

Время выполнения заданий – 240 минут
Максимальное количество баллов – 100.

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

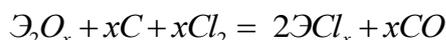
11-1. В истории открытия одного из элементов Периодической таблицы Д.И. Менделеева имел место следующий эпизод: в 1789 году немецкий химик, иностранный почетный член Петербургской Академии наук, Мартин-Генрих Клапрот (1743–1817), прокаливая оксид элемента, полученный из минерала «смоляная обманка» с 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

Решение:

1) Эрудированный школьник, возможно, уже знает, что из себя представляет минерал «смоляная обманка», однако найти неизвестный элемент можно и без этого. Так, если «металл» получали восстановлением оксида некоторого элемента углём, а при реакции с С и Cl₂ он даёт оксиды углерода и хлорид элемента, то «металл» представляет собой ни что иное, как также оксид этого элемента. Тогда с учётом того, что валентность элемента в этом оксиде равна его валентности в хлориде (обозначим её x), можно записать в общем виде уравнение реакции восстановительного хлорирования (в качестве оксида углерода запишем СО, на соотношение количеств оксида и хлорида это не влияет):



По уравнению реакции получаем, что $n(\text{ЭCl}_x) = 2n(\text{Э}_2\text{O}_x)$. С другой стороны, по условию задачи имеем соотношение $m(\text{Э}_2\text{O}_x) : m(\text{ЭCl}_x) = 27 : 38$. Тогда преобразовывая равенство, можно выразить атомную массу элемента M :

$$m(\text{ЭCl}_x) = \frac{38}{27} m(\text{Э}_2\text{O}_x)$$

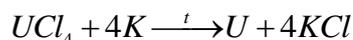
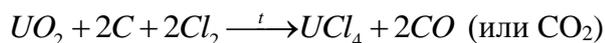
$$(M + 35.5x) \cdot n(\text{ЭCl}_x) = \frac{38}{27} (2M + 16x) \cdot n(\text{Э}_2\text{O}_x)$$

$$(M + 35.5x) \cdot 2 = \frac{38}{27} (2M + 16x)$$

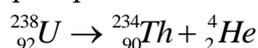
$$M = 59,5x$$

<i>x</i>	1	2	3	4	5
<i>M</i>	59,5	119 (Sn)	178,5 (Hf)	238 (U)	297,5

Из возможных значений молярной массы больше всего удовлетворяет условию задачи уран, т.к. олово и гафний не образуют подходящих по описанию оксидов и в условиях восстановительного хлорирования будут давать, соответственно, SnCl_4 и HfCl_4 . А диоксид урана UO_2 – действительно устойчивый оксид чёрного цвета, обладающий металлическим блеском. Его получают восстановлением «урановой смолки» или «смоляной обманки» U_3O_8 . Таким образом, уравнения всех описанных реакций:



2) Объяснить данное явление можно, если вспомнить, что уран радиоактивен и, в частности, подвергается альфа-распаду с образованием альфа-частиц – ядер атомов гелия, которые постепенно образуют соответствующий газ. Записать можно уравнение радиоактивного распада самого распространённого изотопа ^{238}U :



Критерии оценки:

Содержание критерия	Баллы
Определён металл уран, ответ подтверждён расчётами	5
Уравнения четырёх реакций – по 1,5 балла.	6
Объяснение образования гелия, уравнение радиоактивного распада	2
Максимальный балл	13

11-2. 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. $80,5^\circ\text{C}$). 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.

Решение:

- 1) Запишем уравнение термического распада А в виде:



где смесь перфторалканов обозначена усреднённой формулой C_nF_{2n+2} (n – не обязательно целое число). Определим молярную массу данной смеси газов и число n :

$$m(C_nF_{2n+2}) = m(A) - m(C) = 1,55 - 0,438 = 1,112 (г)$$

$$n(C_nF_{2n+2}) = V(C_nF_{2n+2}) / V_m = 0,265 / 22,4 = 0,01183 (моль)$$

$$M(C_nF_{2n+2}) = m(C_nF_{2n+2}) / n(C_nF_{2n+2}) = 1,112 / 0,01183 = 94 (г / моль)$$

$$12n + 19(2n + 2) = 94$$

$$n = 1,12$$

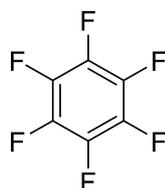
Тогда найдём химическое количество С и F в А и затем их соотношение:

$$n(C)_A = \frac{m(C)}{M(C)} + n(C)_{C_nF_{2n+2}} = \frac{0,438}{12} + 1,12 \cdot 0,01183 = 0,050 (моль)$$

$$n(F)_A = n(F)_{C_nF_{2n+2}} = (2 \cdot 1,12 + 2) \cdot 0,01183 = 0,050 (моль)$$

