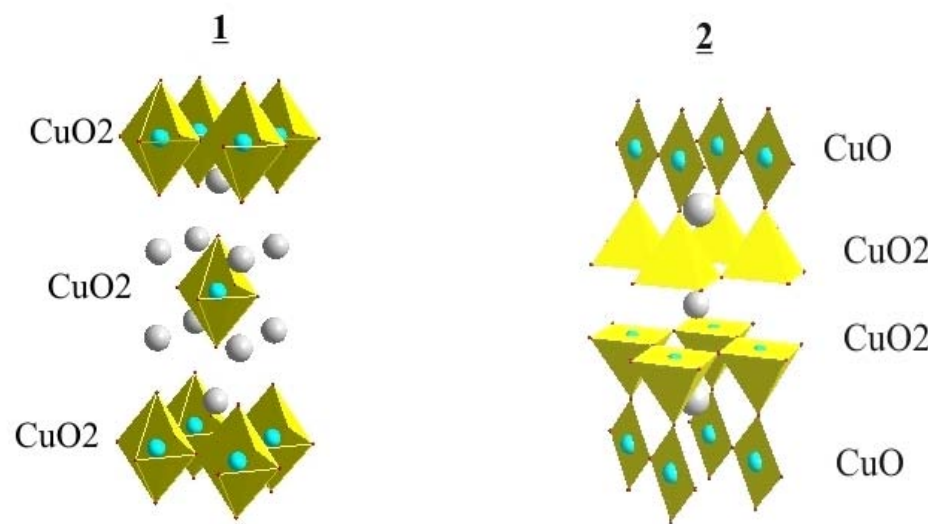
А.С. Пушкин, «Руслан и Людмила»

«Можно представить себе, какую бурную реакцию вызвало сообщение швейцарских физиков, ныне лауреатов Нобелевской премии, Беднорца и Мюллера, обнаруживших осенью 1986 г существование сверхпроводимости (СП) при 30-35 К.

Открытие Беднорца и Мюллера разрушило все теоретические, технологические и психологические барьеры, и в течение нескольких месяцев новые сверхпроводники почти одновременно были синтезированы в США, Японии,

Китае и СССР. Сама хронология событий, происшедших в начале минувшего года, передает их исключительный динамизм: январь 1987 г – несколько американских и японских лабораторий подтверждают открытие швейцарских исследователей; февраль – в научном семинаре в ИФП АН СССР сделаны сообщения о первых в нашей стране испытаниях новых сверхпроводников на основе оксидов лантана-меди-бария-стронция с температурой перехода в сверхпроводящее состояние (T_c) ~ 40 К; март – сообщение американских ученых о синтезе сверхпроводящей керамики из оксидов бария-иттрия-меди с $T_c \approx 98$ К., т.е. выше точки кипения жидкого азота ...»

акад. АН СССР Третьяков Ю.Д., 1988 г



Беднорцем и Мюллером впервые синтезировали соединение $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$ ($T_c = 30$ К) со структурой **1**, последующая активность исследователей была направлена на получение аналогов $\text{La}_{1.85}\text{Ba}_{0.15}\text{CuO}_4$ для РЗЭ меньшего радиуса, с целью уменьшить расстояние Cu-O, увеличивая перекрывание орбиталей кислорода и меди. Иттриевый аналог этого вещества получен не был: в смеси были обнаружены 3 вещества: Y_2BaCuO_5 («зеленая фаза»), $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ и $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ имеющего структуру **2**. Последнее соединение обладало чрезвычайно высокой T_c ($T_c = 90$ К). Аналогичный результат был получен в ряде лабораторий мира. Структура $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ оставалась неизвестной до тех пор, пока ученые из США не получили изображения электронной дифракции этого компонента смеси. Информация о структуре в соответствии с предполагаемым составом этого соединения позволила провести направленный синтез $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ и открыть новый класс ВТСП – керамик, т.н. 123 - фаз для более тяжелых РЗЭ.

В соответствии с современными представлениями носителем СП свойств является слой соединенных вершинами: октаэдров CuO_6 , пирамид CuO_5 , или цепочек из ромбов CuO_4 . Оптимальной степенью окисления меди для возникновения СП в слое (цепи) является +2.1 - +2.2.

Влияние А – катионов (РЗЭ и ЩМ), на ковалентность связи Cu-O, ближайшей к рассматриваемому А - катиону может связано с отношением формального заряда этого катиона к его радиусу. Чем больше эта величина, тем менее ковалентна связь Cu-O.

Перенос электронов в купратах возможен благодаря двум факторам:

а) перекрывание 3d орбиталей меди и 2p орбиталей кислорода,

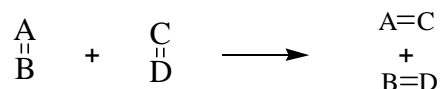
б) наличие носителей заряда - «Cu³⁺», перемещающихся по схеме: -O-Cu³⁺-O-Cu²⁺-O...→...O-Cu²⁺-O-Cu³⁺-O, путем переброса «дырки» между соседними Cu²⁺ и Cu³⁺.

1. Рассчитайте «среднюю» степень окисления меди в 1 и 2 стехиометрического состава.
2. Соединение La_{1.85}Ba_{0.15}CuO₄ является членом ряда твердых растворов La_{2-x}Ba_xCuO₄; могут ли быть получены крайние члены этого ряда: x = 0 и x = 2? Ответ обоснуйте.
3. Напишите уравнения реакций, протекающих при попытке получения «Y_{1.85}Ba_{0.15}CuO₄» при отжиге смеси Y₂O₃, CuO и BaO₂ стехиометрического состава.
4. а) Объясните причину изменения угла Cu-O-Cu, при уменьшении расстояния Cu-O.
б) почему при постоянстве величины Cu-O, с уменьшением угла Cu-O-Cu затрудняется перенос заряда?
в) Какой угол Cu-O-Cu соответствует 100% ионной связи Cu-O: 180⁰, 120⁰, 109.5⁰?
5. Поясните на примере соединений ряда La_{2-x}A_xCuO₄ (A=Ca,Sr,Ba): почему T_c(A = Sr) > T_c(A = Ca) и T_c(A = Sr) > T_c(A = Ba) ?
6. Какие координационные числа имеют катионы ЩМ и РЗЭ в структуре: а) 1, б) 2?
7. Соединения с крупными РЗЭ – катионами (La, Pr - Gd), способны образовывать твердые растворы состава R_{1±δ}Ba_{2±δ}Cu₃O₇ в отличие от РЗЭ с меньшим радиусом. Предложите этому химическое объяснение.
8. LaBa₂Cu₃O₇ имеет T_c = 57 К. Чем может быть вызвано столь низкое T_c по сравнению с иттриевым аналогом?
9. Укажите, где в структуре RBa₂Cu₃O₇ расположена медь, ответственная за сверхпроводящие свойства.
10. На ваш выбор: либо приведите пример СП не относящегося к указанным выше рядам, либо назовите хотя бы одного лауреата Нобелевской премии, получившего ее за работы в области сверхпроводимости (исключая Беднорца и Мюллера).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ.**Задача 1.**

