

Уважаемые участники!

Во второй теоретический тур включены четыре блока задач: «Неорганическая химия», «Органическая химия», «Физическая химия» и «Химия и жизнь». Каждая задача оценивается в 15 баллов. В Ваш актив будут зачтены *четыре (4) решенные Вами задачи с максимальным результатом*. Обязательное условие: участники из *9 классов* выбирают задачи не менее, чем из *двух (2)* различных блоков, из *10 классов* – не менее, чем из *трех (3)* блоков, из *11 классов* – не менее, чем из *четырёх (4)* блоков.

Желаем удачи!

Содержание

Неорганическая химия.....	2
Задача 1.....	2
Задача 2.....	2
Задача 3.....	4
Задача 4.....	5
Задача 5.....	6
Физическая химия.....	8
Задача 1.....	8
Задача 2.....	9
Задача 3.....	10
Органическая химия.....	13
Задача 1.....	13
Задача 2.....	13
Задача 3.....	15
Задача 4.....	15
Химия и жизнь.....	17
Задача 1.....	17
Задача 2.....	18
Задача 3.....	19

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Неорганическая химия

Задача 1.

“Я понял все. Мне все равно.
Я не боюсь. Мой разум ясен.”
А. Белый “В темнице” 1907 г.

Вещества А-Д разлагаются с образованием одних и тех же двух простых газообразных веществ (н.у.), теплоты *разложения* и плотности смеси газообразных продуктов представлены в таблице:

соединение	А	Б	В	Г	Д
$T_{\text{плавления}}, ^\circ\text{C}$	-90	3,5	-117	-59	-116
$T_{\text{кипения}}, ^\circ\text{C}$	80	~203	44,5	9,7	2
$d_{\text{смеси}}(\text{н.у.}), \text{г/л}$	1,815	1,864	2,009	2,009	2,589
$\Delta_r H^\circ, \text{кДж/моль}$	-272,0	?	?	-102,6	-80,3

1. Определите состав веществ А-Д. Ответ обоснуйте.
2. Изобразите пространственное строение молекул соединений А-Д при н.у.
3. Запишите уравнения реакций разложения веществ А-Д.
4. Предложите способ получения любых трех веществ из числа А-Д, исходя из продукта разложения (т.е. простого вещества) с большей молярной массой и доступных реагентов.
5. Обозначим a – энергия разрыва одинарной связи, b – кратной связи в соединениях А-Д, c – энергия атомизации продукта разложения с большей молярной массой, d – энергия атомизации продукта разложения с меньшей молярной массой.
 - а) Приведите выражения $\Delta_r H^\circ$ для веществ А-Д через параметры $a - d$.
 - б) Оцените теплоты *образования* Б и В в газовой фазе исходя из п. а) по имеющимся термодатумам ($\Delta_r H^\circ$ приведены для разложения в газовой фазе).

Задача 2.

“Непоправимое мое
припоминается бывшее...”
А. Белый “В поле” 1907

Георгиновая бумага.

Приготовление. Варят в воде или настаивают в спирте фиолетовые лепестки *Georgina purpurea* и в полученный настой обмакивают полоски бумаги. Высушенная бумага должна иметь красивый, но не очень темный голубовато-фиолетовый цвет. Если же цвет бумаги окажется слишком красным, то прибавляют к тинктуре немного аммиака.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Употребление. Георгиновая бумага окрашивается кислотами в *красный*, а щелочами в *красивый зеленый цвет*. Следовательно, она может вполне заменить лакмусовую бумагу. Крепкие растворы едких щелочей окрашивают ее в желтый цвет.

III. Таблица Дитериха,

показывающая предел чувствительности реактивной бумаги.

Реактивная бумага из:	Степень разбавления.			
	SO ₃	HCl	KOH	NH ₃
Лакмуса (синяго)	40000	50000	-	-
« (краснаго)	-	-	20000	60000
Куркумы	-	-	18000	35000
Алканны (красной)	-	-	25000	80000
« (синей)	60000	80000	-	-
Кампешеваго дерева	-	-	35000	90000
Фернамбука	-	-	30000	80000
Георгины	8000	10000	8000	20000
Черники	-	-	6000	15000
Бузины	-	-	5000	10000
Крушины	-	-	15000	35000
Кошенили	8000	10000	-	-
Ревеня	-	-	8000	20000
Луковой шелухи	-	-	8000	20000
Фенолфталеина	-	-	20000	-
Тропеолина	10000	15000	-	-
Розоловой кислоты	-	-	20000	90000
Конго краснаго	2500	3000	-	-

(А.И. Коренблит "Химические реактивы", М., 1902, стр. 66, 87)

1. Индикаторы, используемые в химическом анализе, характеризуются значением (интервалом) рН ($\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$) изменения окраски. Для приведенных в таблице индикаторов определите значения рН перехода окраски. Для расчетов используйте значения: $\text{pK}_b(\text{NH}_3) = 4,75$, $\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{SO}_4) = -3$, $\text{pK}_{a2}(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,9$.

2. Для индикатора, приготовленного из георгина *Georgina purpurea*, определите граничные значения рН (интервалы рН) изменения окраски.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

3. Сколько грамм гидрокарбоната натрия потребуется для приготовления 100 мл 1 М раствора. Какую окраску даст индикатор, приготовленный из георгина *Georgina purpurea*, если $pK_{a1}(H_2CO_3) = 6,35$; $pK_{a2}(H_2CO_3) = 10,33$?

4. Часть полученного раствора гидрокарбоната натрия осторожно нагрели до прекращения газовой выделения. Что содержится в полученном растворе? Какова его концентрация? Какова окраска индикатора *Georgina purpurea* в полученном растворе?

5. Используя 1 М раствор $NaHSO_4$, можно провести титрование полученного раствора (аликвота 10 мл) с индикатором, приготовленным из георгина *Georgina purpurea*. При добавлении каких объемов раствора $NaHSO_4$ будет происходить изменение окраски?

Задача 3.

*“Киркою рудокопный гном
Согласных хрусты рушит...”
А. Белый*

При прокаливании в токе кислорода некоторых минералов **А - Г** образуется одно и то же бинарное твердое вещество **Х** черного цвета. Изменение массы навесок по сравнению с исходными, а также плотность смесей газообразных продуктов до поглотителей (ρ_1) с P_2O_5 и $NaOH$ и между ними (ρ_2), через которые последовательно пропускается образующаяся в каждом из опытов газовая смесь, приведены в таблице:

Минерал	Окраска	$\Delta m/m \cdot 100\%$	ρ_1 (н.у.), г/л	ρ_2 (после P_2O_5), г/л
<i>А</i>	Зеленая	-28,0	1,384	1,964
<i>Б</i>	Синяя	-30,8	1,577	1,964
<i>В</i>	Красная	+11,2	нет газообразных продуктов	
<i>Г</i>	Черная	0,00	???	???

