

Время выполнения заданий – 240 минут

Максимальное количество баллов – 100.

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

**Демонстрационный вариант**

**11-1.** В органической химии широкое применение находят вещества, меченные как стабильными, так и радиоактивными изотопами различных химических элементов, в особенности, водорода и углерода.

а) Введение изотопной метки в структуру насыщенного углеводорода может привести к возникновению асимметрического атома углерода и появлению оптической активности. Укажите структуры первых членов гомологического ряда алканов, приобретающих оптическую активность при мечении доступными в природе изотопами ( $^2\text{H}$ ,  $^3\text{H}$ , либо  $^{13}\text{C}$ ,  $^{14}\text{C}$ ).

б) Укажите также структуры для мечения каждым сочетанием доступных изотопов,

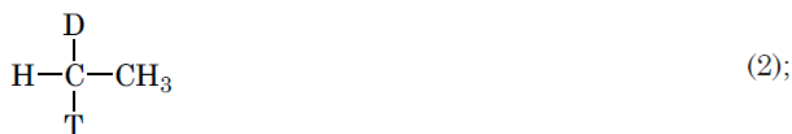
в) Предложите пути синтеза монодейтеробензола, 1-дейтеро-4-тритобензола и гексадейтеробензола в минимальное число стадий из подходящих исходных веществ.

**Решение:**

а) При мечении одним изотопом водорода, например D:



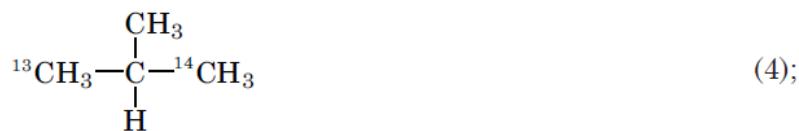
При мечении двумя изотопами водорода:



При мечении одним изотопом углерода, например,  $^{13}\text{C}$ :



При мечении двумя изотопами углерода:



При мечении одним изотопом углерода и одним изотопом водорода:

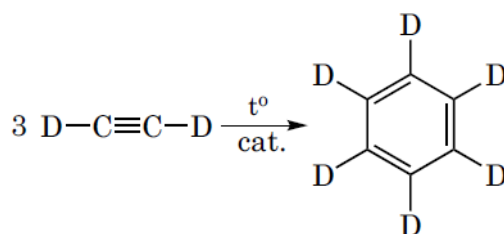
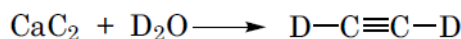
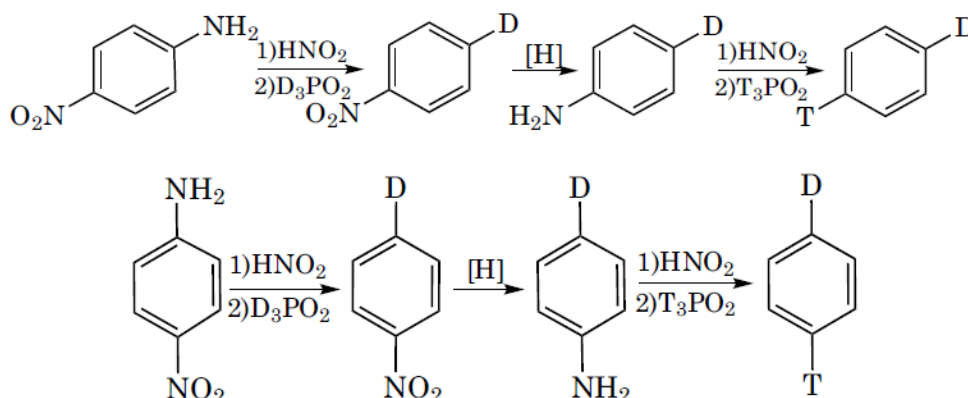


При мечении одним изотопом углерода и двумя изотопами водорода:



то есть ничего нового по сравнению с (2).

б) Пути синтеза указанных в условии задачи соединений:



**11-2.** 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.

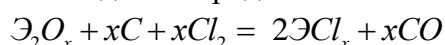
В чистом виде элемент был получен только в 1841 году французским химиком Эженом Мелькьором Пелиго при восстановлении упомянутого хлорида металлическим калием.