«Странно... «Муму» написал Тургенев,
а памятник стоит Гоголю...»
Из «Ералаша»

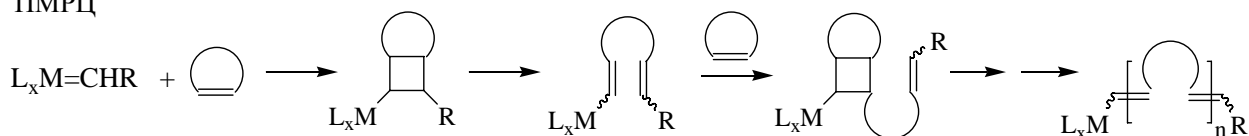
В 1967 г Н. Кальдерон, Х. Ю Чен и К. В. Скотт впервые описали метатезис олефинов в условиях катализа гексахлоридом вольфрама и дихлоридом этилалюминия. Метатезис (от греческого *meta tithemi* – менять местами) представляет собой реакцию обмена атомами (группами атомов) между молекулами. Метатезис олефинов с формальной точки зрения является реакцией обмена между образующими двойную связь фрагментами алкенов:



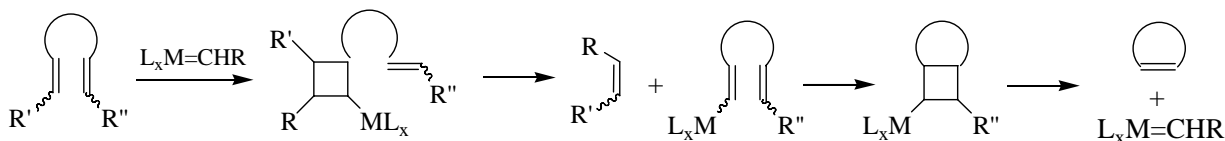
В результате многолетней работы по оптимизации условий проведения этой реакции Р. Граббс (США), И. Шовен (Франция) и Р. Шрок (США) разработали уникальные катализаторы метатезиса олефинов, которые сейчас широко применяются в современной препаративной химии, а также внедрены в промышленное производство некоторых полимеров и лекарственных препаратов. За эту работу в 2005 году они были удостоены Нобелевской премии по химии.

Наиболее важными реакциями метатезиса алкенов являются реакции циклизации (ЦМ) и полимеризации с раскрытием цикла (ПМРЦ). Катализаторами обычно являются различные карбеновые комплексы типа $L_xM=CHR$. Схематично эти процессы можно изобразить следующим образом:

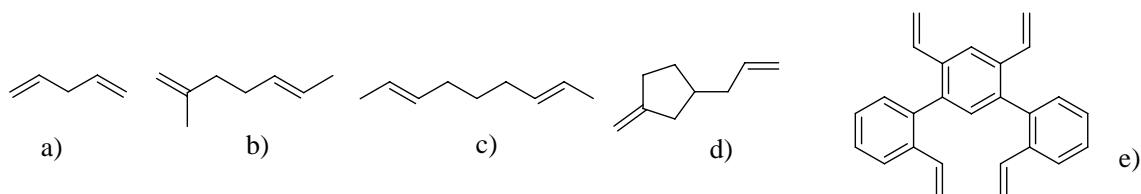
ПМРЦ



ЦМ

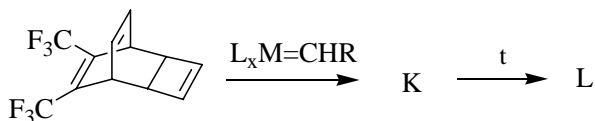


1. Предложите структуры продуктов в реакциях следующих диенов при катализе комплексами $L_xM=CHR$:

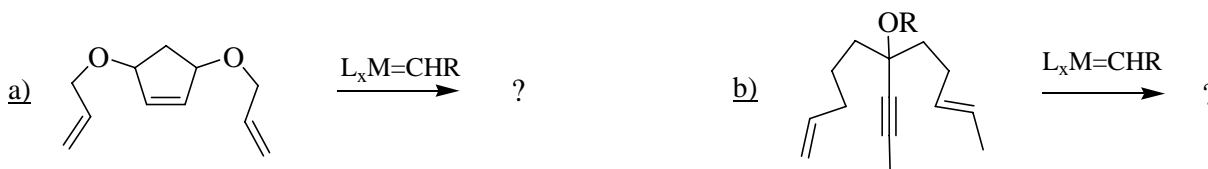


2. Объясните, почему реакция метатезиса алкенов с успехом применялась для проведения реакции между дец-9-еновой кислотой и ее нитрилом, но оказалась неэффективной при попытке провести реакцию между 10-бромодец-5-ен-1-олом и (гепт-4-ен-1-ил)циклобутаном.

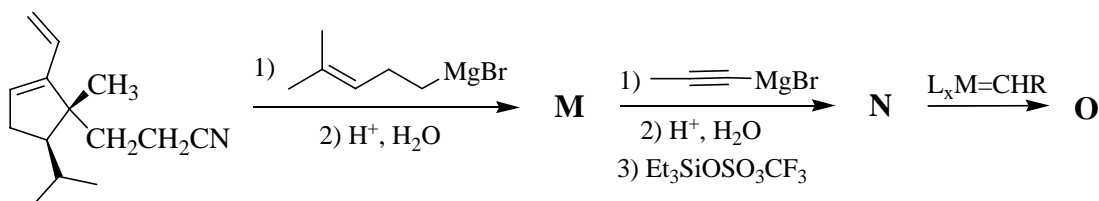
3. В конце 80-х годов был предложен метод получения некоторых полимерных соединений, которые трудно или невозможно получить с помощью классических методов. Ниже приведена схема одной из таких реакций. Напишите структуру продукта L:



4. Высокая активность разработанных катализаторов и способность некоторых из них катализировать реакции метатезиса с участием не только алкенов, но и алкинов позволили использовать их в тандемных реакциях. [Тандемными называют такие реакции, при которых первоначальный продукт (который является стабильным соединением и в других условиях мог бы быть выделен в чистом виде) в условиях реакции вступает в последующие превращения, в результате чего суммарный процесс представляет собой несколько последовательных реакций]. Предложите продукты следующих тандемных реакций:



5. Расшифруйте схему одного из самых эффективных методов синтеза полициклических функционализированных систем с использованием реакции метатезиса. Такие системы интересны, например, с точки зрения разработки новых антибактериальных агентов.