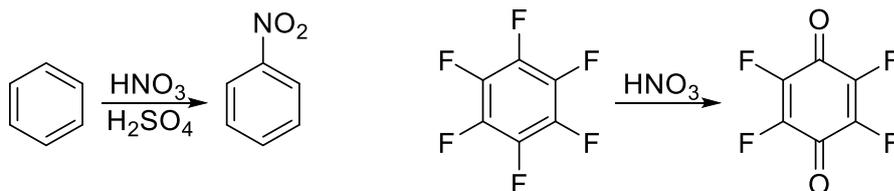
$$n(C)_A : n(F)_A = 1 : 1 \Rightarrow A - (CF)_n$$

По условию плотность паров А больше, чем дихлорпентана ($C_5H_{10}Cl_2$) и меньше, чем дибромпентана ($C_5H_{10}Br_2$). Это значит, что молярная масса А находится в промежутке значений молярных масс данных веществ, т.е. от 141 до 230 г/моль. Такому условию удовлетворяют формулы $(CF)_n$ с $n = 5, 6, 7$, однако число атомов фтора нечетным быть не может и поэтому А – C_6F_6 , вероятнее всего, гексафторбензол. Структурная формула:



2) Нефторированный аналог C_6F_6 – бензол, оба представляют собой довольно устойчивые соединения за счёт наличия ароматической структуры. Например, для обеих структур не характерны реакции присоединения, окисление возможно лишь в жёстких условиях. Отличия в свойствах связаны с сильным электроакцепторным влиянием атомов F.

Так, гексафторбензол не способен участвовать в электрофильном ароматическом замещении (S_EAr) в отличие от бензола, т.к. отрыв катиона F^+ невозможен. Например, в реакции с азотной кислотой бензол образует нитробензол, а гексафторбензол окисляется с образованием перфторхинона:



С другой стороны, именно наличие большого числа электроноакцепторных заместителей в гексафторбензоле обеспечивает его участие в реакциях нуклеофильного ароматического замещения (S_NAr), в которые незамещенный бензол не вступает:



Критерии оценивания:

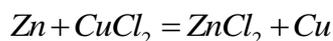
Содержание критерия	Баллы
Определение молекулярной формулы А – 4 балла. Ответ подтверждён расчётами – 4 балла. Структурная формула А – 2 балла.	10
Упоминание об ароматичности структур, обсуждение сходства или различия в свойствах	7
Максимальный балл	17

11-3. 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.

Решение:

1) Обработка раствором хлорной меди. Метод предполагает, что поддельная позолота содержит металл, более активный, чем медь, например цинк, который восстанавливает медь из раствора.



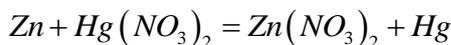
Металлическая медь выделяется в виде коричневого пятна. Золото не восстанавливает медь, поэтому в случае золота ничего не происходит.

Очевидно, что метод применим только для составов, которые содержат активный металл (например, поталь, имитация сусального золота) и не работает для составов, где такого металла нет.

2) При растирании ртути образуется амальгама золота, другие металлы (медь и цинк) не образуют амальгамы в таких условиях (нужно измельчение). Амальгама золота получается легко и быстро, и ее можно наблюдать немедленно.

Метод не работает, если в составе фальшивой позолоты есть еще какой-то металл, легко образующий амальгаму (белого цвета).

3) При действии азотнокислой ртути на настоящее золото ничего не происходит. При наличии более активных металлов выделяется металлическая ртуть, которая выглядит как белые пятна.



Так как правее ртути в ряду электродных потенциалов стоят только благородные металлы, которыми вряд ли будут имитировать золото (а если и будут, то потребуются добавление меди для цвета), метод практически универсален.

