

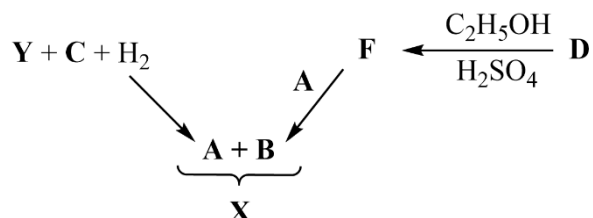
Задание 1

Благодаря сильным пирофорным свойствам и высокой температуре горения, смесь X используется для поджигания ракетного топлива со времен программы “Apollo”, разработанной NASA. Даже сейчас всемирно-известная SpaceX поджигает топливо своего многоразового корабля Falcon9 при помощи этой смеси. В основе X лежат два похожих, но в то же время отличающихся соединения – A и B, имеющие качественный состав, отличающийся только одним атомом. В A присутствует элемент Y ($\omega(Y) = 23,68\%$), а в B вместо него – элемент Z ($\omega(Z) = 11,04\%$).

Вещество A получают из серебристого, распространённого в природе металла Y, нагревая его со смесью водорода и газа C ($D_{H_2} = 14$), способного обесцвечивать бромную воду.

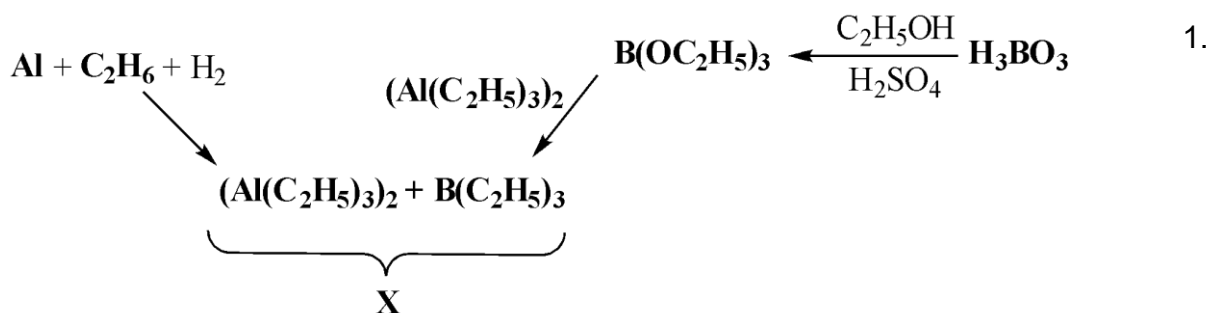
В свою очередь, вещество B является основным компонентом смеси X (85% по массе), получают его несколько сложнее. Минеральную кислоту D ($\omega(O) = 77,67\%$) обрабатывают этанолом в присутствии концентрированной серной кислоты и отгоняют из сферы реакции вещество E. Завершают синтез реакцией между E и A, в результате которой наконец образуется B.

Краткая схема превращений представлена ниже:

**Вопросы:**

1. Определите соединения A – E, Y, Z. По возможности, подтвердите ответ расчётом. Дополнительно известно, что отношение молярных масс $M(Y):M(Z) = 5:2$.
2. В чём проявляются кислотные свойства кислоты D? Какова основность этой кислоты? Приведите уравнение гидролиза эфира кислоты D.
3. Хотя A и B похожи по составу, их строение отличается. Приведите структурные формулы обоих соединений.
4. Какое количество теплоты выделится при сгорании 1 моля смеси X, если энтальпии сгорания равны $\Delta H_c(A) = -2552.85$ кДж/моль, $\Delta H_c(B) = -4975.6$ кДж/моль*.

*Энтальпии приведены на моль атомов Y и Z соответственно.

Решение:

Элементы Y и Z достаточно легко идентифицируются по описанию: Y – распространённый серебристый металл, а кислота на основе Z вступает в реакцию с этиловым спиртом.

Рассчитать эти элементы можно из соединения D:

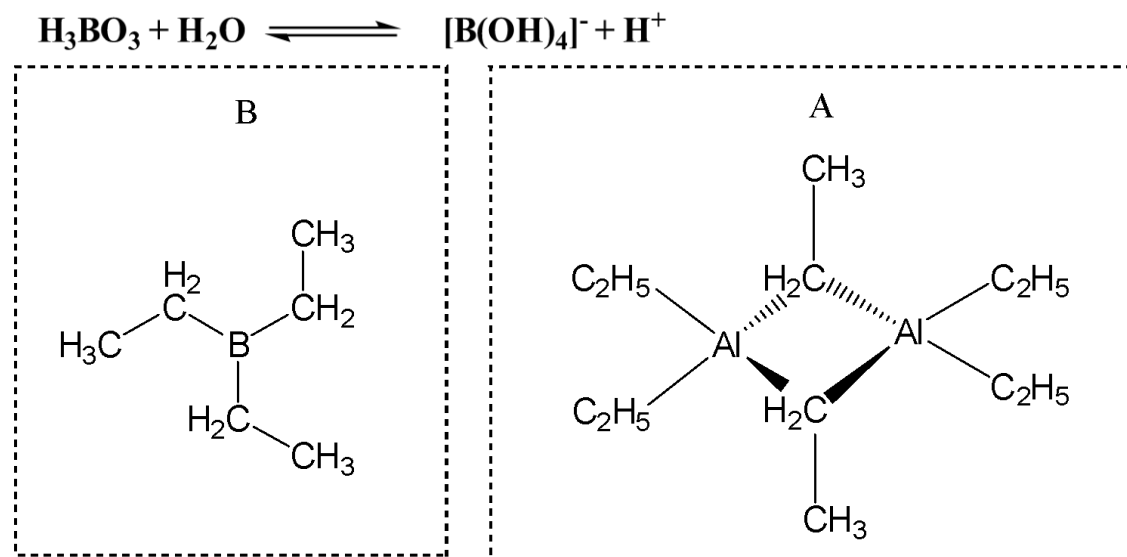
зная массовую долю кислорода в соединении, получаем $M(D) = 16 / 0.7767 \approx 20.6 \cdot x$ г/моль (где x – натуральное число). Для $x = 1$ или 2 молярная масса получается слишком маленькой, а вот для $x = 3$ $M(D) = 61.8$ г/моль. Такая небольшая молярная масса соответствует борной кислоте. Из отношения масс легко получить $M(Y) = 10,8 \cdot 5 / 2 = 27$ г/моль, что соответствует алюминию. H_3BO_3 образует с этиловым спиртом в концентрированной серной кислоте эфират бора - $B(OC_2H_5)_3$.

Y – Al	Z – B
A – $(Al(C_2H_5)_3)_2$	B – $B(C_2H_5)_3$
C – C_2H_4	E – $B(OC_2H_5)_3$
D – H_3BO_3	

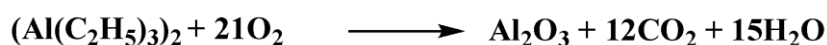
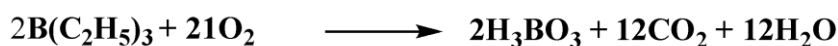
$M(C) = 14 \cdot 2 = 28$ г/моль. Из всех газов с такой молярной массой только этилен способен обесцвечивать бромную воду. Предположив, что A – триэтилалюминий, подтверждаем это расчётом $M(A) = 27 / 0.2368 = 114$ г/моль. Это, однако, молярная масса мономера, ведь триэтилалюминий существует в виде димера, соответственно его реальная молярная масса будет в два раза больше. Теперь становится понятно, что реакция эфирата бора и триэтилалюминия – простая обменная реакция, приводящая к образованию $B(C_2H_5)_3$, который уже не будет димером.

2. Кислота H_3BO_3 , несмотря на наличие в ней 3 атомов водорода, является одноосновной. Её кислотные свойства проявляются во взаимодействии с гидроксид ионами с образованием тетрагидробоксоборатных комплексов.

3.



4.

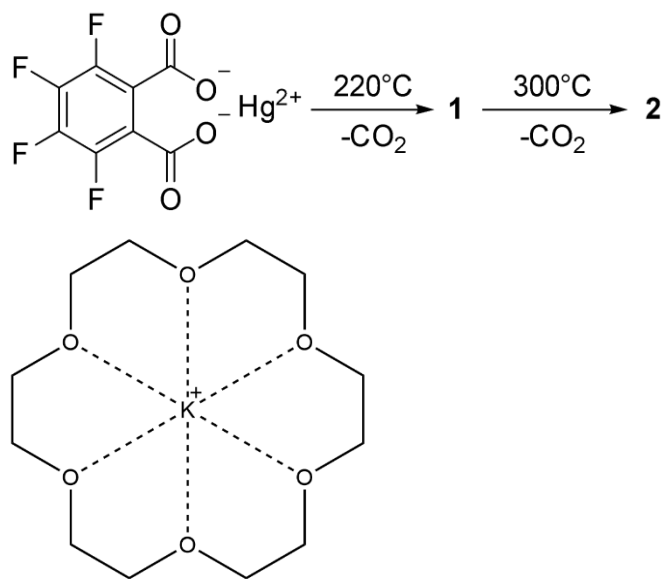


Известно, что $B(C_2H_5)_3$ составляет 85% по массе от X. Составим уравнение:

$m(B) / m(A) = 85 / 15 = n(B) \cdot M(B) / n(A) \cdot M(A) \Rightarrow n(B) / n(A) = 13.211$; $n(B) + n(A) = 1$ моль. Получаем систему из двух уравнений с двумя неизвестными, решением которой будет $n(B) = 0.93$ моль, $n(A) = 0.07$ моль. Соответственно энтальпия суммарной реакции горения $\Delta H_f = -2552.85 \cdot 0.07 \cdot 2 - 4975.6 \cdot 0.93 = -4984.71$ кДж. Соответственно тепловой эффект $Q = -\Delta H_f = 4984.71$ кДж.

Задание 2

В 1968 был осуществлен первый синтез вещества, которое впоследствии послужило развитию нового класса соединений, противоположных краун-эфирам. Оно является кислотой Льюиса и может координировать анионы и нейтральные молекулы.