• Вещества **А** и **Б** состоят из четырех элементов и имеют одинаковый качественный состав, **В** и **Г** – бинарные соединения.

• Все газообразные продукты прокалывания минералов **А- Г** полностью поглощаются $NaOH$.

1. Определите состав неизвестных веществ, ответ подтвердите расчетом.
2. Напишите уравнения реакций, упомянутых в условии (сжигание и поглощение газов).
3. Приведите названия хотя бы двух из минералов: **Х** (он тоже встречается в природе), **А – Г**.
4. Заполните ячейки ρ_1 и ρ_2 для **Г**.

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 4.

*“Передо мною мир стоит
Мифологической проблемой:
Мне Менделеев говорит
Периодической системой.”
А. Белый “Первое свидание” 1921*

Вам предстоит заполнить кроссворд, вписав в него по вертикали названия элементов и минералов, фамилии ученых, географические названия, и ответить на некоторые вопросы.

	Одна и та же буква (по горизонтали)
	Другая одна и та же буква (по горизонтали)
?	Некоторые другие буквы
	Букв нет

1	2	3	4	5	6	7	8	9

По вертикали.

1. Селение на о. Руслаген (около Стокгольма), в окрестностях которого лейтенант К. Аррениус в 1787 г нашел один замечательный минерал.
2. Первоначальное название этого замечательного минерала, найденного К. Аррениусом.
3. Химический элемент, выделенный в виде бесцветной “земли” из этого замечательного минерала в 1879 г Ж.К.Ж. Мариньяком.
4. Химический элемент, выделенный в виде белой “земли” из этого замечательного минерала в 1843 г. К. Мозандером и полученный в форме простого вещества Ф. Велером металлотермией хлорида.
5. Химический элемент, выделенный из этого замечательного минерала в виде коричневой “земли” с содержанием кислорода 14,98%.
6. Химический элемент, выделенный из этого замечательного минерала, дающий соли розового цвета.
7. Новое название этого замечательного минерала, данное в честь знаменитого химика, обнаружившего в 1794 г. присутствие в нем новых элементов.

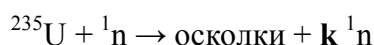
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

8. Химический элемент, названный в честь этого химика.
9. Фамилия знаменитого химика, исследовавшего в 1794 г этот замечательный минерал.
 1. Определите слова кроссворда.
 2. Напишите уравнение реакции, которую Ф. Велер использовал для получения простого вещества (см. слово 4).
 3. Напишите уравнение реакции образования коричневой “земли“ при термическом разложении азотнокислой соли (см. слово 5).
 4. Напишите уравнение реакции растворения простого вещества (см. слово 4) в соляной кислоте. Попробуйте предсказать окраску полученного раствора.
 5. Из этого замечательного минерала был выделен еще один элемент, название которого связано с Россией. Как он называется?
 6. Для простого вещества, образованного элементом, имеющим атомный номер на 3 единицы меньше, чем “российский”, напишите уравнение реакции его растворения в соляной кислоте и попробуйте предсказать окраску образующегося раствора.
 7. Темно-коричневый оксид этого же элемента, образующийся при термическом разложении нитрата, содержит 17,23% кислорода. Определите состав оксида и напишите уравнение реакции разложения нитрата.

Задача 5.

Памяти Ю.Н. Сычёва
 “Мир рвался в опытах Кюри
 Атомной, лопнувшей бомбой.”
 А. Белый “Первое свидание” 1921

65 лет назад, в декабре 1942 г группа ученых в США (в том числе Энрико Ферми) впервые наблюдала самоподдерживающуюся ядерную реакцию на ядрах ^{235}U :

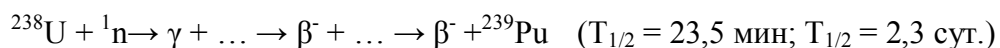
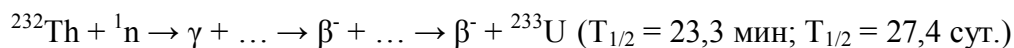


Известны три вида нуклидов, которые целесообразно использовать в качестве топлива атомных электростанций (АЭС):

Ядро	^{233}U	^{235}U	^{239}Pu
E, Дж/моль	Нет данных	$19 \cdot 10^{12}$	$20 \cdot 10^{12}$
$T_{1/2}$ лет (α – распад)	$1,59 \cdot 10^5$	$7,04 \cdot 10^8$	$2,41 \cdot 10^4$
Среднее значение k	2,2	2,5	2,9
$M_{\text{критическая}}$, кг	50	16	11

Получение нуклидов:

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



${}^{235}\text{U}$ получают выделением из природной смеси изотопов в виде UF_6 .

1. Приведите уравнения ядерных превращений, в ходе которых получают ${}^{233}\text{U}$ и ${}^{239}\text{Pu}$.
2. Запишите уравнения реакций α – распада ядер ${}^{233}\text{U}$, ${}^{235}\text{U}$ и ${}^{239}\text{Pu}$.
3. Вычислите минимальную работу, которую необходимо совершить, чтобы сконцентрировать 1 моль UF_6 , содержащего 99% ${}^{235}\text{U}$ в смеси изотопов при 25°C ¹.

$$2,303 \cdot RT \cdot \lg(C_{\text{конц}}/C_{\text{исходн}}), \quad R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

4. Закон радиоактивного распада: $N(t) = N_0 \cdot \left(\frac{1}{2}\right)^{\frac{t}{T_{1/2}}}$

$N(t)$ – число ядер в момент времени t , N_0 – исходное число ядер, $T_{1/2}$ – период полураспада ядер данного изотопа.

Какое время пройдет с момента обновления боезапаса до тех пор, когда объединение двух образцов ${}^{235}\text{U}$ массой 9 и 11 кг не приведет к ядерному взрыву?

5. Возможно ли протекание цепной реакции деления ядер при следующих условиях:
 - а) между ${}^{235}\text{U}$ и ${}^{239}\text{Pu}$, б) $k = 1$, в) без иницирующего источника ${}^1_0\text{n}$, г) без выделения тепла?
6. Предложите последовательность ядерных превращений, в ходе которых в природе из ${}^{238}\text{U}$ образуется ${}^{234}\text{U}$. Помните, что трансурановые элементы, предположительно, могли быть получены Ферми только при использовании мощных источников нейтронов!