Критерии оценивания:

Содержание критерия	Баллы
1) Определение коричневого пятна, как меди – 2 балла. Уравнение реакции – 1 балл. Условие применимости – 1 балл.	4
2) Образование амальгамы – 3 балла. Условие применимости – 1 балл.	4
3) Определение белого пятна как ртути – 2 балла. Уравнение реакции – 1 балл. Условие применимости – 1 балл.	4
Максимальный балл	12

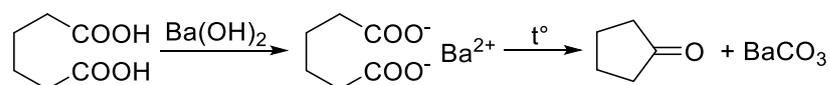
11-4. Основываясь на знании известных вам реакций декарбоксилирования карбоновых кислот и их производных (например, натриевых или кальциевых солей), предложите продукты и пояснение, почему требуются именно такие реагенты и условия, для следующих реакций:

- 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 CCl_4 ;
- 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.

Решение:

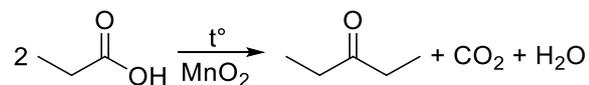
Речь в задаче идёт о реакциях декарбоксилирования, т.е. отщепления от кислот или их производных молекулы углекислого газа (CO_2) в том или ином виде.

1) При взаимодействии адипиновой кислоты и гидроксида бария сначала образуется соль – адипинат бария, где отрицательно заряженные карбоксилатные группы сближены за счёт образования ионной связи с катионом бария. При нагревании происходит отщепление карбоната бария с образованием циклопентанона:

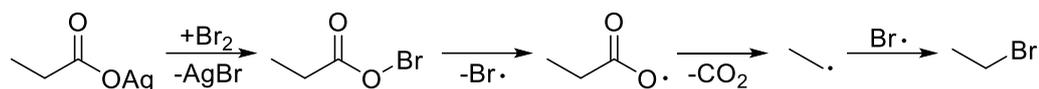


2) При нагревании пропионовой кислоты в присутствии диоксидов марганца, титана или тория молекулы адсорбируются на поверхности, частично диссоциируют на

реакционноспособные ионы и, сблизившись, также подвергаются межмолекулярному декарбоксилированию (реакция Ружички в случае использования ThO_2):

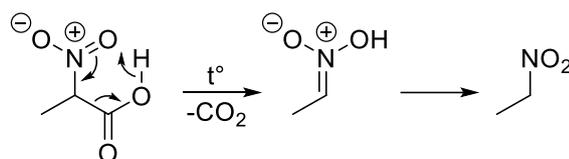


3) При кипячении пропионата серебра с бромом в CCl_4 протекает реакция Бородина-Хундикера с участием свободных радикалов:

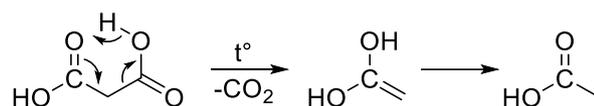


Комбинация соли серебра и брома (или иода) используется для создания слабой связи $\text{O}-\text{Hal}$ путём образования стабильного галогенида серебра, которая затем гомолитически разрывается. Образовавшийся карбоксилат-радикал способен выбросить устойчивую молекулу CO_2 , а оставшийся этильный радикал связывается с радикалом брома. Растворитель используется достаточно инертный, позволяющий растворить бром.