Пример структуры краун эфира. 18-краун 6 координирует ион калия.

1 является цвиттер-ионом, а молекулярная масса 2 примерно лежит в диапазоне 1-1.1 кг/моль. Массовая доля ртути в 2 57.59%.

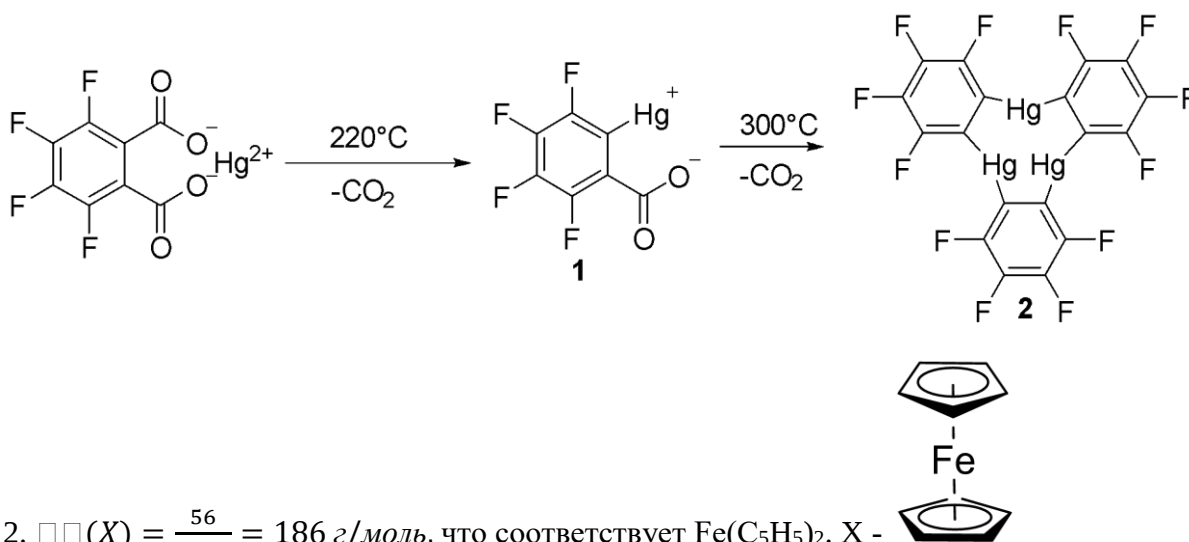
1. Напишите реакции, нарисуйте структуры 1 и 2, если известно, что цвиттер-ион – это такая молекула, которая заряжена нейтрально, но содержит положительный и отрицательный заряды в отдельных ее частях.

В 2004 году группа ученых из Института элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова Российской академии наук получила вещество 3 ($\omega(\text{Hg}) = 52.89\%$; $\omega(\text{Fe}) = 2.46\%$) взаимодействием 2 с неким соединением X, которое получают при добавлении FeCl_2 к раствору цикlopentadiена в диэтиламине, который выступает в качестве основания. Массовая доля железа в получившемся комплексе X составляет 30.1%.

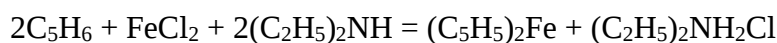
2. Приведите уравнение реакции получения X. Изобразите структуру X и подтвердите расчетом.
3. Изобразите структуру 3 и покажите координацию, если известно, что один атом ртути координируется к трем атомам углерода, а каждый другой атом ртути - к одному атому углерода.
4. Чем обусловлено наличие атомов фтора, в качестве заместителей, в бензольных кольцах?

Решение:

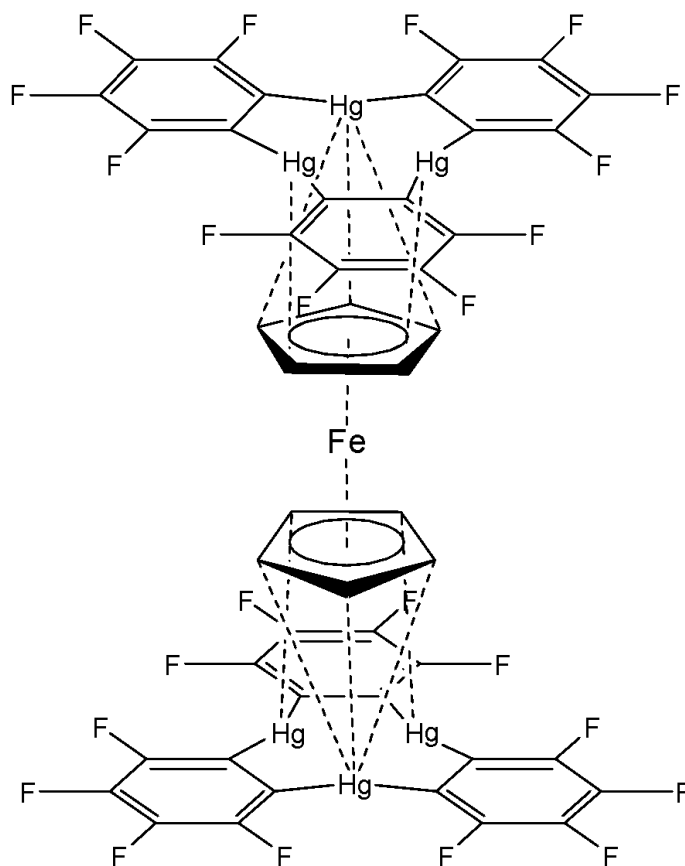
1. Дан примерный диапазон молярной массы, можем узнать сколько атомов ртути будет в одной молекуле: $\frac{1050 \cdot 0.5759}{201} \approx 3$. Делаем выводы, в одной молекуле содержится 3 атома ртути. Посчитаем молярную массу комплекса: $\frac{201 \cdot 3}{0.5759} = 1047 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$. Она соответствует $\text{C}_{18}\text{F}_{12}\text{Hg}_3$. Смотря на структуру краун-эфира, можно предположить, что антикраун (2) будет иметь похожую структуру. Цвиттер-ион 1 является интермедиатом в реакции синтеза антикрауна и так как в нем еще содержится фрагмент COO^- , то в этой структуре будет связь C-Hg .