¹ Состав природного урана ${}^{238}\text{U}$ – 99,2831%, $T_{1/2} = 4,51 \cdot 10^9$ лет; ${}^{235}\text{U}$ – 0,7115%; ${}^{234}\text{U}$ – 0,0054%, $T_{1/2} = 2,70 \cdot 10^7$ лет.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Физическая химия

Задача 1

Для охлаждения реакционных растворов в лабораторной практике часто используют охлаждающие смеси. Имеется немало различных рецептов изготовления таких смесей, но наиболее распространенные и легко доступные охлаждающие смеси готовят из различных неорганических солей, воды и снега или льда. Эффективность таких охлаждающих смесей зависит от количества теплоты, которое поглощается при растворении данной соли. Величина энтальпии растворения солей главным образом зависит от энергии (энтальпии в первом приближении) кристаллической решетки этой соли и энтальпии гидратации.

Энергия кристаллической решетки – это изменение внутренней энергии при "разборке" кристалла на исходные структурные единицы (для солей – ионы). Она не может быть измерена напрямую, но ее можно связать с другими энергетическими величинами, используя цикл Борна-Габера, в основе которого лежит закон Гесса. В этом цикле полагают, что кристаллическая соль **MX** образуется в результате следующих изменений:

- а) один моль **MX** превращается в простые вещества в их стандартных состояниях;
- б) простые вещества в их стандартных состояниях превращаются в газообразные атомы;
- в) образовавшиеся атомы превращаются в газообразные ионы;
- г) газообразные ионы конденсируются в кристаллическую решетку **MX**.

В приведенной ниже таблице представлены справочные термодинамические величины, которые Вам могут понадобиться при ответе на вопросы задачи.

Энтальпия растворения ² , $\Delta_{\text{раств.}}H^\circ$, кДж/моль		Энтальпия образования, $\Delta_f H^\circ$, кДж/моль	
NaCl	+4,3	NaCl _(тв)	-411
Na ₂ CO ₃	-23,5	CaCl _{2 (тв)}	-795
NH ₄ NO ₃	+25,6	Потенциалы ионизации, I, кДж/моль	
MgSO ₄	-84,9		
CaCl ₂	-82,9	Na _(г) → Na ⁺ _(г) + e ⁻	+495
CaCl ₂ · 6H ₂ O	+18,1	Ca _(г) → Ca ²⁺ _(г) + 2e ⁻	+1735
Энтальпия сублимации, $\Delta_{\text{суб.}}H^\circ$, кДж/моль		Энергия диссоциации, кДж/моль	
		D_{Cl_2}	+244
Na _(тв) → Na _(г)	+109	Сродство к электрону, кДж/моль	
Ca _(тв) → Ca _(г)	+193	E_{Cl}	-349

² Энтальпия растворения приведена для разбавления, близкого к бесконечному.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

1. Какие из перечисленных в таблице солей можно использовать для приготовления охлаждающих смесей? Какая из них наиболее эффективна для приготовления охлаждающей смеси? Дайте необходимые пояснения.
2. Для наиболее эффективной в приготовлении охлаждающей смеси соли оцените, на сколько градусов изменится температура при растворении 100 г ее в 1 л воды. Теплоемкость полученного раствора примите равной теплоемкости воды (4,2 Дж/(г·К)).
3. При каких значениях $\Delta_r G^\circ$ процесс протекает самопроизвольно в стандартных условиях? Как Вы думаете, почему, несмотря на эндотермический эффект растворения солей в воде, они все же растворяются?
4. Запишите выражение, связывающее энтальпии растворения ($\Delta_{\text{раств.}}H^\circ$), кристаллической решетки ($\Delta_{\text{кр.реш.}}H^\circ$) и гидратации ($\Delta_{\text{гидр.}}H^\circ$).
5. Используя данные энтальпий растворения безводного хлорида кальция и его гексагидрата, а также выражение, полученное Вами в пункте 4, попробуйте объяснить, почему энтальпии растворения этих веществ не только сильно различаются, но даже имеют разный знак.
6. Вычислите энтальпию реакции полной дегидратации гексагидрата хлорида кальция.
7. Используя цикл Борна-Габера, найдите энтальпии (энергии) кристаллических решеток NaCl и CaCl₂.
8. Вычислите энтальпии гидратации солей, указанных в пункте 7.

Задача 2

«Для силикагеля характерны большая величина поверхности и высокая пористость».

(Химическая энциклопедия, т.3, с. 341)

Эврика!

Для определения поверхности силикагеля студент использовал метод низкотемпературной адсорбции азота. Он поместил навеску вещества массой 0,500 г в ампулу объемом 0,5 см³ и соединил ее капилляром с сосудом объемом 350 см³, наполненным азотом. После охлаждения ампулы до 80 К (азот кипит при 77 К) давление в сосуде (при 22°C) снизилось на 15,2 мм рт.ст. в результате адсорбции азота, который образовал на поверхности силикагеля сплошную мономолекулярную пленку.

1. Определите удельную поверхность силикагеля (м²/г), если молекула азота занимает на поверхности площадь 0,16 нм².
2. Почему в ходе опыта надо было сильно охлаждать образец силикагеля?

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

3. На каком расстоянии нужно сделать метки на ребрах сплошного кубика объемом 1 см^3 , чтобы, проведя идеальные распилы по ним, получить маленькие "кубики" с такой же общей поверхностью, как у 1 г силикагеля?

Для получения информации о структуре поверхности студент обработал другой образец силикагеля (на его поверхности находятся группы $=\text{Si}-\text{OH}$) раствором стабильного свободного радикала $\text{Cl}_3\text{Si}-\text{CH}_2-\text{N}(\text{R})\text{O}^\bullet$, а продукт подверг гидролизу.

4. Запишите уравнение "прививки" стабильного радикала к поверхности.

Студент поместил сухой образец привитого силикагеля на доньшко стеклянной цилиндрической ампулы (внешний диаметр 5,0 мм) и удалил из нее воздух. После отсоединения от вакуумной установки отпайкой ампула имела длину 25 см. Методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) студент определил, что в образце содержится $1,60 \times 10^{18}$ свободных радикалов. Затем он взвесил ампулу на чувствительных электронных весах (6,85697 г), аккуратно вскрыл ее, выбросил образец, вымыл и высушил ампулу и снова взвесил ее вместе с отрезанной частью (6,85267 г). По разности он определил массу образца, а по количеству свободных радикалов – плотность их прививки на поверхности силикагеля. Однако руководителю результат не понравился, и он попросил студента еще раз все проверить.

5. Какую площадь на поверхности силикагеля занимал один свободный радикал по расчетам студента? Почему это значение не понравилось руководителю?

6. Какую ошибку допустил студент, определяя плотность прививки? Рассчитайте по его экспериментальным данным правильное значение площади на поверхности, занимаемой одним свободным радикалом.