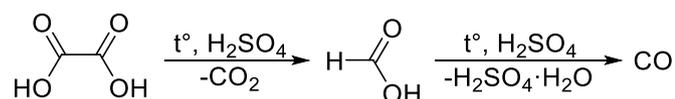
4) Нагревание 2-нитропропановой кислоты приводит к декарбоксилированию без использования каких-либо реагентов, что является общим свойством карбоновых кислот, содержащих электроноакцепторную группу в α -положении к карбоксильной группе. В таких структурах связь $\text{C}-\text{COOH}$ ослабляется, а реакция облегчается благодаря протеканию через шестичленное переходное состояние:



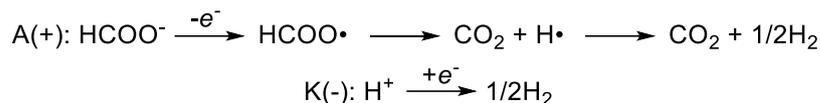
5) Аналогичное превращение и в случае малоновой кислоты. Серная кислота подавляет енолизацию и диссоциацию малоновой кислоты, что обеспечивает возможность отщепления молекулы CO_2 :



6) В щавелевой кислоте карбоксильная группа напрямую связана с электроноакцепторной группой, что ещё сильнее ослабляет связь $\text{C}-\text{C}$ и обеспечивает лёгкость декарбоксилирования. А образующаяся при этом муравьиная кислота в этих же условиях также способна к повторному декарбоксилированию за счёт наличия серной кислоты, связывающей выделяющуюся воду:



7) Электролиз муравьиной кислоты или, ещё лучше, формиатов, в водной среде – пример реакции Кольбе. В данных условиях на аноде происходит окисление аниона кислоты с образованием неустойчивого карбоксилат-радикала. От него происходит отщепление молекулы CO_2 и оставшиеся атомы водорода образуют молекулу H_2 . На катоде при этом происходит восстановление ионов водорода также с образованием H_2 :

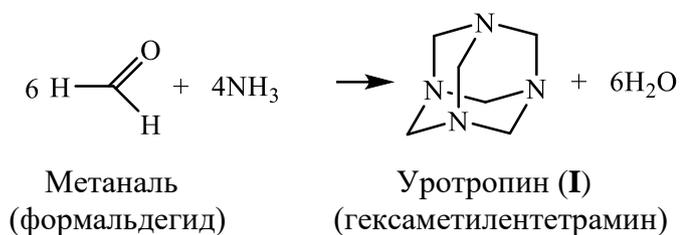


Суммарное уравнение реакции: $\text{НСООН} \xrightarrow{\text{электролиз}} \text{Н}_2 + \text{СО}_2$

Критерии оценивания:

Содержание критерия	Баллы
Уравнение реакции – по 1 баллу за каждый пункт.	21
Полное объяснение, механизм – по 2 балла за каждый пункт.	21
Максимальный балл	21

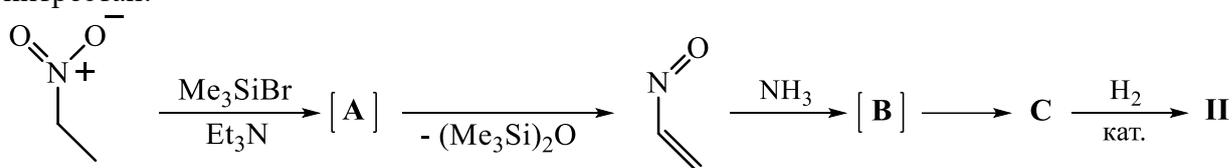
11-5. Уротропин – антисептический препарат с более чем 100-летней историей. Впервые получен русским химиком А. М. Бутлеровым в 1859 году. Синтез уротропина представлен на следующей схеме:



Его структура повторяет структуру адамантана $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, 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 Me_3SiBr в присутствии основания Et_3N . 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.

- Приведите структурные формулы А–С, II и напишите уравнения всех реакций.
- Предложите механизм превращения В в С.

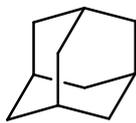
В 2018 г. та же группа, теперь уже сотрудников ИОХ РАН, с участием новых студентов продолжила эту работу. Они превратили **C** в 1N-бензильное солеобразное производное **D** реакцией с бензилхлоридом (PhCH_2Cl), а затем (впервые в мире) обнаружили интересную реакцию **D** с замещенными бороновыми кислотами, например, $\text{PhB}(\text{OH})_2$. В присутствии карбоната натрия **D** реагирует с фенолбороновой 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.