2. $\square\square(X) = \frac{56}{0.301} = 186 \text{ г/моль}$, что соответствует $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. X -



3. $\text{Hg}:\text{Fe} = \frac{52.89}{201} : \frac{2.46}{56} = 61$. $\square\square(3) = \frac{201 \cdot 6}{0.5289} = 2280 \text{ г/моль}$, что соответствует $(\text{C}_{18}\text{F}_{12}\text{Hg}_3)_2 \cdot \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. Координация ртути показана на рисунке:



4. Электроноакцепторные атомы фтора увеличивают льюисовскую кислотность ртутных центров, а значит, и эффективность связывания анионов и нейтральных молекул.

Задание 3

Недооценить важность органического соединения X невозможно. Мировое производство X составляет более 8.3 млн тонн в год, что занимает 17 место в мире среди производства органических веществ. Чаще всего X является промежуточным звеном в создании разнообразных полимеров, а также участвует в процессе нефтепереработки. Известно, что X обладает антисептическими свойствами, однако из-за его токсичности в качестве антисептика уже давно не используется. Несмотря на кажущуюся простоту строения X, получить его не так-то просто. Существует 4 метода синтеза данного соединения.

Метод 1. В промышленности большую часть X производят из углеводорода А ($\omega(\text{C}) = 90\%$) путём его каталитического окисления кислородом. Помимо X в результате этой реакции получается соединение В, используемое в качестве популярного растворителя.

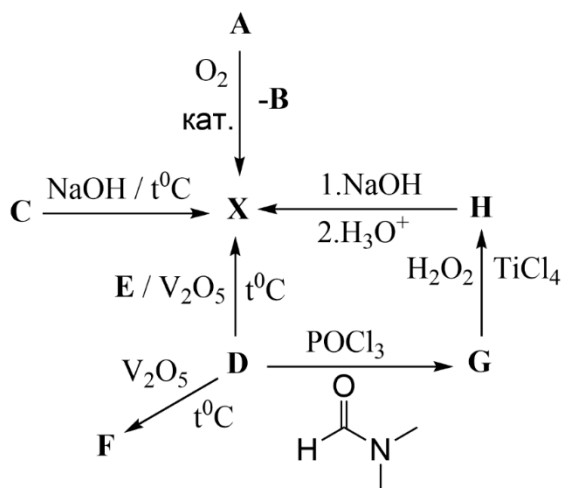
Метод 2. Менее популярным методом получения X является гидролиз вещества С ($\omega(\text{Cl}) = 31.56\%$) гидроксидом натрия. Эта реакция требует высоких температур ввиду своей, как кажется, с первого взгляда, необычности, ведь С и его производные с трудом вступают в такого рода превращения.

Метод 3. Весьма необычный способ получения X, который, однако, не нашёл практического применения, заключается в реакции вещества D (ароматическое соединение, продукт многотоннажного производства) с газом Е, катализируемой оксидом ванадия (V) при нагревании. Недостаток такого метода главным образом обнаруживается в

превращении, которое претерпевает D при нагревании в присутствии оксида ванадия (V), образуя соединения F.

Метод 4. Существует также более тонкий, однако при этом более дорогой способ, используемый химиками органиками для синтеза производных X. Для более полной картины получим X, опять же, из D. Для начала D обрабатывают диметилформамидом и POCl_3 для получения вещества G. После, G вводят в реакцию с перекисью водорода в присутствии TiCl_4 для получения продукта H, который подвергают гидролизу сначала щелочью, а затем кислотой, получая X.

Все описанные выше методы представлены на краткой схеме ниже.