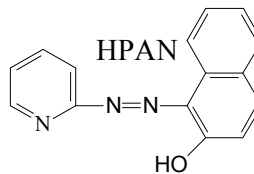
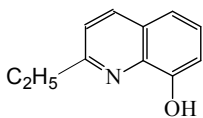
Указание. Чувствительные весы находились в помещении при температуре 18°C и атмосферном давлении 750 мм рт.ст.

Задача 3

Экстракция — это физико-химический процесс распределения вещества между двумя фазами (обычно между водой и органическим растворителем), а также соответствующий метод выделения, разделения и концентрирования веществ. Соединение в органической фазе, ответственное за образование экстрагируемого соединения, называют экстрагентом. Примером могут служить 2-этил-8-оксихинолин или 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (HPAN):

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

2-этил-8-оксихинолин



Инертный органический растворитель (CHCl_3 , бензол) называют разбавителем. Экстракт — органическая фаза, отделенная от водной фазы и содержащая экстрагированное соединение. Константа распределения вещества — это отношение концентраций вещества в органической и водной фазах:

$$K_D = \frac{[A]_{(o)}}{[A]_{(в)}}$$

Коэффициент распределения — это отношение суммарных концентраций всех форм вещества в двух фазах:

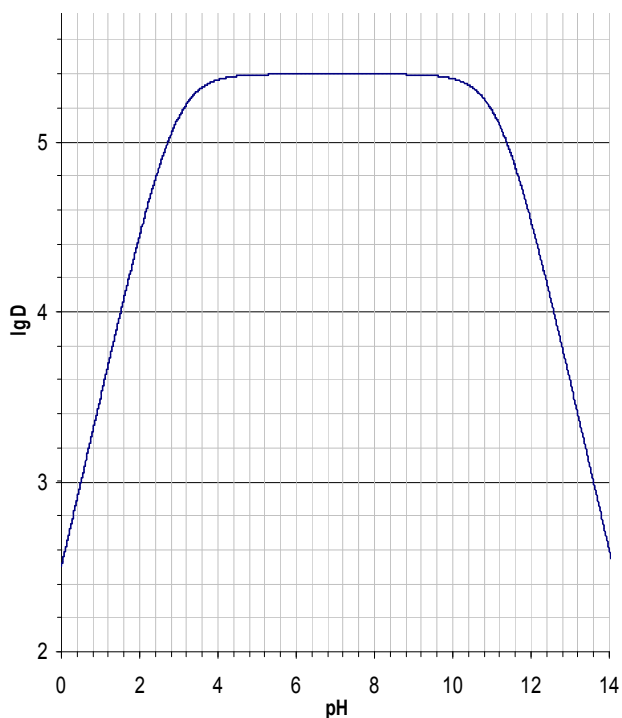
$$D = \frac{c_{(o)}}{c_{(в)}}$$

Значение D зависит от условий экстракции (рН, концентрация экстрагента), тогда как K_D постоянна (при постоянной ионной силе раствора).

1. Нарисуйте строение комплексных соединений, образуемых цинком (II) и алюминием (III) с 2-этил-8-оксихинолином и 8-оксихинолином. Каковы координационные числа ионов, дентатность лигандов, геометрия комплексов?

2. Учитывая, что при экстракции в органическую фазу переходят незаряженные комплексы, объясните, почему для экстракционного выделения ионов Zn^{2+} в присутствии ионов Al^{3+} предпочтительней выбрать 2-этил-8-оксихинолин, чем незамещенный 8-оксихинолин. Напишите уравнения реакций.

3. На графике представлена зависимость $\lg D$ от рН для экстракции HPAN в хлороформ из водной фазы. Как можно объяснить наличие трех близких к линейным областей?



4. Исходя из графика, рассчитайте константу распределения HPAN.

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

5. Рассчитайте константы кислотности для молекулярной и протонированной форм НРАН, зная, что коэффициент распределения равен $2,80 \cdot 10^4$ (рН 2) и $1,53 \cdot 10^5$ (рН 11).

6. Из 0,01 М раствора при рН 3,64 ион Zn^{2+} экстрагируется в виде комплекса $Zn(PAN)_2$ на 15% равным объемом 0,08 М раствора НРАН в хлороформе. Учитывая, что экстракцию можно рассматривать как обычную, хотя и двухфазную равновесную реакцию, рассчитайте рН, при котором в тех же условиях Zn^{2+} проэкстрагируется на 97% ($c_{Zn} = 0,01$ М).

7. Изобразите зависимость $\lg D — \lg[HOx]_{(o)}$ (НОх — 8-оксихинолин) для комплекса НОх с Co^{2+} в хлороформе при рН 4, допуская, что концентрация различных форм комплексов иона металла в водной фазе пренебрежимо мала по сравнению с $[Co^{2+}]$. Определите число молекул 8-оксихинолина, входящих в комплекс, и найдите константу равновесия системы $Co^{2+} HOx$, зная, что $\lg D$ равен $-2,2$ (0,01 М НОх) и $1,8$ (0,1 М НОх).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Органическая химия

Задача 1.

Были изучены взаимодействия солянокислых растворов двух оптически активных изомерных соединений **X** и **Y** состава $C_{10}H_{19}N$ с водным раствором нитрита натрия. Из сложной смеси продуктов реакции были выделены оптически неактивные соединения **A** состава $C_{10}H_{18}O$, в ИК-спектре которых присутствуют широкие полосы поглощения в области $3100-3600\text{ см}^{-1}$, и углеводороды **B** состава $C_{10}H_{16}$.

Установлено, что в указанных условиях вещество **X** преимущественно образует два соединения **A₁** и **A₂** и три углеводорода **B₁**, **B₂** и **B₃**. Каталитическое гидрирование **B₁-B₃** дает один и тот же углеводород **C**, в спектре ПМР которого наблюдается только один сигнал. При деструктивном окислении **B₁-B₃** только один образует единственную кислоту **D**, причем на титрование 142 мг кислоты **D** расходуется 12,95 мл 0,126 М раствора гидроксида калия.

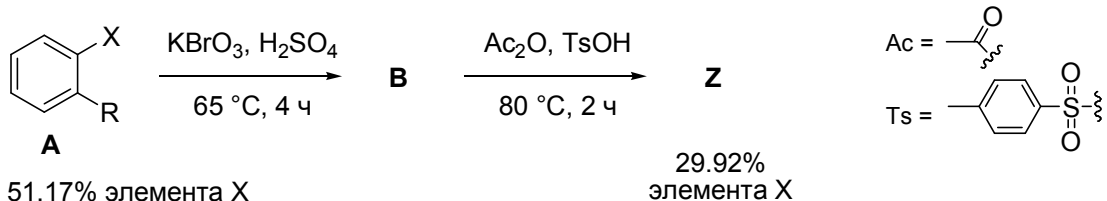
При изучении превращений вещества **Y** было выделено три соединения **A** (**A₃**, **A₄** и **A₅**) и 5 углеводородов **B** (**B₁**, **B₄-B₇**). При гидрировании два из этих углеводородов дают соединение **C**, а три других превращаются в жидкость, кипящую в интервале температур $187-196^\circ\text{C}$ и содержащую два компонента **E** и **F**, очень близкие по своим физико-химическим характеристикам, включая ИК и ПМР спектры. Смесь **E** и **F** содержит 87 % углерода по массе. Если эту смесь нагреть с порошкообразной серой, то образуется единственный углеводород **G**, содержащий 93,75% углерода по массе.