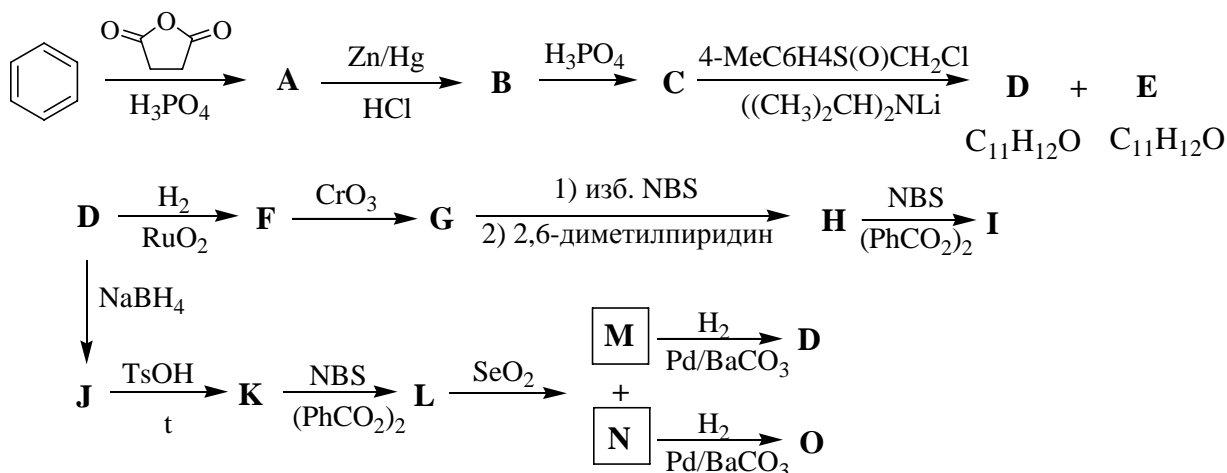
Задача 2.

«Ползи, улитка, ползи на вершину Фудзи»

Из японской поэзии

На приведенной ниже схеме приведены превращения соединений, относящихся к важному классу биологически активных соединений, широко известных в природе. В 1945 году М. Дж. С. Дьюаром были выделены первые природные соединения этого класса: *стипитатовая кислота* – продукт метаболизма микроорганизма *Penicillium stepitatum*, и *колхицин* – алкалоид, выделенный из *Liliaceae*. Некоторые фунгициды хвойных пород семейства *Cupressaceae* – третий источник природных соединений этого класса.

Вам предлагается расшифровать схему превращений производных этого класса соединений.



NBS – *N*-бромсукцинимид; TsOH – *n*-толуолсульфокислота

Известно, что: 1) **D**, **E**, **I** и **O** являются изомерными соединениями, которые при гидрировании в присутствии RuO₂ на окиси алюминия дают один и тот же продукт **P**; 2) все эти соединения реагируют с бромом, образуя продукты замещения; 3) все эти соединения реагируют с реактивами Гриньяра.

Спектры ¹H ЯМР некоторых соединений (с- синглет; д- дублет; т – триплет; м – мультиплет)

D: 1,8 м.д. (м); 1,9 м.д. (м); 2,7 м.д. (т); 2,9 м.д. (т); 7-8 м.д. (набор сигналов).

Соотношение 1 : 1 : 1 : 1 : 2

E: 2,0 м.д. (м); 2,6 м.д. (т); 2,9 м.д.(т); 3,7 м.д. (с); 7-8 м.д. (набор сигналов);

Соотношение 1 : 1 : 1 : 1 : 2

I: 2,0 м.д. (м); 2,8 м.д. (т); 3,2 м.д.(т); 7-8 м.д.(набор сигналов)

Соотношение 2 : 1 : 1 : 2

O: 2,8 м.д. (т); 3,6 м.д. (т); 7-8 м.д. (набор сигналов).

Соотношение 1 : 1 : 1

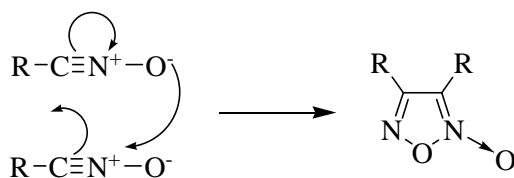
1. Напишите структурные формулы соединений **A-P**.
2. Предположите, какие основные продукты образуются при взаимодействии **D**, **E**, **I** и **O** с метилмагнийбромидом. Напишите их структурные формулы.
3. При обработке бромом в уксусной кислоте соединения **D**, **E**, **I** и **O** образуют монобромиды. Напишите их структурные формулы, а также формулы продуктов их реакции с NaOH.

Задача 3

«Мы иссушили ум наукою бесплодной...»

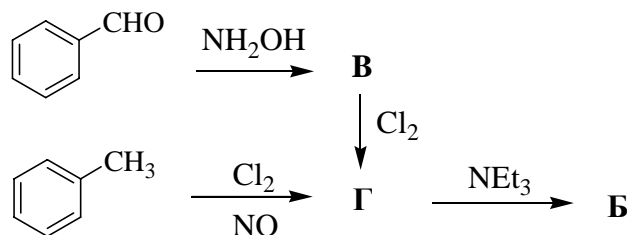
М. Ю. Лермонтов

Интересным классом гетероциклических соединений являются фуроксаны (*N*-оксиды фуразанов), которые получают обычно димеризацией нитрилоксидов:



1. Соединение фуроксанового ряда **A** было получено Кекуле еще в 1857 г. при действии брома на гремучую ртуть (фульминат ртути). Напишите его строение и предложите возможный механизм реакции, если известно, что для реакции с 5,7 г соли требуется 6,4 г брома.

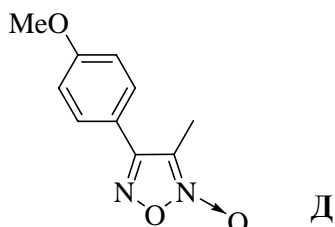
2. Фуроксан **B** можно получить согласно следующей схеме:



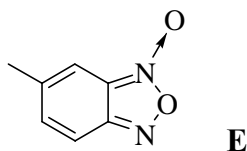
Определите структуры веществ, обозначенных буквами.

3. Простейший представитель семейства фуроксанов был получен только в 1994 г реакцией оксида азота(IV) с соединением состава $C_2H_4N_2O_2$. Предложите строение исходного соединения и напишите схему реакции.