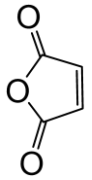
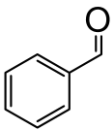
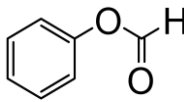
Вопросы:

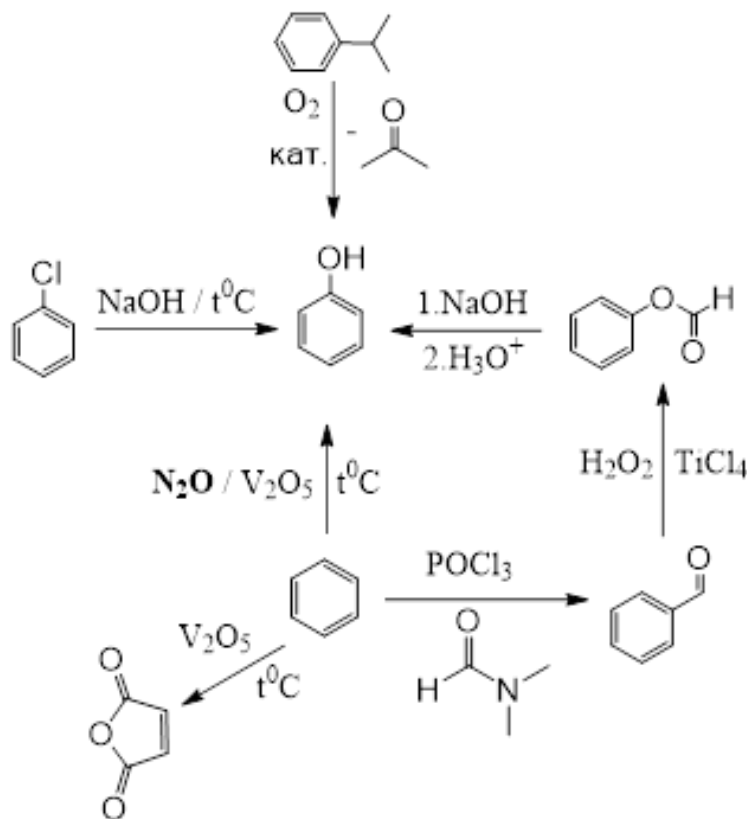
1. Определите все неизвестные соединения A – H, X. По возможности, подтвердите ответ расчетами. Дополнительно известно, что газ E может быть получен термическим разложением нитрата аммония.
2. К какому типу реакций относится реакция из метода 2? Приведите механизм этой реакции. Как называется интермедиат, образующийся в этой реакции? На какой галоген нужно поменять Cl в соединении C, чтобы реакция пошла лучше? Объясните свой выбор.
3. Какую роль выполняет TiCl_4 при получении H из G.
4. Для чего при получении X из H после щелочного гидролиза проводят ещё и кислотный? Какой продукт образуется, если остановится на щелочном?

Решение:

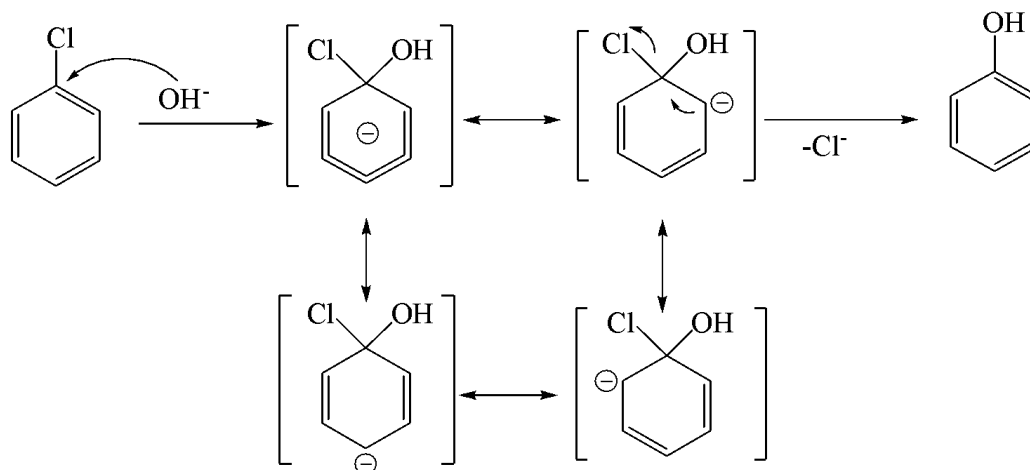
1.

X – 	A – 	B – 	C – 	D –
---------	---------	---------	---------	---------

E - N ₂ O	F – 	G – 	H – 
----------------------	---	---	--



2. Реакция ароматического нуклеофильного замещения S_NAr. Она нехарактерна для бензола и ароматического ряда, так как ароматика в первую очередь сама является хорошим нуклеофилом, однако реакции S_NAr всё же имеют место быть. Соответственно, интермедиат, отражающий все резонансные структуры, называется комплексом Мейзенгеймера. Так как реакция протекает благодаря локальному положительному заряду, образуемому в результате отрицательного индуктивного эффекта атома хлора, то реакция S_NAr пойдёт лучше, если заменить его на более электроотрицательный галоген, то есть фтор.



