

Время выполнения заданий – 240 минут.

Максимальное количество баллов – 100.

Напоминание: вычисления в расчетных задачах необходимо вести с точностью приведенных в условии значений.

1. В истории открытия одного из элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева имел место следующий эпизод: в 1789 году немецкий химик, иностранный почетный член Петербургской Академии наук, Мартин-Генрих Клапрот (1743–1817), прокаливая оксид элемента, полученный из минерала «смоляная обманка» с углем, получил тяжелое кристаллическое вещество с металлическим блеском, которое при высокой температуре восстанавливало водяной пар; по этим признакам его сочли новым металлом. Однако впоследствии было обнаружено, что этот предполагаемый металл при прокаливании с углем в атмосфере хлора образует оксиды углерода и легколетучий хлорид, причем на 27 частей (по массе) взятого «металла» получилось 38 частей хлорида.

В чистом виде элемент был получен только в 1841 году французским химиком Эженом Мелькьором Пелиго при восстановлении упомянутого хлорида металлическим калием.

- 1) Определите, о каком элементе идет речь, если валентность элемента в «металле» и хлориде одинакова. Приведите уравнения упомянутых реакций.
- 2) При длительном хранении как элемента в чистом виде, так и его соединений в закрытом сосуде можно детектировать образование в нём легкого инертного газа. Объясните данное явление и приведите уравнение соответствующей реакции.

2. Перфторуглероды (вещество состоит только из углерода и фтора) – диэлектрики, теплоносители, гидравлические жидкости, смазочные масла, низкотемпературные хладагенты, мономеры в производстве фторполимеров, эффективные газопереносящие среды, что позволяет использовать их в качестве искусственной крови (перенос кислорода). Их полезные свойства полностью зависят от строения.

Исследуется структура перфторуглерода (А) – бесцветной легколетучей жидкости (т. кип. 80,5°C). А имеет плотность паров меньшую, чем дибромпентан, но большую, чем дихлорпентан. При нагревании 1,55 г жидкости А до высокой температуры она разлагается, образуя 0,438 г сажи (100% углерод) и 265 мл паров смеси газообразных предельных фторуглеродов (н.у.).

- 1) Установите молекулярную формулу и предложите структуру вещества А.
- 2) Какими сходствами и/или различиями (не менее трёх позиций) в проявлении химических свойств обладают А и его нефторированный аналог? Ответ подтвердите соответствующими химическими реакциями.

3. В книге Г.Г.Бродерсена «Золотая рецептура» (первое издание книги – 1920-е годы) приведены следующие способы, позволяющие отличить настоящую позолоту от поддельной: «Предварительно удаляют посредством винного спирта с испытуемой поверхности слой лака, покрывающий ее, и место это смачивают раствором хлорной меди. Полученное темно-коричневое пятно показывает подделку золота. Также можно отличить настоящую позолоту от поддельной, если на испытуемом предмете, на месте, с которого снят лак, растереть каплю ртути и затем нагреть. При настоящей позолоте образуются белые пятна, чего нет при поддельной. Водный раствор азотнортутной соли не изменяет настоящей позолоты и дает белые пятна при поддельной».

На чем основаны три приведенных способа, в каких случаях они дают результат? Объясните их. При необходимости напишите уравнения реакций.

4. Основываясь на знании известных вам реакций декарбоксилирования карбоновых кислот и их производных (например, натриевых или кальциевых солей), предложите продукты и пояснение, почему требуются именно такие реагенты и условия, для следующих реакций:

1) Адипиновую (гександиовую) кислоту нагревают с гидроксидом бария;

2) Пропионовую кислоту нагревают до 400°C в присутствии диоксидов марганца, титана или тория;

3) Серебряную соль пропановой кислоты кипятят с раствором брома в CCl₄;

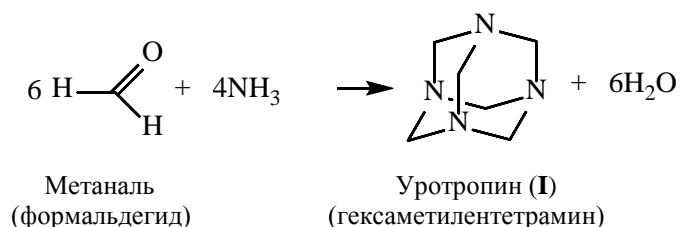
4) 2-нитропропановую кислоту нагревают без каких-либо реагентов;

5) Малоновую (пропандиовую) кислоту нагревают с серной кислотой;

6) Щавелевую кислоту нагревают с серной кислотой;

7) Проводят электролиз муравьиной кислоты.

