

Задача 1.

В 1863 г. К.О.Лями впервые растворил довольно тяжелый, белого цвета с чуть голубоватым отливом металл в горячей дымящей азотной кислоте и упариванием полученного раствора практически досуха выкристаллизовал соль **A** (причем из 613 мг металла получается 923 мг соли).

Соль **A** при внесении в воду полностью гидролизуется с образованием коричневого осадка, растворимого в разбавленных кислотах. В кислой среде выделяет иод из раствора иодида калия. Умеренное нагревание 923 мг соли **A** приводит к образованию 799 мг соли **B**.

1. Что за металл растворял К.О.Лями в азотной кислоте и что обозначает его название? Надеемся, что свой ответ Вы подтвердите расчетами.
2. Каков состав солей **A** и **B**?
3. Существует еще одна соль с тем же качественным составом, что и **A** с **B**. Приведите ее формулу и уравнение реакции ее получения.
4. Рассчитайте, сколько миллилитров 0,05М раствора тиосульфата натрия пойдет на обесцвечивание всего иода, выделяемого 923 мг соли **A** из подкисленного раствора иодида калия.
5. Приведите уравнения всех оговоренных в задаче реакций.

Задача 2.

Два элемента **A** и **B** образуют друг с другом несколько соединений, структурными единицами в которых служат тетраэдры AB_4 или октаэдры AB_6 . В соединении **I** два тетраэдра соединены посредством одной общей вершины. В структуре соединения **II** октаэдры объединяются с шестью соседними октаэдрами ребрами (обобществлены шесть ребер каждого октаэдра). В соединении **III** октаэдрические структурные единицы объединяются с шестью соседними октаэдрами за счет всех своих вершин с образованием трехмерного бесконечного каркаса.

1. Установите стехиометрический состав соединений **I** – **III**.
2. Какие элементы могут скрываться под символами **A** и **B**?
3. Приведите по одной химической реакции, с помощью которой можно было бы в лаборатории получить эти соединения.

Задача 3.

Гидроксид золота(III) растворяется в галогеноводородных кислотах с образованием четырехкоординированных комплексов, причем растворение 1 моль его в соляной и бромоводородной кислотах сопровождается выделением соответственно 96,10 и 153,80 кДж теплоты. Плетенев и Складенко в 1936 г. сообщили, что перелигандирование (обмен лигандами),

вызванное взаимодействием 1 моль бромидного комплекса с 4 моль HCl, сопровождается поглощением 2,13 кДж теплоты.

1. Приведите уравнения реакций растворения гидроксида золота в соляной и бромоводородной кислотах. Назовите продукты реакций.
2. Какова геометрия анионных комплексов золота(III)?
3. Почему растворение гидроксида золота в бромоводородной кислоте более экзотермично, чем в соляной?
4. Иодидные комплексы золота(III) должны быть более устойчивы по сравнению с хлоридными и бромидными, однако практически никаких данных о них в литературе нет. С чем это может быть связано?
5. По данным термодинамических экспериментов рассчитайте, какая доля бромидного комплекса золота перешла в хлоридный и каково значение константы равновесия этой реакции?
6. Общая константа устойчивости хлоридного комплекса золота(III) равна $\beta_4 = 2 \cdot 10^{21}$. Оцените значение константы устойчивости бромидного комплекса золота.

Задача 4.

В 1966 г. Н. Бартлетт, изучая взаимодействие окиси азота с некоторым простым веществом X, обратил внимание на побочный продукт этой реакции. Как оказалось, этот продукт (назовем его Y) обладает интересными структурными и химическими свойствами. В масс-спектре Y присутствуют ионы со следующими характеристиками:

I, %	100	78	12	10	4	4
m/e	30	68	14	19	33	16

Y оказался термостойким (вплоть до 260°C), устойчивым к действию концентрированных щелочей, с водородом взрывает лишь выше 170°C. В аналитических целях Бартлетт использовал реакцию Y с иодид-ионами, при этом на 1 ммоль Y выделяется 1,5 ммоль иода (одновременно выделяется окись азота). Раствор Y в жидком фтороводороде обладает заметной электропроводностью, а введение в этот раствор фторида бора приводит к образованию кристаллических аддуктов – один из них содержит 6,98% бора, другой – 9,71%.