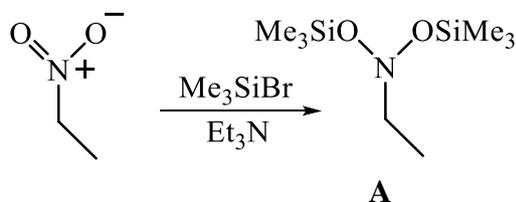
Вещество **E** представляет собой простейший пример класса биоразлагаемых материалов, обладающих таким свойством именно за счет возможности реализации «де-клик»-процесса.

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

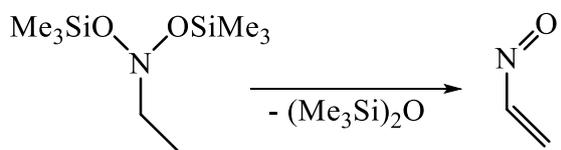
Решение:

1) Адамантан, по условию, имеет структуру . Это трициклический мостиковый углеводород состава $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, молекула которого состоит из трех циклогексановых колец в конформации кресло. Для справки (в решении не требуется), химическое название: трицикло[3.3.1.1^{3,7}]декан.

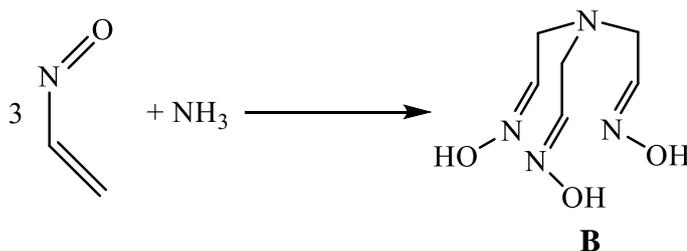
2) Логично предположить, что первой стадией реакции триметилсилилбромида (источник Me_3Si^+) будет присоединение этой частицы на оба кислорода:



с последующим распадом (по условию) с образованием нитрозоэтилена

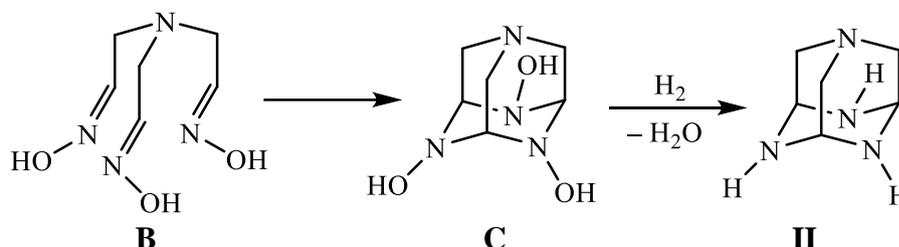


3) Используем подсказку – 3 молекулы нитрозоэтилена на 1 молекулу аммиака, получаем продукт присоединения аммиака по трем двойным связям $\text{C}=\text{C}$:

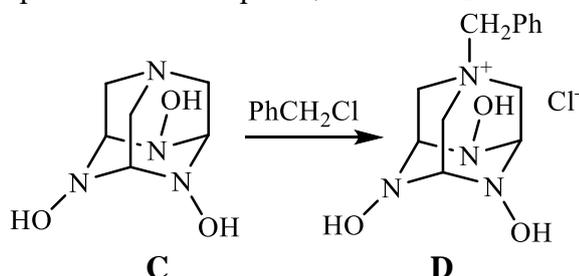


который, как написано в условии, «циклизуется в 4,6,10-тригидрокси-1,4,6,10-тетраазаадамтан (С)». Мог ли аммиак присоединиться по двойной связи N=O? Вряд ли, поскольку при этом бы получилось неустойчивое соединение с каркасом N–N–O.