- 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 Cl<sub>2</sub> 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*:

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

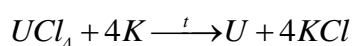
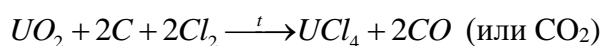
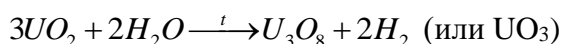
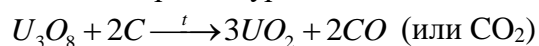
$$(M + 35.5x) \cdot n(\text{ЭCl}_x) = \frac{38}{27} (2M + 16x) \cdot n(\text{Э}_2\text{O}_x)$$

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

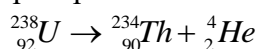
$$M = 59,5x$$

<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<sub>4</sub> и HfCl<sub>4</sub>. А диоксид урана UO<sub>2</sub> – действительно устойчивый оксид чёрного цвета, обладающий металлическим блеском. Его получают восстановлением «урановой смолки» или «смоляной обманки» U<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. 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 <sup>238</sup>U:



**11-3.** Перфторуглероды (вещество состоит только из углерода и фтора) – диэлектрики, теплоносители, гидравлические жидкости, смазочные масла, низкотемпературные

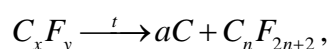
хладагенты, мономеры в производстве фторполимеров, эффективные газопереносящие среды, что позволяет использовать их в качестве искусственной крови (перенос кислорода). Их полезные свойства полностью зависят от строения.

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.

**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  $n$ :

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

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

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

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

$$n = 1,12$$

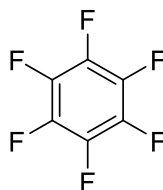
Тогда найдём химическое количество С и F в А и затем их соотношение:

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

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

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

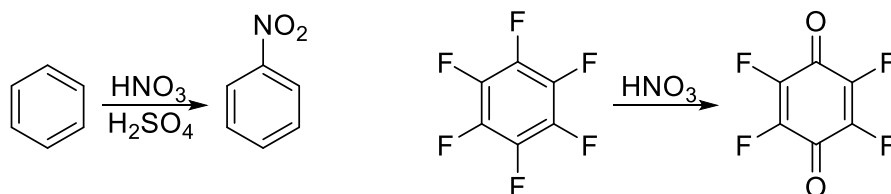
По условию плотность паров А больше, чем дихлорпентана ( $C_5H_{10}Cl_2$ ) и меньше, чем дибромпентана ( $C_5H_{10}Br_2$ ). Это значит, что молярная масса А находится в промежутке значений молярных масс данных веществ, т.е. от 141 до 230 г/моль. Такому условию удовлетворяют формулы  $(CF)_n$  с  $n =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



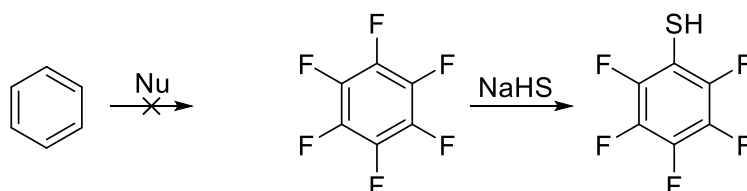
2) Нефторированный аналог  $C_6H_6$  – бензол, оба представляют собой довольно устойчивые соединения за счёт наличия ароматической структуры. Например, для обеих

структур не характерны реакции присоединения, окисление возможно лишь в жёстких условиях. Отличия в свойствах связаны с сильным электроноакцепторным 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:



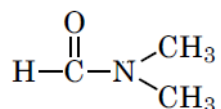
С другой стороны, именно наличие большого числа электроноакцепторных заместителей в гексафторбензоле обеспечивает его участие в реакциях нуклеофильного ароматического замещения ( $S_NAr$ ), в которые незамещенный бензол не вступает:



**11-4.** Спектроскопия протонного магнитного резонанса ( $^1H$ -ЯМР, или ПМР) – одно из наиболее мощных средств исследования строения органических соединений. В спектре ПМР каждому виду структурно эквивалентных атомов водорода в молекуле изучаемого соединения соответствует свой пик (сигнал). Интенсивность пика в спектре пропорциональна числу атомов водорода данного вида в молекуле. Например, в спектре ПМР этанола имеется три сигнала с соотношением интенсивности 3 : 2 : 1. В спектре N,N-диметилформамида, снятом при  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , наблюдаются сигналы от двух видов атомов водорода, а при  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  – от трех видов атомов. Объясните это различие. Каково соотношение интенсивностей пиков в спектрах N,N-диметилформамида, снятых при  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  и при  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ? Как объяснить, что в спектре N-метилформамида наблюдаются сигналы шести видов атомов водорода?