4. Предложите способ получения несимметрично замещенного фуроксана **D** из анисового альдегида (4-метоксибензальдегида) и уксусного альдегида.



5. При нагревании **D** выше $100^\circ C$ в спектре протонного магнитного резонанса наблюдается удвоение числа сигналов. В случае бензофуроксана **E** аналогичное удвоение наблюдается уже при $35^\circ C$.



Объясните причину данного явления и различие в поведении фуроксанов **D** и **E**.

6. Спектр ПМР с удвоенным набором сигналов наблюдается также при анализе продукта термолитиза фуроксана **B** при $240-250^\circ C$. Если последнюю реакцию проводить в присутствии 4-винилфенола, спектр ПМР показывает наличие в реакционной смеси двух изомеров, имеющих сильно различающиеся структуры, а также следы третьего изомера. Объясните эти результаты, подтверждая свои выводы уравнениями химических реакций.

7. Существует около 80 способов восстановления фуроксанов, в результате чего можно получить разные продукты. Одним из наиболее ранних методов восстановления фуроксанов в фуразаны является реакция с бинарным соединением **X**, содержащим 14,87% P, для чего смесь эквимольных количеств **X** и восстанавливаемого соединения нагревают до температуры, превышающей температуру плавления фуроксана на 10-20 градусов. Примечательно, что в других реакциях соединение **X** не проявляет свойств восстановителя. Определите формулу **X**. Напишите продукт реакции между **X** и фуроксаном **D**.

Задача 4

«...Не злата, не серебра, но муз одних искал...»

А. П. Сумароков

Как реагируют серебряные соли карбоновых кислот с галогенами? В известном издании «Органические реакции» приведены пять реакций с участием иода:

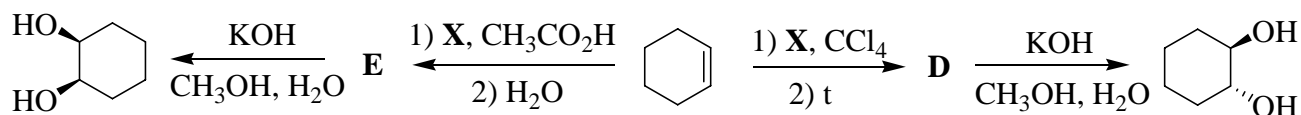


Стехиометрические коэффициенты (в расчете на 1 моль продукта) содержатся в таблице:

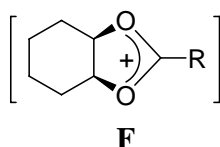
Год открытия реакции и автор	a	b	n	m	Растворитель, температура	Продукт
1861, Бородин	1	1	1	1	CCl ₄ , 78°C	A
1892, Симонини	2	1	0	1	CCl ₄ , 25°C	X
1893, Симонини	2	1	1	2	CCl ₄ , 78°C	B
1941, Олдхэм	3	2	0	3	CCl ₄ , 78°C	C
1941, Олдхэм	3	2	2	3	C ₆ H ₅ NO ₂ , >140°C	A + B

- Образование **C** и **X** происходит только при использовании I₂, в то время как получение соединений **A** и **B** возможно также с участием Cl₂ и Br₂.

- Соединение **X** позволяет проводить стереоселективный синтез 1,2-гликолей:



Доказано, что образование как **E**, так и **D** протекает через интермедиат следующего строения:

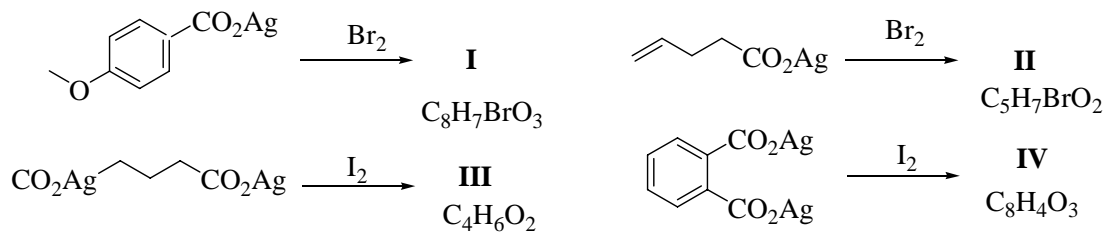


1. Определите состав **X**, предложите строение соединений **A – C**. Поясните Ваш выбор.
2. Для реакции образования **A** общепризнан механизм с участием свободных радикалов. Приведите последовательность элементарных стадий этого процесса.
3. Предложите возможную последовательность реакций, превращения **X** в **B**.

V – заключительный – этап

4. Объясните наблюдаемую стереоселективность образования 1,2-гликолей (механизм реакций алкенов с **X** и обработки KOH). Изобразите структуры **D** и **E**.

5. Иногда реакции, протекающие в условиях, аналогичных таблице приводят к неожиданным продуктам:



Предложите структурные формулы веществ **I – IV**.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**Задача 1****Демон Максвелла**

«Замуровали, демоны!!!»

Иоанн Васильевич, 16 век



«Демоном Максвелла» называют любое устройство, которое «нарушает» второй закон термодинамики и приводит к уменьшению энтропии любой термодинамической системы. Уменьшение энтропии компенсируется тем, что благодаря демонам увеличивается информация о системе.

Самый первый «демон» был придуман для разделения молекул идеального газа на холодные (медленные) и горячие (быстрые). Представьте контейнер с газом, который разделен на две равные части перегородкой с дверцей. Демон открывает дверцу для горячих молекул и закрывает перед холодными. В результате в одной половине сосуда собираются только горячие молекулы, а в другой – холодные. Решение о том, горячая молекула или холодная, дает демону информацию 1 бит. Изменение информации ΔI связано с изменением энтропии ΔS универсальным для всех систем соотношением:

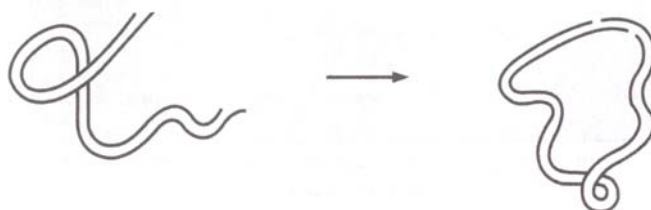
$$\Delta S + a\Delta I = 0,$$

где коэффициент a зависит от выбора единиц энтропии.

1. Контейнер объемом 22,4 л содержал азот при нормальных условиях. В результате работы демона все молекулы собрались в правой половине контейнера. Насколько уменьшилась энтропия газа (в Дж/К) и какую информацию получил демон? Определите коэффициент пропорциональности a .