1. Назовите простое вещество X.
2. Какова формула (или название) основного продукта взаимодействия окиси азота с простым веществом X (назовем его Z)?
3. Какой состав имеет соединение Y?
4. Приведите формулу и название другого соединения, имеющего тот же качественный состав, что и Y, и точно также реагирующего с иодид-ионами.
5. Какие частицы присутствуют в масс-спектре Y?

6. Каковы возможные причины появления электропроводности раствора Y в HF? Какие ионы обуславливают эту электропроводность?
7. Установите формулы аддуктов Y с BF_3 . Каковы структуры катионов и анионов, входящих в состав этих аддуктов?
8. В ИК-спектрах соединений Y и Z наблюдается интенсивное поглощение, отвечающее $\nu(\text{NO})$. В спектре какого соединения частота $\nu(\text{NO})$ больше и почему?
9. Простейший аддукт Y с BF_3 при нагревании легко распадается на исходные компоненты, при этом давление газообразных продуктов диссоциации составляет 13,2 мм рт.ст. при -73°C и 166 мм рт.ст. при -54°C . Рассчитайте константы равновесия K_p при этих температурах и оцените энтальпию процесса диссоциации аддукта. Какова ожидаемая энтальпия образования этого аддукта, если $\Delta H_{\text{обр}}(\text{Y}) = -180$ кДж/моль, $\Delta H_{\text{обр}}(\text{BF}_3) = -1137$ кДж/моль?
10. В чем состоит структурная особенность Y? Приведите его структурную формулу и укажите геометрию молекулы.
11. Приведите уравнения всех оговоренных в условии реакций.

Задача 5.

"Отличительные свойства

§ 903. Растворы солей окиси синяго цвета растворы солей закиси безцветны, но на воздухе принимают голубой цвет. Они относятся к реактивам следующим образом:

В солях закиси, кали и натр производит желто-оранжевый осадок; осадок, образующийся в солях окиси, синевато-серого цвета, переходящего в коричневый при кипячении жидкости. Если раствор кали насыщен, то голубой осадок растворяется в избытке реактива, и окрашивает жидкость в голубой цвет.

Аммиак в солях закиси производит желто-оранжевый осадок, растворяющийся в избытке реактива; безцветный раствор синее на воздухе. В солях окиси аммиак образует осадок, растворяющийся в избытке реактива окрашиванием жидкости в темный голубовато-фиолетовый цвет.

Сернистый водород и сернистоводородные соли в солях закиси и окиси образуют черные осадки, нерастворимые в избытке реактива.

Железистосинеродистый калий в солях окиси образует характерный бурый осадок.

При этом, если раствор весьма слаб, то осадок принимает пурпуровый оттенок. С помощью этого реактива, можно убедиться в присутствии весьма малаго количества, в самых слабых растворах.

Железо и цинк осаждают в металлическом виде из растворов солей окиси.

Если во внутреннем пламени паяльной трубки, соли нагревать с углекислым натром и с углем, то образуются зернышки металлической При нагревании с бурюю, образуется в наружном пламени зеленое, а во внутреннем красное стекло."

«Курс элементарной общей химии.» Уроки, читанные в центральной школе искусств и мануфактур Огюстом Кагуром

Химия неорганическая под. Ред. Д.В. Аверкиева. С.-Пб. Издание товарищества «Общественная польза» 1863. Стр. 544.

1. Для какого элемента характерны эти качественные реакции?

2. Приведите пример (формула) солей закиси ... Напишите уравнения реакций получения солей закиси а) из простого вещества и б) из солей окиси.
3. Напишите уравнения реакций “кали” или “натра” с солями закиси и окиси.
4. Напишите уравнения реакции солей окиси и закиси с аммиаком. Какой элемент дает аналогичную (по внешнему виду) реакцию с аммиаком (уравнение реакции). На основе каких реакций можно различить эти элементы?
5. Напишите уравнения реакции солей окиси и закиси с сероводородом. Для соединений каких элементов характерны такие же реакции? Приведите пять примеров (реакций).
6. “Железистосинеродистый калий в солях окиси образует” Напишите уравнение реакции.

Задача 6.

В 1803 году был открыт элемент

К 1853 году были выполнены работы по....

В 1903 году Нобелевская премия по химии была присуждена....