1. Установите структурные формулы **X** и **Y**. Назовите эти соединения по систематической номенклатуре ИЮПАК.
2. Напишите структурные формулы соединений **A-G**.
3. Предложите схемы, объясняющие образование веществ **A** и **B** из соединений **X** и **Y**. Возможностью геометрической изомерии в соединениях **A** и **B** пренебречь.

Задача 2.

В 1983 году Дессом и Мартином был предложен реагент “12-I-5” (**Z**) для мягкого окисления спиртов до альдегидов и кетонов, названный позднее их именами. Схема синтеза **Z** из простого 1,2-дизамещенного бензола представлена на схеме.

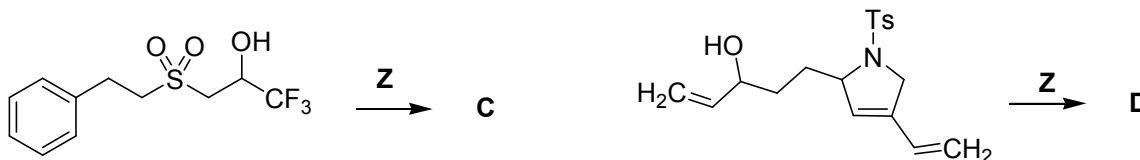
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



ПМР спектр **Z** (CDCl_3 , 300 МГц): 1,99 (с, 6H), 2,32 (с, 3H), 7,91 (т, 1H), 8,09 (т, 1H), 8,29 (д, 2H). (Здесь с обозначает синглет, д – дублет, т – триплет). Соединение **B**, содержащее 30,0% углерода, также окисляет спирты, но используется реже, поскольку оно плохо растворимо в органических растворителях. Процедура окисления с участием **Z** исключительно проста. Реагент и субстрат смешиваются при комнатной температуре в CH_2Cl_2 ; по окончании реакции растворитель промывают 1 М NaOH или насыщенным раствором NaHCO_3 с добавкой NaHSO_3 .

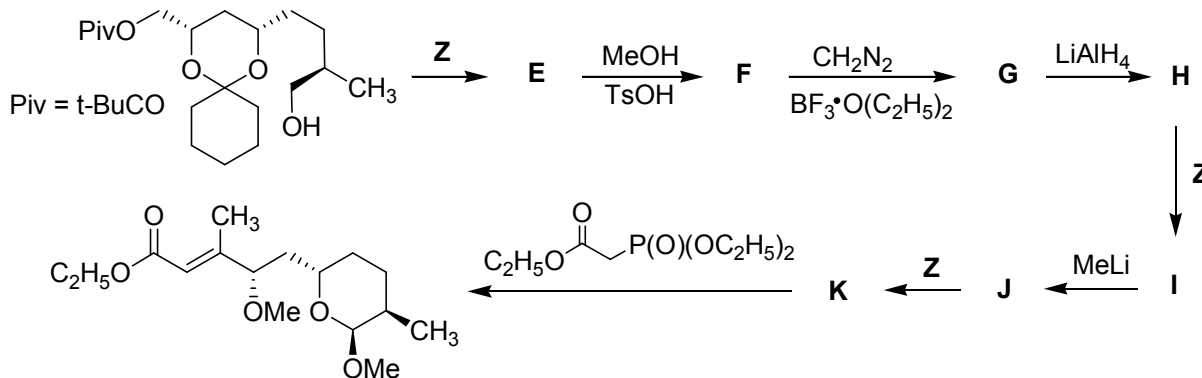
1. Предложите структуры **A**, **B**, **Z**. Ответ подтвердите расчетами.
2. Напишите уравнение реакции получения **B**.
3. Сигналы при 1,99 и 2,32 м.д. принадлежат одинаковым группам. Объясните разницу в их химических сдвигах, приведя пространственную структуру **Z**.

Z – мягкий и селективный окислитель; однако и при его использовании иногда вместо ожидаемых кетонов (альдегидов) образуются другие продукты. Так, ИК спектр **C** содержит только 4 основных полосы при 1120, 1190, 3430 и 3500 см^{-1} . При гидрировании 1 г соединения **D** над никелем Ренея поглощается 135,4 мл водорода (н.у.).



4. Напишите структурные формулы соединений **C** и **D**.

Примером использования окисления по Дессу–Мартину является синтез антибиотика рапамицина. Фрагмент этого синтеза приведен на схеме:

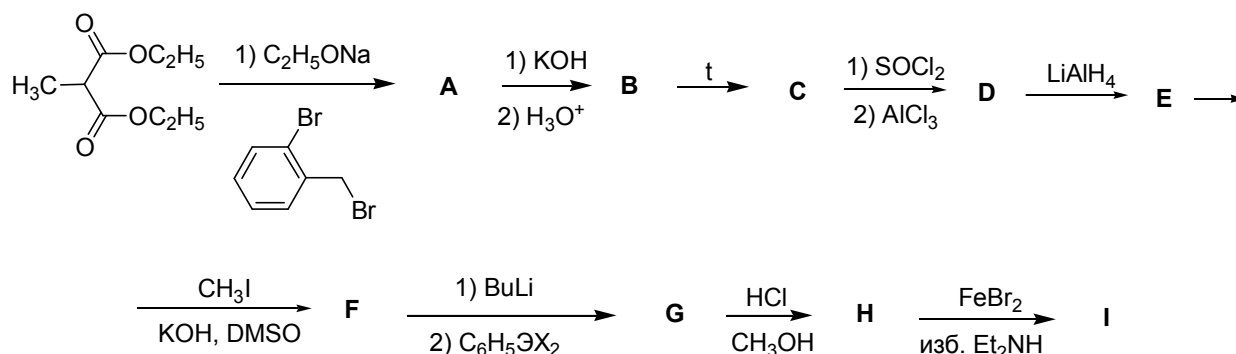


5. Расшифруйте эту схему. Напишите структурные формулы соединений **E–K**.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Задача 3.