2. Другой демон запер Иоанна Васильевича в лифте объемом 2 м³. Перед этим И.В. мог свободно передвигаться по всему дому объемом 20000 м³. Насколько уменьшилась энтропия И.В. и насколько увеличилась информация демона о нахождении И.В., если считать, что все объемы в доме равновероятны? И.В. можно рассматривать как одну гигантскую молекулу.

Третий демон любит замыкать молекулы ДНК в кольца. Некоторые молекулы ДНК на концах двойной спирали содержат одноцепочечные фрагменты, которые могут сцепляться друг с другом, если соответствующие основания комплементарны:



3. Пусть одноцепочечные концы содержат по одному нуклеотиду. Какова вероятность того, что основания на противоположных концах комплементарны друг другу? На сколько битов увеличивается информация при сцеплении каждой молекулы ДНК?

4. В некоторой ДНК 15% молекул – циклические. Насколько уменьшается энтропия при циклизации ДНК (в расчете на 1 моль)?

5. Приведите хотя бы один пример демона Максвелла в окружающей нас жизни.

Необходимые данные.

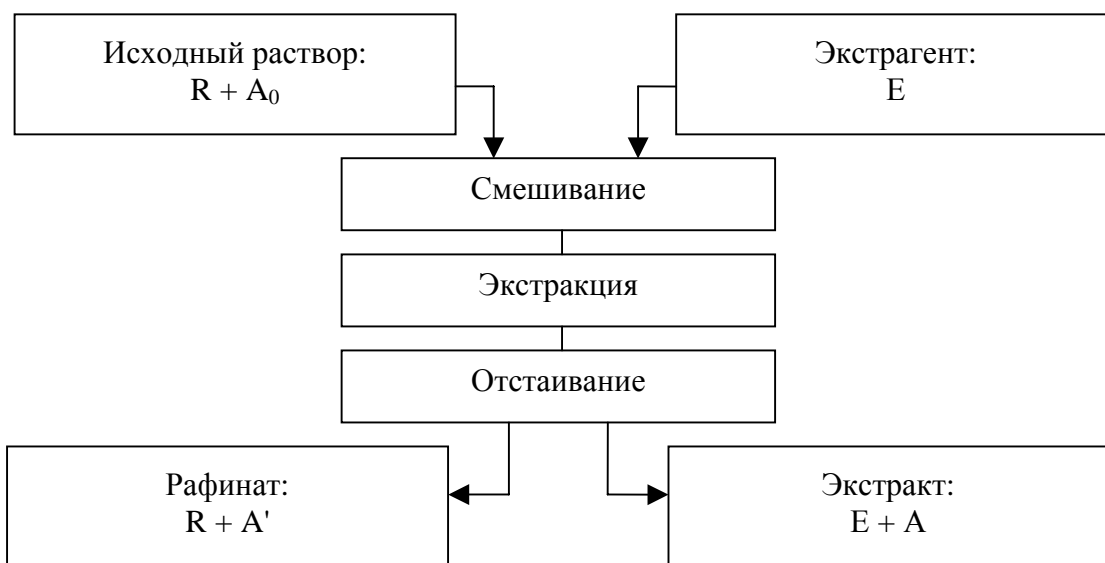
Энтропия идеального газа: $S(V) = nR \ln(V) + \text{const}$, где n – количество вещества, V – объем.

Информация I (в битах) связана с вероятностью p соотношением: $I = -\log_2 p$.

$\log_2 10 = 3,3$

Задача 2

Жидкостная экстракция широко используется в лабораторной практике и в химической промышленности для выделения и очистки соединений. Сущность проведения экстракции целевого компонента А из его раствора в растворителе R чистым экстрагентом E может быть представлена схемой:



В том случае, когда процесс экстракции ведется в течение промежутка времени, достаточного для достижения состояния равновесия, концентрации экстрагируемого компонента в экстракте и рафинате – связанные величины. Их отношение – коэффициент распределения $\alpha = C(A)/C(A')$ зависит от многих факторов. При постоянной температуре и при относительно небольших концентрациях А коэффициент α можно считать постоянным.

Приготовили 1 л раствора 1,74 г ацетона в толуоле. Пробу полученного раствора объемом 300 мл встряхивали (перемешивали) длительное время с 300 мл воды. После прекращения встряхивания и полного расслаивания концентрация ацетона в верхнем слое составила 0,01 моль/л.

1. Рассчитайте коэффициент распределения ацетона в условиях проведения эксперимента, считая воду и толуол взаимно нерастворимыми жидкостями и пренебрегая изменением объемов растворов при изменении концентрации растворенного вещества. Определите степень извлечения ацетона из толуола водой при такой однократной экстракции.
2. В каком соотношении необходимо разделить 300 мл экстрагента (воды) при проведении двухкратной последовательной экстракции ацетона из 300 мл его раствора в толуоле, чтобы степень извлечения была максимальной? Ответ подтвердите расчетами. Вычислите концентрацию ацетона в полученном рафинате и наблюдаемую степень извлечения.
3. Экстраполируйте данные на многократную последовательную экстракцию и запишите общее правило, в каком соотношении необходимо проводить деление объема экстрагента на отдельные пробы для достижения максимальной степени извлечения.
4. Рассчитайте степень извлечения, концентрацию ацетона в рафинате и концентрацию ацетона в объединенном экстракте (растворе полученном смешиванием экстрактов на последовательных стадиях экстракции) при трехкратной последовательной экстракции 300 мл толуольного раствора водой общим объемом 300 мл.
5. Как отмечалось выше, коэффициент распределения α можно считать постоянным при низких концентрациях распределяемого вещества. Дайте объяснение, почему в области высоких концентраций α не является постоянным. Попробуйте графически изобразить зависимость α описанного процесса экстракции от равновесной концентрации ацетона в толуоле и зависимость равновесной концентрации ацетона в водном растворе от его равновесной концентрации в толуоле.
6. Коэффициент распределения изомаляной кислоты в среде вода – толуол при аналогичных концентрациях имеет близкое значение к α для ацетона. Однако графики зависимости α и равновесной концентрации кислоты в водном растворе от равновесной концентрации кислоты в толуоле принципиально отличаются от графиков аналогичных зависимостей для ацетона. Изобразите эти графики и дайте объяснение наблюдаемых отличий.
7. Как Вы думаете, коэффициент распределения для бензойной кислоты будет больше или меньше α для изомаляной кислоты? Ответ обоснуйте.

Задача 3

"Если нагревать сложное тело., то только некоторая доля вещества разлагается, другая же часть остается неизменною... Каждой определенной температуре отвечает свое отношение между разложенным и нетронутым веществом... Это неполное разложение под влиянием температуры называется диссоциацией".