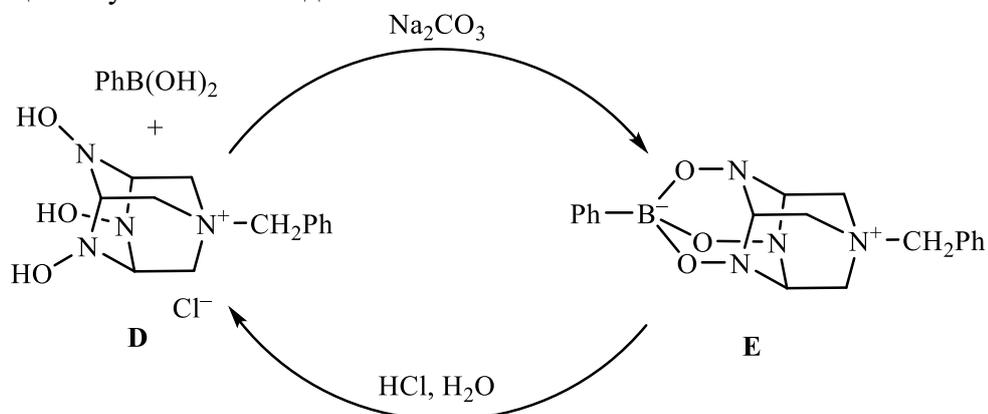
Рисуем структуру С; кто знает номенклатуру, из названия, а кто не знает, превращает (циклизация) три двойные связи в цикл, и получаем С, который обязан легко гидрироваться, отдавая свои гидроксильные группы в воду:



4) Дальнейшая схема синтеза подробно описана в условии. В С неподеленная электронная пара мостикового азота проявляет себя в реакции с PhCH₂Cl:



Надеемся, иллюстрация последующей фразы из условия «бор образует эфирные связи со всеми атомами кислорода в D», с образованием циклического эфира, не составит труда. Клик-реакция из условия очевидна:

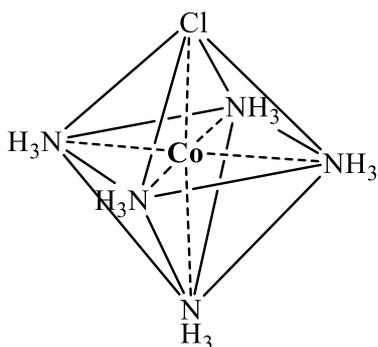


Критерии оценивания:

Содержание критерия	По 1 баллу за каждое	Баллы
Приведена правильная структура адамантана и указано верное число циклов	По 1 баллу за каждое	2 балла
Приведены верные структуры и уравнения реакций, для структуры [B] возможна другая более устойчивая структура	Структуры [A] и [B] – 1.5 балла, C – 2 балла, II – 1 балл. Уравнения реакций получения [A],[B] и C по 1.5 балла, за остальные по 1 баллу	12.5 баллов

Предложен верный или химически обоснованный механизм	Полностью верный механизм с пояснением - 5 баллов, в ином случае – зависит от химической грамотности пояснений и соответствии задаче	5 баллов
Приведены правильные структуры D и E и уравнения соответствующих реакций	Структура D – 1.5 балла, за E - 2 балла, за уравнения реакций – по 1 баллу	5.5 баллов
Максимальная оценка		25 баллов

11-6. 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:



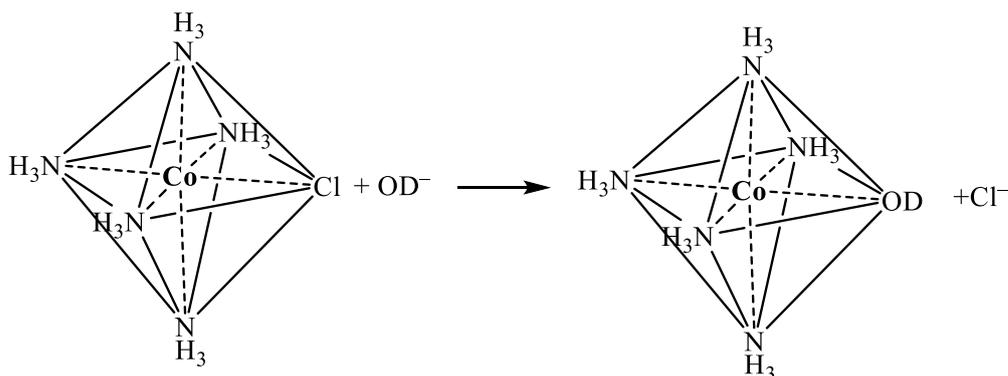
Выяснение механизма перехода лигандов из внутренней сферы во внешнюю и наоборот, а также реакции комплексов, происходящие путем обмена лигандами, – главная задача химии координационных соединений. Ведь лиганды – это и кислород, переносимый в виде комплекса с железом гемоглобина, и каталитические процессы 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.