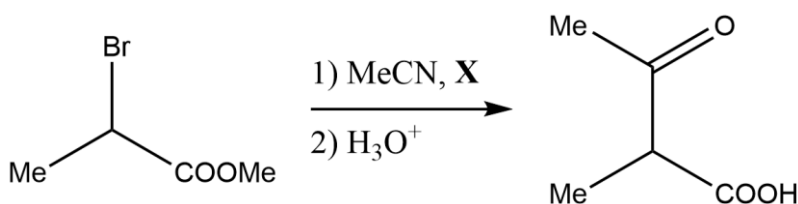
3. Хлорид титана в данном случае играет роль кислоты Льюиса, активируя карбонильную группу.
4. В результате щелочного гидролиза сложного эфира первоначально образуется соль – фенолят натрия. Кислота нужна для гидролиза фенолята и получения самого фенола.

Задание 4

Синтез β -кетокислот является актуальной задачей, так как данные вещества являются прекурсорами к синтезу α,β -ненасыщенных соединений, широко используемых в химической промышленности. Одной из перспективных методик получения β -кетокислот является реакция между эфирами α -броморганических кислот и нитрилами с активированным катализатором X.

В лаборатории X можно получить из металла A, который встречается в природе в составе таких минералов, как смитсонит, цинкит, цинковая обманка и др. Металл хорошо растворяется в щёлочи (NaOH), в результате образуется соединение B, которое при реакции с бромоводородной кислотой даёт вещество C. Посредством электролиза C уже можно получить X.

Реакцию получения β -кетокислот можно кратко описать следующей схемой:



Вопросы

- 1) Пойдёт ли реакция растворения A в щёлочи при $\text{pH} = 8$, если $E_{\frac{A^{2+}}{A}}^\circ = -0,763 \text{ В}$, $K_{\text{уст}}([A(\text{OH})_4]^{2-}) = 5,02 \cdot 10^{17}$, $E_{\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}}^\circ = -0,828 \text{ В}$. Активности всех ионов, кроме OH^- , можно принять за единицу. Температура 298 К. В подтверждение приведите потенциал реакции.
- 2) Определите A, B, C, X.
- 3) Опишите процессы, протекающие на первой и второй стадии реакции получения β -кетокислот.

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$$

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ = -RT \ln K$$

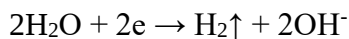
Константа устойчивости – константа реакции образования комплекса.

$$F = 96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}$$

$$R = 8,314 \text{ Дж}/(\text{К} \cdot \text{моль})$$

Решение:

- 1) Для начала стоит записать уравнения полуреакций, протекающих в растворе:
 $\text{A} - 2\text{e}^- \rightarrow \text{A}^{2+}$
 $\text{A}^{2+} + 4\text{OH}^- \rightarrow [\text{A}(\text{OH})_4]^{2-}$



В сумме данные полуреакции дают полное уравнение реакции. Необходимо рассчитать стандартный электродный потенциал реакции и при помощи уравнения Нернста рассчитать потенциал реакции при pH = 8.

$$\Delta_{r_1} G^\circ = - \left(-nFE_{\frac{A^{2+}}{A}}^\circ \right) = -2 \cdot 96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}} \cdot (-0,763 \text{ В}) = -147259 \text{ Дж/моль}$$

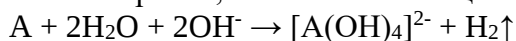
$$\begin{aligned} \Delta_{r_1} G^\circ &= -RT \ln K_{\text{уст}}([A(\text{OH})_4^{2-}]) = 8,314 \frac{\text{Дж}}{(\text{К} \cdot \text{моль})} \cdot 298 \text{ К} \cdot \ln(5,02 \cdot 10^{17}) \\ &= -100979 \text{ Дж/моль} \end{aligned}$$

$$\Delta_{r_3} G^\circ = -nFE_{\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{H}_2}}^\circ = -2 \cdot 96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}} \cdot (-0,828 \text{ В}) = 159804 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_{r_1} G^\circ + \Delta_{r_2} G^\circ + \Delta_{r_3} G^\circ = -88434 \text{ Дж/моль}$$

$$E^\circ = - \frac{\Delta_r G^\circ}{nF} = - \frac{-88434 \frac{\text{Дж}}{\text{моль}}}{2 \cdot 96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}} = 0,458 \text{ В}$$

Таким образом, мы нашли потенциал реакции:



Оценим потенциал реакции при pH = 8 при помощи уравнения Нернста:

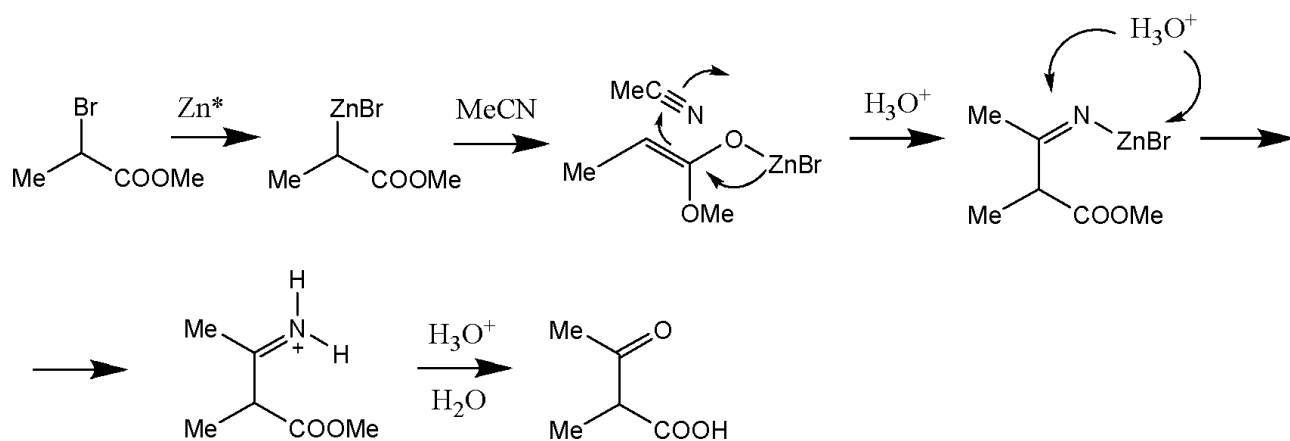
$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln [\text{OH}^-]^2 = 0,458 \text{ В} + \frac{8,314 \frac{\text{Дж}}{(\text{К} \cdot \text{моль})} \cdot 298 \text{ К}}{2 \cdot 96500 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}} \ln [10^{-(14-\text{pH})}]^2 = 0,103 \text{ В}$$

Потенциал реакции больше нуля, поэтому энергия Гиббса будет отрицательна, и реакция пойдёт.

- 2) Смитсонит – ZnCO_3 , цинкит – ZnO , цинковая обманка – ZnS . А – Zn . При растворении в щёлочи получается $\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$ – В. Комплекс можно разрушить при помощи бромоводородной кислоты, в продуктах будет С – ZnBr_2 . При электролизе на катоде образуется снова Zn , но на этот раз уже активированный. Значит, X – Zn^* .

Вещество	А	В	С	Х
Состав	Zn	$\text{Na}_2[\text{Zn}(\text{OH})_4]$	ZnBr_2	Zn^*

- 3) Реакция, протекающая в присутствии активированного цинка, носит имя Блэйзе. Механизм реакции представлен ниже. Таким образом, на первой стадии идёт присоединение нитрила к исходному соединению, на второй – гидролиз вторичного амина и сложноэфирной группы.



Задание 5

Углеводород **A** взаимодействует при комнатной температуре в толуольном растворе с эквимольным количеством соединения **B** ($\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$) с образованием единственного соединения **C**. Углеводород **A** может реагировать с металлическим натрием с выделением водорода и образованием соединения, которое широко используется в металлоорганической химии. Соединение **A** может присоединять две молекулы брома. Соединения **B** и **C** могут присоединять по одной молекуле брома, а при растворении в воде дают кислую реакцию. При действии на соединение **C** окислителя (например, озона) и последующим гидролизом образуется циклопентан-1,2,3,4-тетракарбоновая кислота.

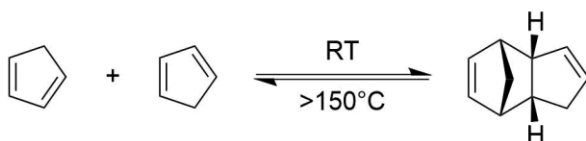
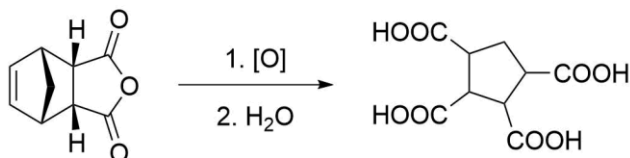
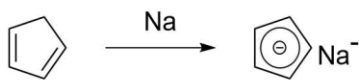
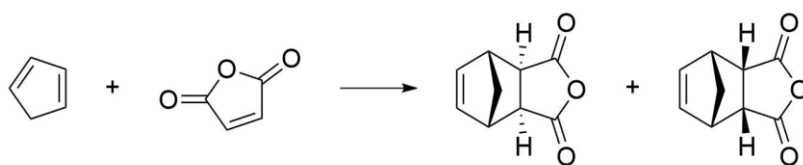
1. Опишите все химические превращения соединений **A**, **B** и **C**.
2. В чем причина высокой кислотности углеводорода **A**?
3. Сколько геометрических изомеров может иметь соединение **C**?

Решение:

Так как из **C** в результате окисления получается циклопентан-1,2,3,4-тетракарбоновая кислота ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_8$) и **C** является продуктом присоединения **A** к **B**, то соединение **A** является C_5 -углеводородом, у которого, исходя из условия, имеются две двойные связи (реакция с бромом). Реакция с натрием говорит о том, что вещество **A** является CH -кислотой. Из всего этого следует, что **A** - циклопентадиен-1,3. Причина его высокой кислотности заключается в том, что в результате диссоциации образуется устойчивый карбанион с ароматической структурой, так как на циклически сопряженных p -орбиталях находится шесть электронов, что согласуется с правилом Хюккеля. Соединения **B** и **C** имеют по одной двойной $\text{C}=\text{C}$ -связи и являются либо кислотами, либо ангидридами кислот. Состав соединения **B** говорит о том, что это малеиновый ангидрид. Соединение **C** имеет бикарбоцикл с $\text{C}=\text{C}$ -связью, а озон разрывает один из циклов с образованием двух карбоксильных групп, а второй цикл сохраняется.