Д.И.Менделеев. Основы химии

2-Метил-2-нитрозопропан $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{N}=\text{O}$ (М) в растворе CCl_4 существует в равновесии со своим димером (Д), который имеет строение азодиоксисоединения.

Задание 1. Нарисуйте структурную формулу димера. Какие связи образуются между атомами азота и кислорода в процессе димеризации?

При 20°C константа равновесия процесса $\text{Д} \rightleftharpoons 2\text{М}$ $K = 2,5$ моль/л.

Задание 2. Запишите выражение для константы равновесия через концентрации мономера и димера. Какие концентрации должны фигурировать в этом выражении?

Задание 3. Рассчитайте равновесные концентрации мономера и димера, а также степень диссоциации димера (в процентах) в случае $[\text{М}]_0 = 5,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л ($[\text{М}]_0$ означает концентрацию, определенную по навеске вещества). Степень диссоциации – это отношение количества продиссоциировавшего димера к его начальному его количеству.

В спектре поглощения разбавленного раствора регистрируются две полосы поглощения: димера при $\lambda = 294$ нм и мономера при $\lambda = 680$ нм. При 20°C полоса димера примерно вдвое интенсивнее полосы мономера; при нагревании же раствора до 40°C интенсивность полосы димера снижается втрое, тогда как полоса мономера практически не изменяется.

Задание 4. В какую сторону будет смещаться равновесие $\text{Д} \rightleftharpoons 2\text{М}$ при повышении температуры? Объясните наблюдаемые изменения в спектрах при нагревании раствора. Указание: интенсивность полосы (оптическое поглощение D) связана с концентрацией вещества (c) соотношением $D = \varepsilon cl$, где ε (молярный коэффициент поглощения) – константа, зависящая от природы поглощающих молекул и не зависящая от их концентрации, c – молярная концентрация вещества, l – длина оптического пути (чаще всего $l = 1$ см).

Для изучения кинетики указанной реакции методом концентрационного скачка 0,1 мл равновесной смеси при данной температуре быстро добавляют при перемешивании в кювету с 3 мл CCl_4 при той же температуре и регистрируют изменение оптического поглощения раствора ($D_{\text{д}}$) в максимуме полосы поглощения димера.

Задание 5. В какую сторону сдвигается равновесие $\text{Д} \rightleftharpoons 2\text{М}$ при разбавлении раствора? Нарисуйте (качественно) на одном графике три кинетические кривые изменения оптического поглощения димера ($D_{\text{д}}$) со временем при температурах опыта 10, 20 и 30°C .

Для изучения кинетики той же реакции методом температурного скачка равновесную смесь нагревают на водяной бане до практически полной диссоциации димера (это происходит примерно при $70 - 75^\circ\text{C}$), а затем быстро охлаждают до заданной температуры.

Задание 6. В какую сторону сдвигается равновесие $\text{Д} \rightleftharpoons 2\text{М}$ при охлаждении раствора? Нарисуйте (качественно) на одном графике три кинетические кривые изменения оптического поглощения димера ($D_{\text{д}}$) со временем при температурах опыта (после охлаждения смеси) 10, 20 и 30°C .

Для определения энтальпии процесса диссоциации $D \rightarrow 2M$ измеряли оптическое поглощение димера (после наступления равновесия) при разных температурах. Для $[M]_0 = 0,005$ моль/л были получены следующие результаты:

$t, ^\circ\text{C}$	20,0	30,0	39,0	48,0	60,0
D_d	1,83	0,95	0,53	0,33	0,17

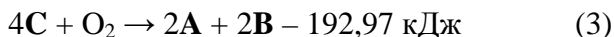
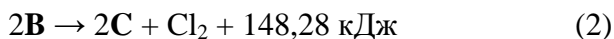
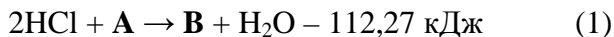
Константа равновесия связана с энтальпией процесса диссоциации ΔH уравнением

$K = K_0 e^{-\Delta H/RT}$, где K_0 – константа, не зависящая от температуры, $R = 8,31$ Дж/(моль К) – газовая постоянная, T – абсолютная температура. Это же уравнение можно записать в виде $\ln K = \ln K_0 - \Delta H/RT$.

Задание 7. Свяжите равновесную концентрацию димера в условиях опыта с температурой, затем замените в полученном выражении равновесную концентрацию димера на пропорциональную ей величину оптического поглощения димера D_d и рассчитайте графическим методом по приведенным экспериментальным данным значение ΔH для реакции диссоциации (построив линейный график в нужных координатах); укажите также знак величины ΔH . Является ли реакция диссоциации димера экзо- или эндотермической?

Задача 4

Некоторый каталитический процесс при 625°C может быть описан тремя уравнениями реакций (с коэффициентами):



A, B, C – бинарные вещества, **C** содержит 64,19 масс. % металла.

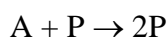
1. Напишите полное уравнение реакции, катализируемой соединениями металла.
2. Определите состав соединений **A – C**. Ответ подтвердите расчетом.
3. Выразите $\Delta_r H$ катализируемой реакции (п 1) через теплоты отдельных стадий.
4. Какие способы получения целевого продукта катализируемой реакции используются в промышленном масштабе и в лаборатории (приведите по одному примеру).
5. Стехиометрическую смесь исходных веществ для проведения реакции ввели в реактор при $p = 1$ атм и $T = 625^\circ\text{C}$, выход продукта составил $2/3$. Найдите константу равновесия (K_p) катализируемой реакции в условиях эксперимента.
6. Рассчитайте величину $\Delta_r S$ рассматриваемой реакции, протекающей в газовой фазе при $p = 1$ атм. и 625°C . Для расчета используйте величину $\Delta_r H$, рассчитанную Вами в п 3, K_p из п 5 и уравнение:

$$-RT \cdot \ln(K_p) = \Delta_r H - T \cdot \Delta_r S.$$

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ.**Задача 1**

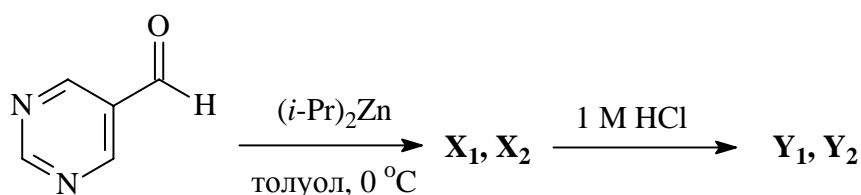
Для природных соединений характерна оптическая изомерия: почти все природные аминокислоты имеют L-конфигурацию, а сахара – D-конфигурацию. Одно из объяснений этого странного явления природы основано на идее хирального автокатализа, согласно которой оптически активные продукты некоторых реакций могут быть катализаторами своего собственного образования: чем больше одного из оптических изомеров находится в смеси, тем быстрее идет его дальнейший синтез.