Одной из наиболее важных задач современной органической химии является создание новых каталитических систем для процессов полимеризации олефинов. Использование этих систем позволяет синтезировать такие материалы, которые невозможно получить при помощи традиционных катализаторов Циглера–Натта. Ниже приведена схема синтеза, иллюстрирующая путь, который часто приходится преодолевать химикам в ходе решения проблем, связанных с созданием новых материалов:



На всех стадиях превращения **C** в **I** субстрат (**C**, **D**, **E** и т.д.) обрабатывают небольшим избытком реагента. Например, 1 г соединения **F** взаимодействовал с 0,5 г PhEX₂. Известно, что в спектре ПМР соединения **I** все сигналы удвоены, а содержание элемента Э в этом соединении составляет 7,38%.

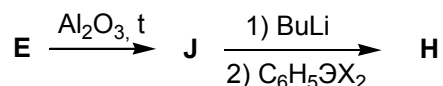
1. Расшифруйте приведенную схему превращений, напишите структурные формулы соединений **A-I**. Определите элементы Э и X.

2. Рассчитайте выход **G**, если в указанных условиях было получено 0,66 г этого соединения.

3. Объясните причину удвоения сигналов в спектре ПМР соединения **I**.

Для получения соединения **H** была использована схема **E** → **F** → **G** → **H**.

4. Проанализируйте предложенную ниже схему, напишите структурную формулу **J** и объясните, почему эта схема не может привести к образованию соединения **H**:

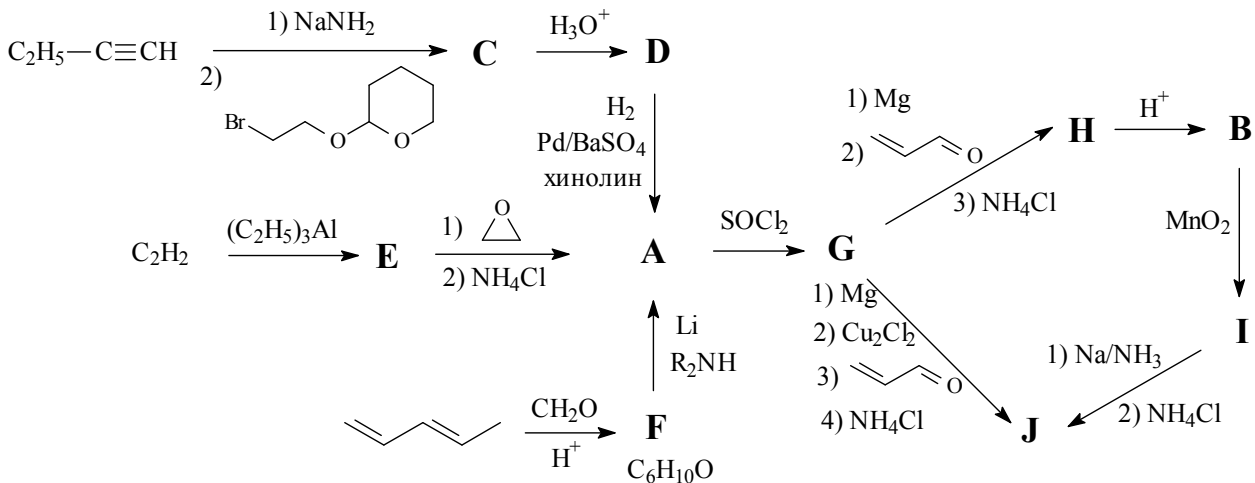


Задача 4.

В качестве компонентов парфюмерных композиций и пищевых эссенций используют соединения **A** и **B**. При разбавлении первое приобретает запах листьев и свежей травы, а второе – запах листьев фиалки, с чем связаны их тривиальные названия – «спирт листь-

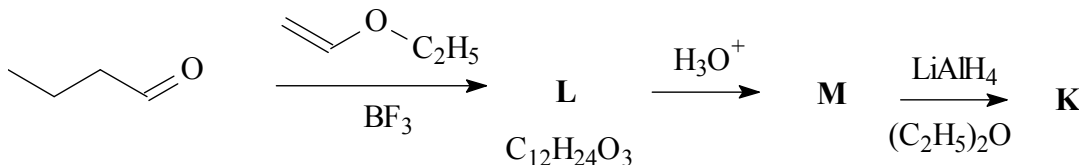
ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

ев» и «спирт листьев фиалки». Соединение **B**, имеющее состав $C_9H_{16}O$, получают из **A** согласно приведенной ниже схеме. Для получения соединения **A**, в свою очередь, используют три основных метода (см. схему).



1. Напишите структурные формулы соединений **A-J**.

Относительно небольшие изменения в структуре «спирта листьев» приводят к существенному изменению запаха вещества. Так, гомологи, отличающиеся на два и три атома углерода, имеют запах, напоминающий мускусный, а соединение **K**, изомерное **A**, имеет сильный запах фруктов с оттенком зелени. Вещество **K**, применяемое как компонент пищевых эссенций, можно получить, например, по следующей схеме:



Интересно, что **M** при разбавлении приобретает запах зелени с легким яблочным оттенком. Это вещество используется, например, для создания аромата «зеленое яблоко».

2. Определите структуру соединений **K, L, M**.

Интенсивным запахом травы и свежей зелени обладает также соединение **N**, изомерное веществам **H** и **J** и получаемое реакцией между диметилвинилкарбинолом и изомаляльным альдегидом (*i*-PrCHO) в присутствии *p*-толуолсульфокислоты. Спектр протонного магнитного резонанса соединения **N** содержит 6 сигналов при 1,0, 1,6, 1,65, 2,1, 5,3 и 9,4 м.д. с интенсивностью 6:3:3:2:1:1.

3. Напишите структурную формулу вещества **N**.

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Химия и жизнь**Задача 1.**

Полимеры, содержащие значительное количество групп, способных в водном растворе к электролитической диссоциации, называют полиэлектролитами. Полимеры, цепи которых соединены ковалентными, водородными или ионными связями в единую трехмерную сетчатую структуру, называют сшитыми или сетчатыми. Сшитые полиэлектролиты (СПЭ) – важный класс полимеров, обладающих набором уникальных свойств. В результате гидратации ионогенных групп, в контакте с водными растворами СПЭ набухают, образуя гидрогели. Растворение геля без разрыва сшивок невозможно. Набухаемость гидрогелей определяется как отношение массы воды, поглощенной гелем, к массе сухого вещества геля, т.е. выражается как

$$H = \frac{m_{H_2O}}{m_{с.г.}} = \frac{m_{н.г.} - m_{с.г.}}{m_{с.г.}}, \text{ где } m_{с.г.} - \text{масса сухого вещества в образце геля, } m_{н.г.} - \text{масса набухшего образца.}$$

Важное свойство гелей СПЭ – способность поглощать из раствора заряженные частицы за счет реакций обмена ионов. В качестве таких заряженных частиц могут выступать как простые неорганические ионы, так и другие полиэлектролиты.