Малеиновый ангидрид реагирует с циклопентадиеном по реакции Дильса-Альдера с образованием ангидрида *эндо-цис*-5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (эндиновый ангидрид) (I). Геометрическим изомером соединения **C** является ангидрид *экзо*-5-норборнен-2,3-дикарбоновой кислоты (II).

Соединение **A** не может быть терминальным алкином, так как такие алкены реагируют с малеиновым ангидридом в жестких условиях.



Задание 6

Попытки синтеза частицы Q предпринимались на протяжении почти полутора столетий. Эту частицу впервые получили в 1968 г. в результате многостадийного синтеза с использованием ядерно-химических методов. В качестве исходного было использовано простое вещество химического элемента, названного в 1817 г. М. Берцелиусом в связи с тем, что он является «спутником» элемента, который, в свою очередь, был назван в честь нашей планеты.

Природный изотопный состав элемента, используемого для получения Q следующий:

% изотопа:	74	76	77	78	80	82
Мольная доля изотопа (%):	0.87	9.02	7.58	23.52	49.82	9.19

Препарат, обогащенный изотопом с атомной массой 82, облучили нейтронами и растворили в разбавленной азотной кислоте. К полученному раствору добавили избыток гидроксида рубидия, после чего через раствор пропустили озонированный кислород. После этого образовалась частица Q (в результате бета-распада полученного изотопа). Дополнительно известно, что суммарный заряд всех ядер, входящих в состав частицы Q, равен $1,07 \cdot 10^{-17}$ Кл, а суммарный заряд электронов – $1,09 \cdot 10^{-17}$ Кл.

1. Изотоп какого химического элемента использовался для получения частицы Q?
2. Какая связь между составом ядер и распространенностью того или иного изотопа элемента в природе?
3. Какой состав и заряд частицы Q?
4. Запишите уравнения реакций, проведенных при получении Q, включая и ядерную).
5. Какие вещества образуются при взаимодействии частиц Q в кислой среде с ионами Cr^{3+} , Br^- , I^- ?

Справка: заряд электрона равен $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл.

Решение:

Спутником Земли является Луна; по аналогии, спутником теллура является селен («Селена» по-гречески – «Луна»). Этот вывод согласуется с изотопным составом элемента.

Относительная атомная масса наиболее распространенного изотопа – 80, а следующего по распространенности – 78. Мольная доля остальных изотопов существенно меньше, чем у упомянутых. Из этого можно сделать вывод, что относительная атомная масса смеси природных изотопов будет примерно равна 79.

Имеется закономерность, в соответствии с которой изотопов с четным числом нейтронов в природе значительно больше, чем с нечетным.

Из-за того, что суммарный заряд электронов больше суммарного заряда протонов, Q представляет собой анион. Если вспомнить, что заряд электрона приблизительно равен $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл, то, проведя несложные расчеты, можно сделать вывод, что в Q разница между числом электронов и протонов составляет $68 - 67 = 1$. Значит Q – однозарядный анион.

К этому же выводу можно прийти, если проанализировать цепь химических превращений и суть ядерной реакции, описанных в условии задачи:

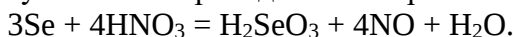
“Изотопный состав элемента следующий...” – позволяет установить элемент по его атомной массе, которую приближенно можно рассчитать по формуле

$$A = \sum \gamma_i A_i,$$

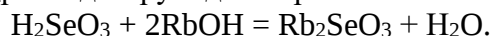
где γ_i – мольные доли изотопов с массовыми числами A_i , отсюда $A = 79$ (точное значение – 78,96).

“Для опытов использовался препарат, обогащенный ^{82}X ” – при облучении нейтронами образовался селен-83.

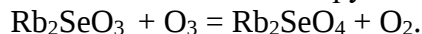
При растворении селена в азотной кислоте получается селенистая кислота (в отличие от серы). Да и зачем тогда нужно было проводить озонирование раствора?



После реакции с гидроксидом рубидия образовался селенит рубидия:



Продуктом реакции с озоном является селенат рубидия:

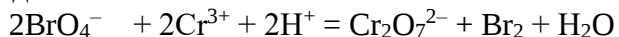


Таким образом, бета-распаду подвергается изотоп селена, входящий в состав иона SeO_4^{2-} :



а ион SeO_4^{2-} превращается в ион BrO_4^- .

Бромат-ион обладает сильными окислительными свойствами.



(при больших концентрациях BrO_4^- окисление идет до надхромовых кислот, содержащих в своей структуре пероксидные цепочки);