1. Простейшая схема автокатализа описывается уравнением:



Для этой схемы напишите выражение, описывающее зависимость скорости реакции от концентраций реагентов. Изобразите (качественно) график зависимости концентрации продукта P от времени. Примите, что в начале реакции концентрация P мала, хотя и отлична от 0.

Первая в истории реакция хирального автокатализа была открыта в начале 1990-х годов. При взаимодействии пиримидин-5-карбальдегида с диизопропилцинком в толуоле образуется смесь энантиомеров X_1 и X_2 , которая при последующем кислотном гидролизе превращается в смесь энантиомерных спиртов Y_1 и Y_2 :



2. Изобразите структурные формулы любого энантиомера X и любого энантиомера Y (без стереохимической информации).

Оказалось, что присутствие в исходной смеси небольшого количества одного из продуктов (Y_1 или Y_2) селективно ускоряет последующее образование именно этого энантиомера, что приводит к энантиомерному обогащению смеси продуктов. Если в смеси двух энантиомеров содержится a молей одного изомера и b молей другого ($a > b$), то энантиомерный избыток (ЭИ) первого изомера определяется так:

$$\text{ЭИ} = \frac{a - b}{a + b} \cdot 100\%$$

В одном из опытов к толуольному раствору, содержащему 1.2 ммоль $(i\text{-Pr})_2\text{Zn}$, 29,4 мг Y_1 и 1,1 мг Y_2 , добавили 108 мг пиримидин-5-карбальдегида и после ряда процедур выделили продукт, содержащий 120,9 мг Y_1 и 5,7 мг Y_2 .

3. Рассчитайте общий выход реакции по обоим энантиомерам (без учета исходного катализатора), а также энантиомерный избыток Y_1 : а) в исходном катализаторе, б) во всей

полученной смеси, в) во вновь образовавшемся продукте реакции, без учета исходного катализатора.

Энантиомерный избыток энантиомера можно увеличить, если провести ряд последовательных синтезов, каждый раз добавляя реагенты к уже имеющимся продуктам. Предположим, что при каждом синтезе выходы двух энантиомеров относятся друг к другу как квадраты их количеств, имеющих в смеси к началу синтеза. Пусть к катализатору, содержащему 1 ммоль смеси Y_1 и Y_2 с энантиомерным избытком Y_1 40%, каждый раз добавляют по 1 ммоль альдегида и диизопропилцинк.

4. Считая, что реагенты количественно превращаются в продукты, определите энантиомерный избыток Y_1 в смеси после: а) одной реакции, б) трех реакций.

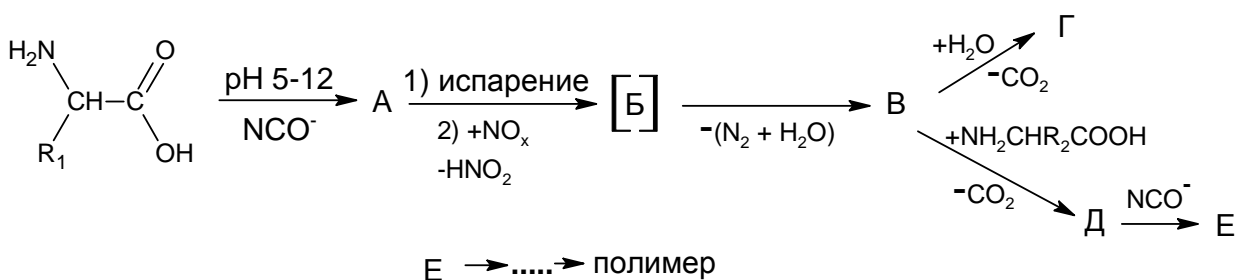
5. Каждая реакция занимает около 3 суток. Сколько примерно времени потребуется, чтобы увеличить энантиомерный избыток до 99%?

Задача 2

«И создал Господь Бог человека из праха земного, и вдунул в лице его дыхание жизни, и стал человек душою живою.»

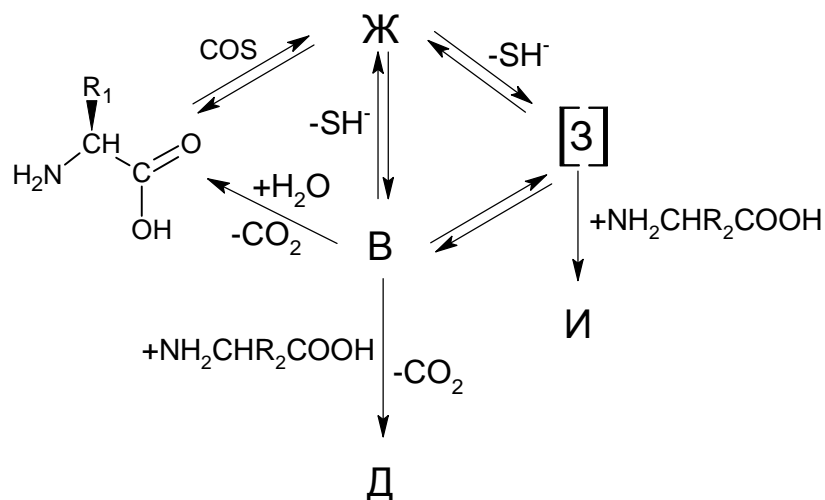
Книга Бытия, 2,7

Вопрос о происхождении жизни на Земле до сих пор не имеет однозначного ответа. Существует множество теорий, пытающихся объяснить образование первых органических молекул в первичном океане. И главной загадкой является, конечно, появление первых полимерных молекул. В одной из таких теорий предложена схема синтеза **биополимеров** (названная первичной помпой) на стыке первичных океана и суши из растворенных веществ. Ниже приведена гипотетическая схема получения прообразов первых биополимеров:



Другое

предположение основано на том, что в те далекие времена в атмосфере существовал карбонилсульфид, вулканический газ, который также мог принимать участие в образовании полимерных веществ. Интересно, что и в этой схеме ключевым является вещество **В**. Ниже приведена экспериментально доказанная схема получения полимерных веществ в растворе, через который пропускали газообразный COS.