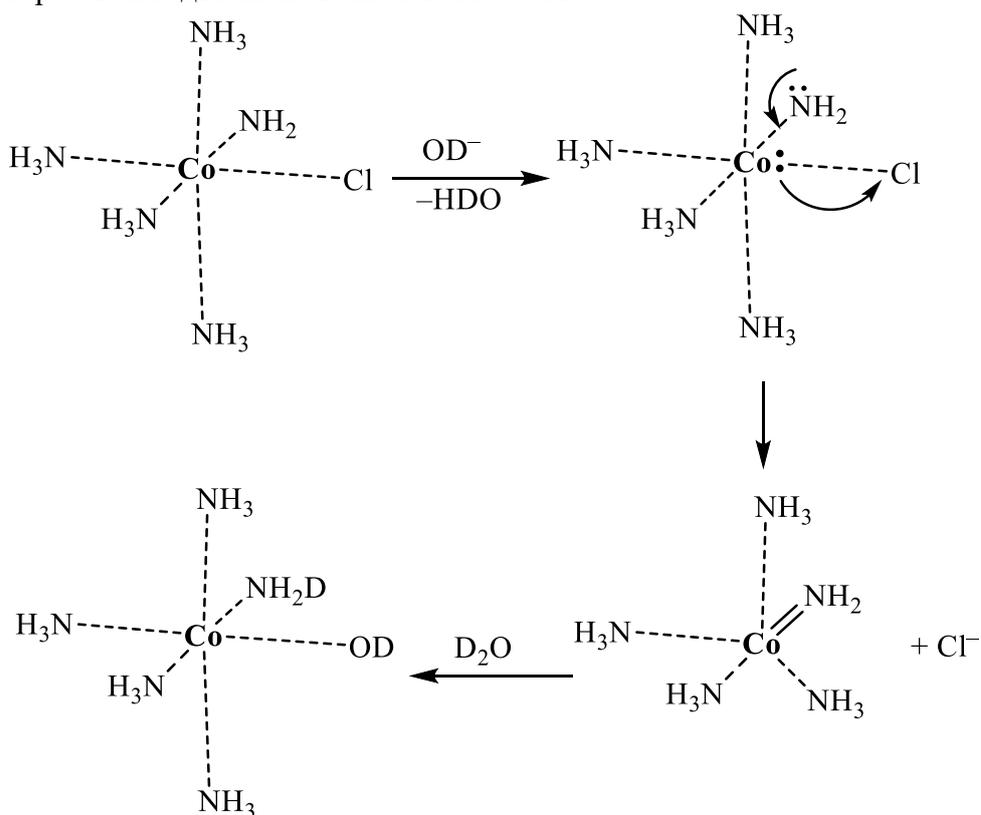
Решение:

Казалось бы, все очевидно – простое замещение хлора гидроксидом в координационной сфере (заряды опущены):



Тогда откуда взялись два дейтерия? Постепенное «выдавливание» атомов водорода аммиака дейтерированной водой с участием щелочи – не вариант, даже если это расписано не внутри координационной сферы, а как переход аммиака в раствор, обмен дейтерием и возврат частично дейтерированного аммиака в раствор (это то, что массово встречалось в работах, но проверяющие старались оценить любую разумную (с точки зрения химии) логику).

Наверное, нужно предположить, что D_2O внедряется в координационную сферу полностью и сразу, а не в виде OD^- . Первое, что приходит в голову, это реакция присоединения воды к двойной связи. Остается выяснить, откуда берется двойная связь в таком комплексе. Механизм, вероятно, включает отщепление протона от аммиака и образование двойной связи металл – азот:



Такое промежуточное соединение с двойной связью и оценивалось в полный балл. Плюс логика решения.

Механизмы лигандных обменов описаны во многих книгах по координационной химии. Данный механизм подсмотрен в книге: М.Тоуб, Дж.Берджесс. Механизмы

неорганических реакций. - М.: Бином, 2012. Она ничуть не потеряла своей актуальности и существует в электронном виде.

Критерии оценивания:

<i>Содержание критерия</i>	Баллы
Верная структура получающегося комплекса	4
Химически непротиворечивое предположение о механизме, включающее или не включающее двойную связь	4
Верный механизм	4
Максимальная оценка	12