1. Напишите структурные формулы мономерных звеньев: а) поли(4-стиролсульфоновой кислоты), б) полиметакрилата натрия, в) поливиниламина, г) полиакриловой кислоты, д) поли(N-этил-4-винилпиридиний бромида), е) полиакриламида, ж) бромида поливиниламмония, з) поли(2-аминопропионовой кислоты).

2. Из приведенных вами структур выберите: (а) сильные полиэлектролиты, (б) слабые полиэлектролиты.

3. Какой (какие) из упомянутых полимеров невозможно получить из соответствующего мономера? Почему?

4. Какой (какие) из упомянутых полимеров можно использовать для поглощения из раствора ионов железа(III)? Укажите в структурной формуле полимера функциональные группы, ответственные за связывание с ионом железа(III).

Гидрогель сшитого полиакрилата натрия массой 2,000 г поместили в 20 мл раствора линейного поли(N-этил-4-винилпиридиний бромида) с концентрацией 0,001 моль/л. (В расчете на звенья полимера, а не на его макромолекулы). Набухаемость исходного геля составляет 450. После установления равновесия масса гидрогеля составила 0,852 г. Оптиче-

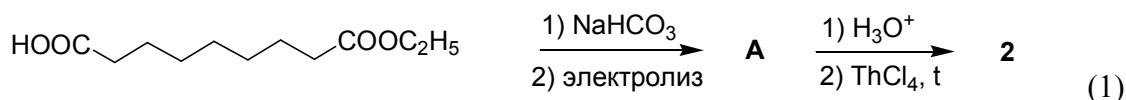
ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

ская плотность раствора при длине волны 257 нм составила 0,001 относительно воды. На кондуктометрическое титрование этого раствора потребовалось 3,42 мл $5,00 \cdot 10^{-3}$ моль/л раствора нитрата серебра. Затем тот же образец гидрогеля поместили в 20 мл нового раствора линейного поли(N-этил-4-винилпиридиний бромида) с концентрацией 0,0100 моль/л. После установления равновесия масса гидрогеля составила 0,0351 г, а концентрация поли(N-этил-4-винилпиридиний бромида) в растворе составила 0,00892 моль/л. Оптическая плотность этого раствора при длине волны 257 нм составила 22,3 относительно воды.

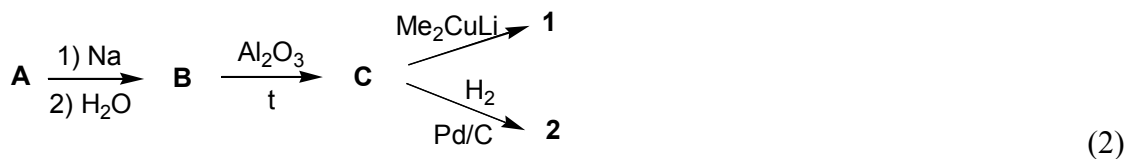
5. Почему при поглощении полимера из раствора масса образца уменьшается?
6. Определите состав образующегося межполимерного комплекса (выразите его как количество пиридиновых групп, приходящееся в комплексе на одно акрилатное звено).
7. Определите долю пиридиновых групп, образующих с акрилатными звеньями солевые связи.
8. Рассчитайте набухаемость образовавшегося интерполиэлектролитного комплекса.

Задача 2.

Вещества, обладающие мускусным запахом, используются в парфюмерной промышленности уже более 900 лет и являются составной частью многих духов. Наиболее важными из них являются мускон (**1**) и экзальтон (**2**), которые были выделены из мускусного оленя и мускусной крысы, соответственно. Недостаток природного сырья вынуждает искать способы синтеза этих соединений. Для синтеза экзальтона пытались использовать реакцию пиролиза кальциевых солей дикислот, аналогичную пиролизу ацетата кальция. Однако таким способом удалось получить только низшие гомологи экзальтона, содержащие не более 7 атомов углерода. Замена кальциевых солей на соли тория позволила чешскому химику Ружичке получить экзальтон, хотя и с очень низким выходом (схема 1):

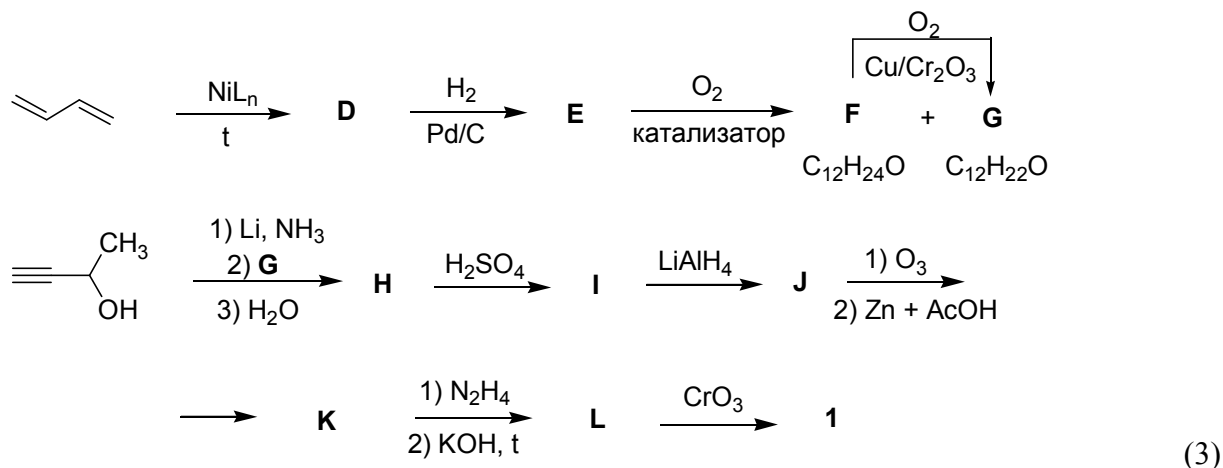


Первый промышленный способ синтеза **1** и **2** описывается схемой 2:



Современные методы получения **1** и **2** основаны на использовании в качестве сырья дешевого 1,3-бутадиена. Один из методов синтеза **1** приведен ниже (схема 3):

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ



Здесь NiL_n – комплексное соединение никеля; соединения F и G – единственные возможные продукты окисления E данного элементного состава.

1. Напишите структурные формулы мускона (1) и экзальтона (2) а также интермедиатов A-L, образующихся в ходе их получения.

2. Запах синтетического экзальтона полностью соответствует запаху природного соединения. Напротив, мускон, полученный по приведенным выше схемам, несколько отличается от природного по запаху. Объясните, чем вызвано это различие.

Задача 3.