Соединения этого элемента содержат в своем составе 13,25% азота и 33,55% хлора. Розово-красное соединение (I) имеет невысокую растворимость при комнатной температуре, а при нагревании раствора переходит в менее растворимое желтое соединение II (растворимость 0,302г на 100 г воды при 16°C). Желтое соединение III обладает незначительно большей растворимостью в воде (по сравнению с II). Предельная молярная электропроводность водных растворов I составляет $\approx 110 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{см}^2$ для свежеприготовленных растворов, но в течение нескольких минут возрастает в несколько раз. Для II и III аналогичное исходное значение электропроводности на порядок ниже, но возрастает на порядки за 10 - 15 минут.

1. Определите, о соединениях какого элемента идет речь (какой элемент был открыт 200 лет назад?). Кто открыл этот элемент?
2. Определите состав соединений I - III.
3. Каково геометрическое строение этих соединений (нарисуйте). Дайте названия этих соединений.
4. Могут ли на Ваш взгляд существовать еще соединения с таким составом (если да, то попробуйте нарисовать их строение).
5. Напишите уравнения реакций получения соединений I-III, исходя из простого вещества.
6. Работы в какой области химии были выполнены к 1853 году? Кем?
7. Эти работы послужили существенным толчком для дальнейших разработок, завершившихся присуждением Нобелевской премии в 1903 году. Кому и за что была присуждена Нобелевская премия?

Задача 7.

Металл **A** образует большое количество различных галогенидов и оксогалогенидов, которые могут переходить друг в друга под действием различных реагентов. Однако интересны галогениды, образуемые при взаимодействии **A** со свободными галогенами. Вполне ожидаемо, что **A** реагирует с разными галогенами при сильно отличающихся температурах (см. таблицу). Менее очевидно, что полученные галогениды **B–F** принципиально отличаются друг от друга по своим физическим свойствам и по своему строению.

Соединение	Галоген	Температура, °C			Цвет	$\omega(\mathbf{A})$
		реакции	плавления	кипения		
B	F	60	17.5	36	бесцветный	45.70
C	Cl	300	194	268	черный	35.12
D	Br	600	337	347	черный	23.09
E	I	>800	-		красно-кор.	27.43
F	Cl		тугоплавко		желтый	57.50

Наиболее сложное строение имеют иодид **E** и хлорид **F**, получаемый при действии фосгена на нагретый до 630°C **A**. Эти галогениды представляют собой ионные соединения, содержащие высокосимметричные катионные кластеры, в которых 2/3 всех атомов галогена эквивалентны и выступают в качестве мостиковых лигандов, а остальные находятся во внешней сфере комплекса.

1. Напишите формулы и дайте названия галогенидов **B–F**.
2. Изобразите пространственное строение **B**, **C**, и **D** а также катионов **E** и **F**, учитывая, что во всех этих частицах присутствует ось симметрии третьего порядка (то есть молекула совмещается сама с собой при вращении вокруг оси на $360/3=120^\circ$).
3. Атомы металла в галогенидах **E** и **F** – электронодефицитны. Предскажите строение комплекса **G**, выпадающего в осадок из раствора **F** в соляной кислоте, если в состав координационной частицы **G** наряду с мостиковыми лигандами входят и монокоординированные атомы хлора, а содержание **A** в **G** составляет 47,26%.

Задача 8.

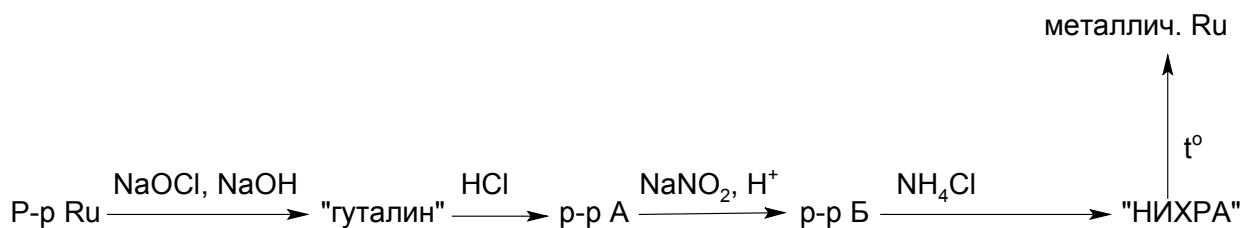
"Рутений образует наибольшее число нитрозосоединений, содержащих чрезвычайно устойчивую группировку $(RuNO)^{3+}$..."

О. Е. Звягинцев. Химия рутения.