**Решение:**

При  $80\text{ }^\circ\text{C}$  в молекуле диметилформамида (ДМФА)



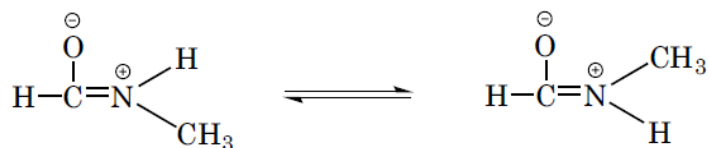
обе метильные группы эквивалентны.

При низких температурах ( $-70\text{ }^\circ\text{C}$ ) затрудняется вращение вокруг связи C–N, так как увеличивается вклад второй предельной структуры:



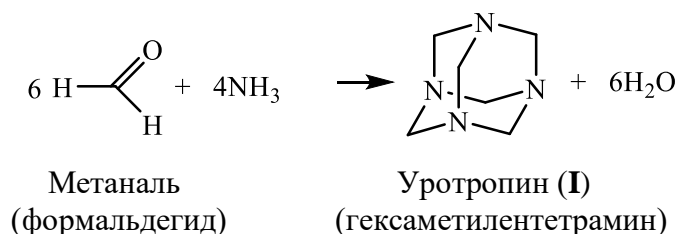
и метильные группы становятся неэквивалентными.

Для N-метилформамида  $\text{CH}_3\text{NHCHO}$  при низкой температуре:



Для каждой из структур характерно по три типа разных протонов, т. е. в сумме шесть типов протонов.

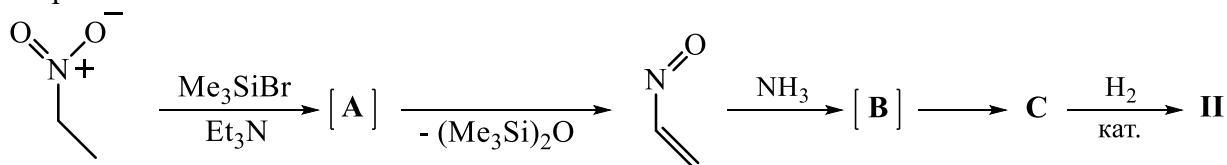
**11-5.** Уротропин – антисептический препарат с более чем 100-летней историей. Впервые получен русским химиком А. М. Бутлеровым в 1859 году. Синтез уротропина представлен на следующей схеме:



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  $\text{Me}_3\text{SiBr}$  в присутствии основания  $\text{Et}_3\text{N}$ . 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.

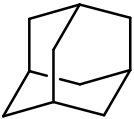
В 2018 г. та же группа, теперь уже сотрудников ИОХ РАН, с участием новых студентов продолжила эту работу. Они превратили **C** в 1N-бензильное солеобразное производное **D** реакцией с бензилхлоридом ( $\text{PhCH}_2\text{Cl}$ ), а затем (впервые в мире) обнаружили интересную реакцию **D** с замещенными 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.

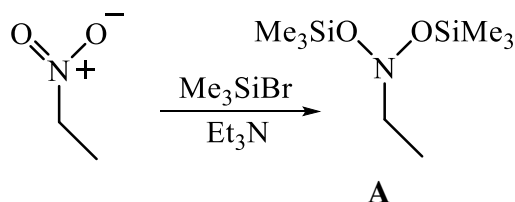
Вещество **E** представляет собой простейший пример класса биоразлагаемых материалов, обладающих таким свойством именно за счет возможности реализации «де-клик»-процесса.

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

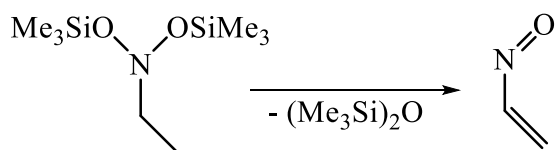
**Решение:**

- 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<sup>3,7</sup>]декан.

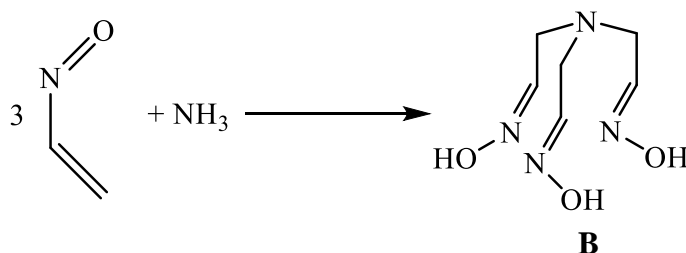
- 2) Логично предположить, что первой стадией реакции триметилсилилбромида (источник  $\text{Me}_3\text{Si}^+$ ) будет присоединение этой частицы на оба кислорода:



с последующим распадом (по условию) с образованием нитрозоэтилена

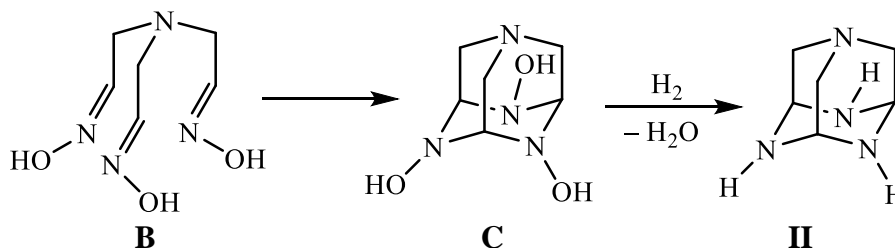


- 3) Используем подсказку – 3 молекулы нитрозоэтилена на 1 молекулу аммиака, получаем продукт присоединения аммиака по трем двойным связям  $\text{C}=\text{C}$ :

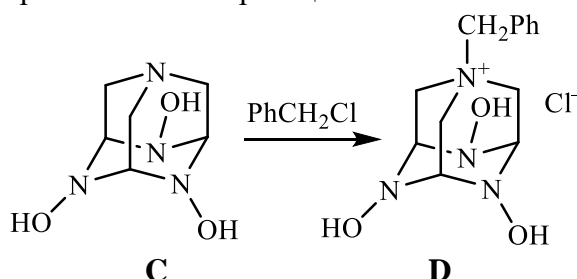


который, как написано в условии, «циклизуется в 4,6,10-тригидрокси-1,4,6,10-тетраазаадамантан (С)». Мог ли аммиак присоединиться по двойной связи N=O? Вряд ли, поскольку при этом бы получилось неустойчивое соединение с каркасом N–N–O.

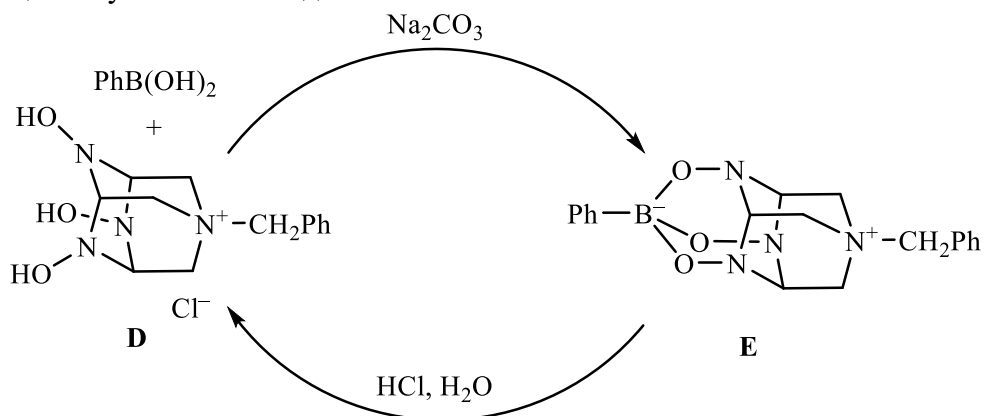
Рисуем структуру С; кто знает номенклатуру, из названия, а кто не знает, превращает (циклизация) три двойные связи в цикл, и получаем С, который обязан легко гидрироваться, отдавая свои гидроксильные группы в воду:



4) Дальнейшая схема синтеза подробно описана в условии. В С неподеленная электронная пара мостикового азота проявляет себя в реакции с PhCH<sub>2</sub>Cl:

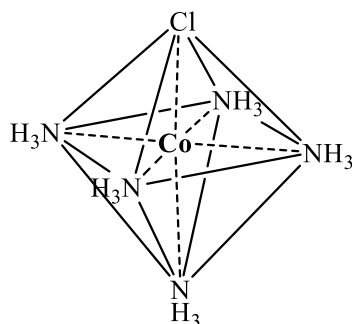


Надеемся, иллюстрация последующей фразы из условия «бор образует эфирные связи со всеми атомами кислорода в D», с образованием циклического эфира, не составит труда. Клик-реакция из условия очевидна:



**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 CoCl<sub>3</sub>·5NH<sub>3</sub> лучше представить в виде [Co(NH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>Cl]Cl<sub>2</sub>, где координационная (внутренняя) сфера заключена в квадратные скобки, имеет заряд 2+, и в ней находятся все молекулы аммиака и один из атомов хлора:





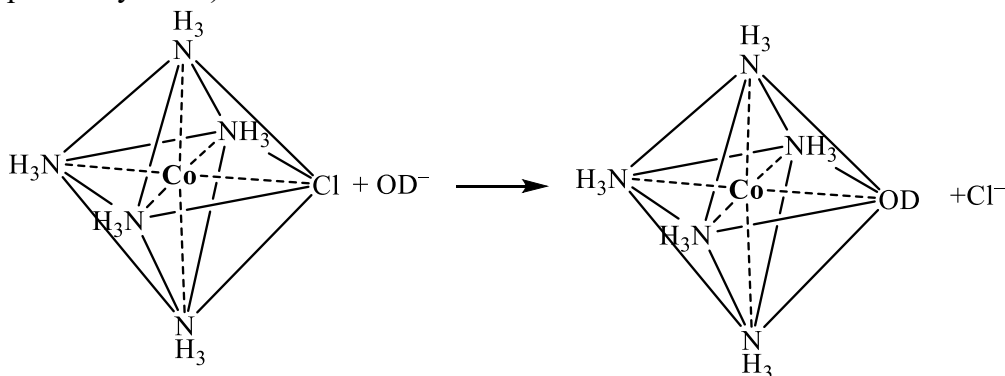
Выяснение механизма перехода лигандов из внутренней сферы во внешнюю и наоборот, а также реакции комплексов, происходящие путем обмена лигандами, – главная задача химии координационных соединений. Ведь лиганды – это и кислород, переносимый в виде комплекса с железом гемоглобина, и каталитические процессы 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  $\text{D}_2\text{O}$ , то после его окончания во внутренней сфере получившегося комплекса обнаруживаются два атома дейтерия.

Попробуйте предложить механизм этой реакции и объясните результат эксперимента.

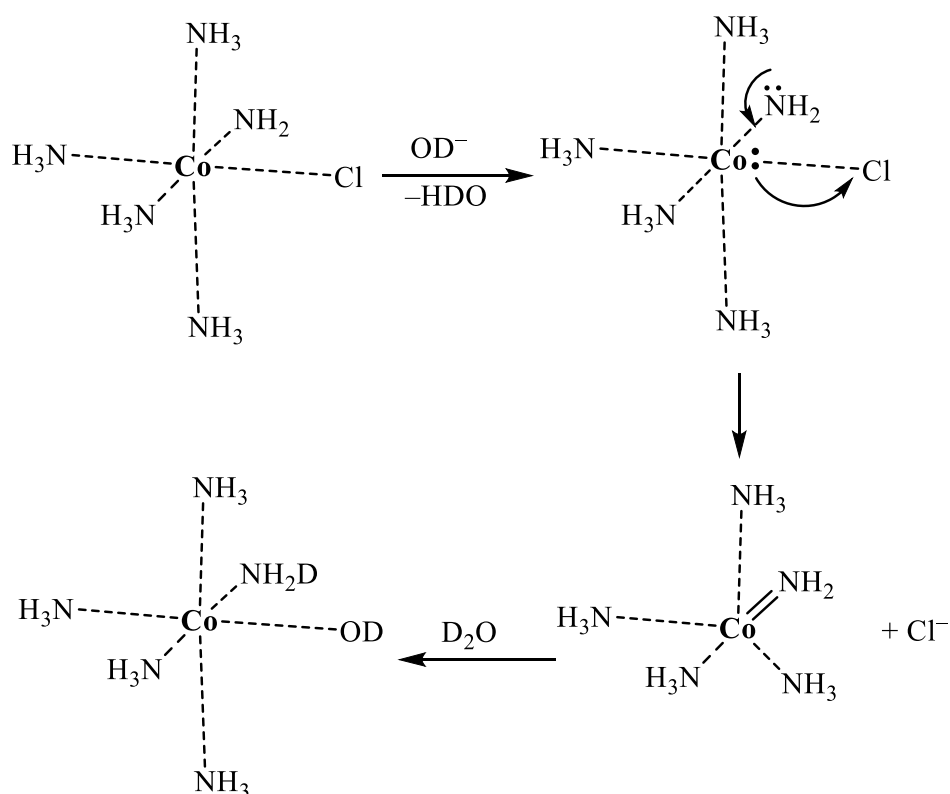
**Решение:**

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  $\text{D}_2\text{O}$  внедряется в координационную сферу полностью и сразу, а не в виде  $\text{OD}^-$ . 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.: Бинум, 2012. Она ничуть не потеряла своей актуальности и существует в электронном виде.