Химия кислоты NH и аниона (X) имеет более чем столетнюю историю. Однако лишь в последнее десятилетие начаты глубокие систематические исследования их свойств. Это обусловлено открытием важнейшей роли этих частиц в таких физиологических процессах как дыхание, регуляция кровяного давления, половая функция, рост опухолевых клеток и др. Сложность изучения реакций аниона X связана с его нестабильностью в нейтральных и кислых растворах, разнообразием путей превращения, большим влиянием примесей на скорость и механизмы реакций с его участием. Лишь благодаря применению новейших методов исследования быстрых реакций и кинетического распределительного метода в последние годы достигнуты определенные успехи в исследовании кинетики и механизмов образования, разложения и изомеризации X, его реакций с углекислым газом, углеводородами и диметилсульфидом.

В настоящее время известно семь различных способов получения солей X:

а) Радиолиз и фотолиз нитратов в растворах или в кристаллическом состоянии. Эти процессы протекают в атмосфере, природных водах и на земной поверхности. С фотолизом нитратов связывают образование X на поверхности Марса, зафиксированное станциями «Викинг». Методы фотолиза используют для быстрого генерирования X (в составе

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

твёрдого раствора в матрице соответствующего нитрата) при изучении его реакционной способности.

б) Озонирование азидов. Этот путь позволяет получать разбавленные растворы солей **X** с низкой ионной силой и без примеси пероксида водорода.

в) Автоокисление гидросиламинов и хлораминов. Окисление гидросиламина кислородом в щелочной среде приводит к солям **X** с выходом 20-25%. Реакция протекает через промежуточное образование нитрозид-иона, а в качестве побочного продукта образуется гидропероксид-ион.

г) Взаимодействие оксида азота(II) с надпероксид-ионом. Имея радикальную природу, эти частицы рекомбинируют с высокой скоростью (в растворе $k \sim 10^{10}$ л·моль⁻¹·с⁻¹ при 25°C). Реакция имеет важнейшее биохимическое значение. Она обратима, но равновесие почти полностью сдвинуто в сторону **X**: при 25°C в растворе $K \sim 3 \cdot 10^{11}$. На основе этой реакции разработаны новые эффективные методы синтеза солей **X**: гетерогенная реакция кристаллического надпероксида калия с NO и взаимодействие раствора надпероксида триметиламмония с монооксидом азота. Обе реакции дают конечный продукт с высоким выходом и минимальным содержанием нитратов и нитритов.

д) Взаимодействие щелочных растворов пероксида водорода с оксидом азота(II). Эта реакция вызывала споры, пока не было установлено ее протекание лишь в присутствии кислорода через образование оксида азота(III).

е) Взаимодействие алкилнитритов с пероксидом водорода в щелочной среде. Реакция имеет препаративное значение, полученный продукт имеет низкое содержание нитритов, нитратов и пероксида водорода. Однако в этой реакции получается эквимолярное количество органического вещества, которое может окисляться солями **X**, образуя примеси, загрязняющие целевой продукт.

ж) Взаимодействие нитритов щелочных металлов с пероксидом водорода в кислой среде. Реакция идет очень быстро, но образующийся промежуточный продукт крайне нестабилен, поэтому в синтетической практике применяют проточные установки с моментальным «гашением» реакционной смеси. Растворы нитрита натрия и подкисленного соляной кислотой пероксида водорода подаются в смеситель и затем через короткую соединительную трубку – во второй смеситель, куда параллельно подается раствор гидроксида натрия. Оптимизация скоростей подачи реагентов и длины трубки позволяет получать целевой продукт с выходом более 90% и низким содержанием примесей.

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

Состав продуктов разрушения нестабильного в водном растворе **X** сильно зависит от кислотности среды. Установлено, что при $\text{pH} < 4$ количественно образуется устойчивый изомер **X**, а при $\text{pH} > 10$ и высокой концентрации **X** из растворов выделяется кислород. В интервале pH от 4 до 10 в растворе обнаруживаются как продукт изомеризации, так и продукт разложения **X**. Процесс изомеризации **X** в кислой среде, по данным разных авторов, может протекать несколькими различными маршрутами. По одному из них, в исходной частице происходит гомолитический разрыв связи с последующей рекомбинацией радикалов. Другой механизм предполагает гетеролитический разрыв связи с последующим взаимодействием образующихся ионов с частицами растворителя.

Реакция **X** с углекислым газом привлекла широкое внимание в конце прошлого века, когда стало известно ее биологическое значение. В 1995 г было показано, что **X** быстро образует с CO_2 нестабильный нитрозопероксокарбонат, который гомолитически распадается с образованием радикальной пары. Эта пара при рекомбинации дает неустойчивый нитрокарбонат, который распадается на устойчивый изомер **X** и молекулу CO_2 .

1. Назовите анион, о котором идет речь в этой задаче. Изобразите структурную формулу соответствующей ему кислоты **НХ**.

2. Предложите механизм фотолиза нитрат-ионов (с указанием промежуточных частиц), который приведет к образованию аниона **X**.

3. Напишите уравнения реакций **б** и **в**. К солям **X** ведет также взаимодействие кислорода с нитрозид-ионом, образующимся при фотолизе метанитроксилатов. Напишите обе стадии окислительного фотолиза метанитроксилат-иона с образованием аниона **X**.

4. Напишите уравнение реакции **г**. Рассчитайте константу скорости обратной реакции. В каких единицах измеряется полученное Вами значение? Изобразите структурную формулу катиона триметиламмония.

5. Напишите уравнение реакции **д** с учетом поправки, прекратившей споры. Как взаимодействуют этилнитрит и пероксид водорода в щелочной среде (процесс **е**)? Какими примесями загрязняется соль **X**? Напишите уравнения соответствующих реакций.

6. В литературе приводятся три версии механизма взаимодействия нитрит-ионов с пероксидом водорода в солянокислой среде с образованием кислоты **НХ** (процесс **ж**); по одной из них ключевой промежуточной частицей является катион нитрозония, по другой – катион нитритония, по третьей – нитрозилхлорид. Приведите последовательность элементарных стадий для реакции образования **НХ** по каждой из этих версий.

ХИМИЯ И ЖИЗНЬ

7. Почему состав продуктов разрушения **X** зависит от кислотности среды? Оцените константу кислотности **НХ** из данных, приведенных в условии задачи. Напишите уравнение реакции разложения **X** в щелочной среде.

8. Напишите два механизма изомеризации **X** в кислой среде, первой стадией которых являются гомолитический и гетеролитический разрыв связи в присутствующих в растворе частицах.

9. Изобразите структурные формулы нитрозопероксикарбоната и нитрокарбоната, напишите механизм изомеризации **X** в присутствии CO_2 с указанием промежуточных частиц.