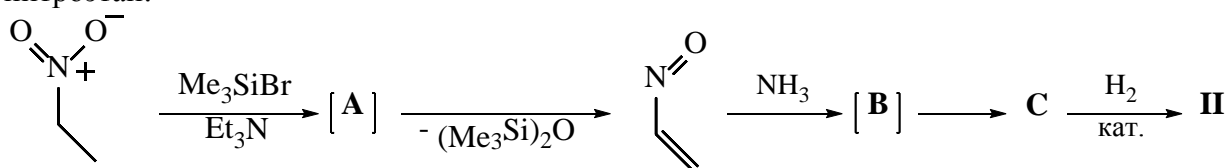
5. Уротропин – антисептический препарат с более чем 100-летней историей. Впервые получен русским химиком А. М. Бутлеровым в 1859 году. Синтез уротропина представлен на следующей схеме:



Его структура повторяет структуру адамантана C₁₀H₁₆, у которого циклы состоят из атомов углерода. Соответственно, уротропину можно дать название 1,3,5,7-тетраазаадамантан (I).

1) Напишите структурную формулу адамантана. Сколько циклов в данной молекуле?

В 2009 году группа студентов под руководством академика В.А. Тартаковского (Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН) синтезировала 1,4,6,10-тетраазаадамантан (II), который можно назвать изо-уротропином. Синтез его, так же, как и синтез уротропина, включал объединение нескольких молекул исходных веществ и аммиака в каркас, однако в качестве исходного соединения использовался не метаналь, а нитроэтан:



На первой стадии из нитроэтана через промежуточное вещество А генерировался нитрозоэтилен под действием Me₃SiBr в присутствии основания Et₃N. Взаимодействие 3 эквивалентов нитрозоэтилена с аммиаком на первой стадии ациклический продукт В, который затем циклизуется в 4,6,10-тригидрокси-1,4,6,10-тетраазаадамантан (С). Это вещество под действием водорода в присутствии катализатора превращается в изо-уротропин II.

2) Приведите структурные формулы А–С, II и напишите уравнения всех реакций.

3) Предложите механизм превращения В в С.

В 2018 г. та же группа, теперь уже сотрудников ИОХ РАН, с участием новых студентов продолжила эту работу. Они превратили С в 1N-бензильное солеобразное

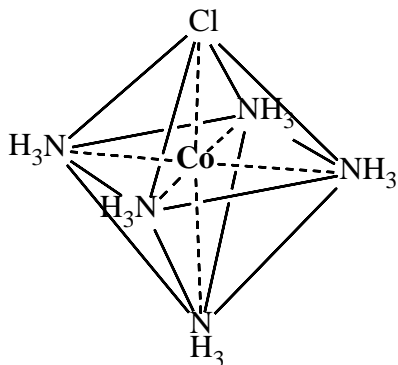
производное **D** реакцией с бензилхлоридом (PhCH_2Cl), а затем (впервые в мире) обнаружили интересную реакцию **D** с замещенными бороновыми кислотами, например, $\text{PhB}(\text{OH})_2$. В присутствии карбоната натрия **D** реагирует с фенилбороновой кислотой, в результате чего бор образует эфирные связи со всеми атомами кислорода в **D**, и образуется циклический продукт **E**.

Эта реакция – разновидность «клик»-реакции, где два (или больше) компонента объединяются в единое целое, легко распадающееся на исходные («де-клик»-реакция). Упрощая, реакции этерификации и омыления сложного эфира можно назвать «клик»- и «де-клик»-реакциями, соответственно.

Вещество **E** представляет собой простейший пример класса биоразлагаемых материалов, обладающих таким свойством именно за счет возможности реализации «де-клик»-процесса.

4) Приведите структурные формулы **D–E** и напишите уравнения всех реакций.

6. Как известно, соли хрома, железа, кобальта, меди и других металлов в растворах и в кристаллическом состоянии имеют комплексную природу. Это означает, что любое такое соединение состоит из внутренней сферы, в которой комплексообразователь (металл) непосредственно связан с лигандами (молекулами воды, аммиака или др.), и внешней сферы, содержащей остальные частицы, связанные с комплексной частицей чаще всего за счет электростатического взаимодействия. Т.е. например, формулу соединения состава $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3$ лучше представить в виде $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, где координационная (внутренняя) сфера заключена в квадратные скобки, имеет заряд $2+$, и в ней находятся все молекулы аммиака и один из атомов хлора:



Выяснение механизма перехода лигандов из внутренней сферы во внешнюю и наоборот, а также реакции комплексов, происходящие путем обмена лигандами, – главная задача химии координационных соединений. Ведь лиганды – это и кислород, переносимый в виде комплекса с железом гемоглобина, и каталитические процессы в живой природе, происходящие в координационной сфере металлов; перенос лекарств в организме при помощи комплексов металлов, технологические производства каталитической переработки нефти.

Интересную особенность при переходе хлора из внутренней сферы во внешнюю имеет упомянутый выше комплекс с внутренней сферой $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$. Его щелочной гидролиз описывается уравнением $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+} + \text{OH}^- = [\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+} + \text{Cl}^-$. Если этот гидролиз проводить, действуя на комплекс раствором NaOD в D_2O , то после его окончания во внутренней сфере получившегося комплекса обнаруживаются два атома дейтерия.

Попробуйте предложить механизм этой реакции и объясните результат эксперимента.