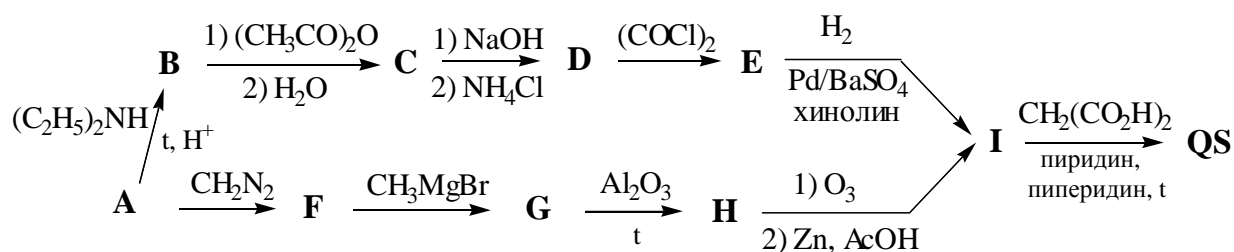
Кроме того, вещество **В** можно получить в лабораторных условиях. Впервые о синтезе и последующей поликонденсации веществ такого типа сообщил Г. Лейкс 100 лет назад (в 1906 году), то есть тогда, когда науки о полимерах еще и не существовало!

1. Напишите структурные формулы веществ **А-Е** (первая схема).
2. Грубо разбив шкалу pH на три области – кислую, нейтральную и щелочную–, отметьте, в какой области значений pH получают вещества **Г** и **Д**. Обоснуйте свое предположение.
3. Может ли вещество **Е** подвергаться такому же превращению, как и вещество **А**? Если да, напишите схему реакции.
4. Напишите схему превращения вещества **Е** в полимер.
5. Сохранится ли конфигурация α -атома углерода в результате превращения исходной аминокислоты в вещество **Д**?
6. Напишите структурные формулы веществ **Ж-И** (вторая схема). Для вещества **И** укажите абсолютную конфигурацию при условии, что конфигурации α -атомов углерода первой и второй аминокислот совпадают.
7. Продукты **Д** и **И** подвергли электрофоретическому разделению на бумаге. Примерно посередине длинной полосы специальной бумаги проводится линия, на которую наносятся исследуемые вещества. Затем бумага смачивается и помещается в камеру для бумажного фореа, после чего включается электрический ток, и молекулы движутся под действием электрического поля. Каково будет поведение веществ **Д** и **И**, если:
 - а) электрофорез проводят в буфере с pH 2?
 - б) электрофорез проводят в буфере с pH 7?
 - в) электрофорез проводят в буфере с pH 12?

Задача 3

*«Важней всего погода в доме,
а все иное – суета...»
Из песни*

Насекомые поддерживают «погоду в доме» химическими веществами. С их помощью насекомые передают друг другу, что, где и как они должны делать. Более того, строгая иерархия в пчелином рое также поддерживается «химическим оружием»: чтобы другие пчелы не могли размножаться, пчелиная матка выделяет специальное соединение, называемое «веществом королевы» («Queen substance», **QS**). Было найдено, что при взаимодействии с 2,4-динитрофенилгидразином оно образует осадок желтого цвета. Другой желтый осадок образуется при обработке раствора **QS** иодом и щелочью. Раствор 138 мг выделенного «вещества королевы» разделили на три равные части и титровали 0,01 М NaOH. На нейтрализацию потребовалось 24,9, 25,1 и 24,9 мл раствора щелочи. Два независимых синтеза **QS** (см. схему) из доступных соединений **A** и **F**, одно из которых можно превратить в другое действием диазометана, подтвердили предложенную структуру «вещества королевы». В результате элементного анализа **QS**, полученного двумя путями, содержание углерода в нем было определено как 65,48% и 65,3%, а водорода: 8,79% и 8,9%.



1. Объясните проведенные качественные реакции и результаты титрования, приведя соответствующие реакции и расчеты.
2. Расшифруйте схему и установите структуры соединений **A-I** и **QS**.
3. Напишите возможный механизм превращения **C** в **D** и укажите побочную реакцию, которая может протекать на этой стадии (все остальные стадии протекают однозначно).

Задача 4

*«Есть одна любовь – та, что здесь и сейчас
Есть другая – та, что всегда;
Есть вода, которую пьют, чтобы жить,
И есть живая вода.»
Nautilus Pompilius, «Живая вода»*

Рецепт приготовления «живой воды»:

К выпрямителю тока подключают две стальные пластины, одну из них помещают в холщовый мешочек, после чего обе пластины погружают в стеклянную банку объемом 1 л, заполненную водой. Когда мешочек, в который помещена пластина, заполнится водой, выпрямитель подключают к сети. Через раствор пропускают ток в течение 3 минут. В холщовом мешочке образуется «мертвая вода» (далее **МВ**), в остальной части банки – «живая

вода» (далее **ЖВ**). (Г. З. Минеджян, Сборник по народной медицине и нетрадиционным способам лечения, с. 317-319)

ЖВ имеет $pH = 10,3$, в емкости, где она была получена, виден белый осадок. **МВ** – окрашена в слабо-желтый цвет, имеет резкий запах и $pH = 4,3$. Состав воды, использованной для электролиза, приведен в таблице:

Ион	Na^+	K^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Cl^-
С, мг/л	2,66	0,97	8,0	1,2	27,5	4,5	3,4

После перечисления способов применения **МВ** и **ЖВ**, автор методики приводит примечание: *При употреблении **ЖВ** часто возникает жажда, ее следует утолять компотом или чаем с добавлением яблочного уксуса.*

1. Какие химические реакции протекают в процессе приготовления **МВ** и **ЖВ**? Сделайте предположения о качественном составе **МВ** и **ЖВ**. Какова роль холщового мешка? Какие компоненты **МВ** обуславливают её цвет и запах.

2. Какой из электродов (катод или анод) находится в холщовом мешочке?

3. Поясните примечание автора.

4. а) Оцените минимальное время электролиза воды (приведенного состава), после которого будет получаться **МВ**, проявляющая наибольшую активность в отношении болезнетворных бактерий, считая для токообразующей реакции выход по току 100%.

б) Оцените массу белого осадка, образующегося при этом.

в) Определите максимально возможные значения: i) pH **ЖВ**, ii) pOH **МВ**.

Для простоты считайте, что объем как катодного, так и анодного растворов равен 0,5 л. Изменением объема раствора во время электролиза пренебречь. $I = 0,3$ А, $F = 96500$ Кл/моль.

5. Объясните действие жидкостей в рекомендуемых автором процедурах:

а) При зубных болях полезно полоскать ротовую полость 10 -15 минут **МВ**.

б) При болях в желудке – выпить полстакана **ЖВ**.

Какие недостатки имеют эти рекомендации?