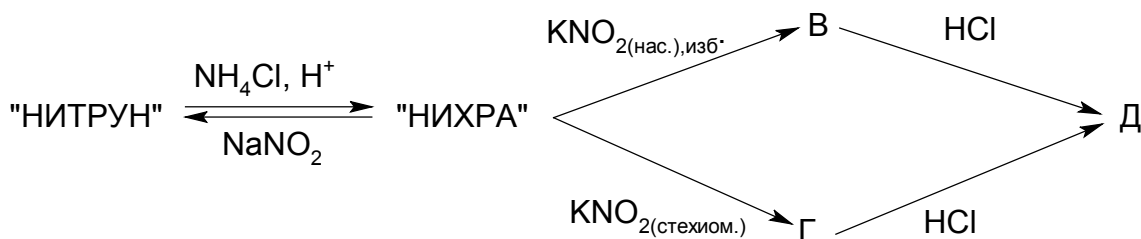
"У меня дедушка на гуталиновой фабрике работает. У него этого гуталина – завались, вот и шлет кому попало"

Для выделения рутения из разбавленных промышленных растворов часто используют следующий прием. Растворы обрабатывают щелочным раствором гипохлорита натрия при слабом нагревании, после чего отфильтровывают и промывают образующийся осадок, который меткие на язык производственники называют "гуталин". Его растворяют в крепкой горячей соляной кислоте и к полученному желто-коричневому раствору А, содержащему ~1 моль/л избыточной HCl, добавляют при 90 °С нитрит натрия из расчета 3-4 моль на моль Ru. При этом образуется раствор Б вишневого цвета, добавление к которому избытка хлорида аммония приводит к выделению в осадок ~ 70 % рутения в виде соли, называемой теми же производственниками "НИХРА". Повторное нагревание маточного раствора и его испарение до начала образования твердой фазы (~ до 1/2 первоначального объема) позволяют получить суммарный выход "НИХРА" 98-99%.

Для тонкой очистки рутения соль "НИХРА" нагревают с раствором избытка нитрита натрия, получая желто-оранжевую соль "НИТРУН", которую после выделения обрабатывают крепким подкисленным раствором хлорида аммония при нагревании, вновь получая соль "НИХРА". Прокаливание этой очищенной соли приводит к образованию чистого металлического рутения.



Интересно, что при обработке соли "НИХРА" избытком нитрита калия в качестве побочного продукта образуется желтый осадок вещества В, точный состав и строение которого впервые были установлены автором этой задачи. Оранжевое соединение Г, содержащее тот же анион, что и "НИТРУН", получается с хорошим выходом только при стехиометрическом количестве нитрита калия. Если взять большой избыток насыщенного раствора нитрита калия и проводить реакцию с любым из описанных в задаче соединений и растворов при температуре кипения такого раствора (она составляет 122 °С!), то 100 % рутения выделяется в осадок в виде соединения В. Заметим, что и В, и Г при нагревании с соляной кислотой дают один и тот же продукт Д.



Результаты химического анализа описанных веществ приведены в таблице.

Соединение	Содержание, масс. %					
	Ru	N	Cl	H	K	Na
НИХРА	29,36	12,20	51,48	2,32	-	-
НИТРУН	24,40	16,91	-	1,21	-	11,11
В	24,63	17,07	-	0,24	19,02	-
Г	18,95	15,76	-	-	29,27	-
Д	26,17	3,62	45,88	-	20,19	-

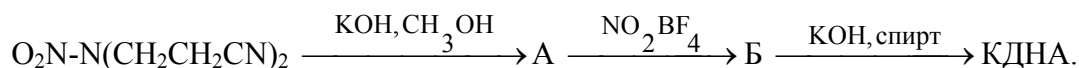
1. Расшифруйте описанные в задаче соединения, приведите их современные названия.
2. Напишите уравнения реакций, представленных на схемах (реакцию образования "гуталина" напишите, исходя из вещества Д).
3. Охарактеризуйте соединения рутения, находящиеся в растворах А и Б. Почему для полноты выделения "НИХРА" требуется повторное нагревание и концентрирование маточного раствора до появления твердой фазы, несмотря на то, что в крепких растворах хлорида аммония "НИХРА" практически нерастворим.
4. Как можно объяснить существенную разницу в продуктах взаимодействия "НИХРА" с избытками нитритов натрия и калия?
5. При нагревании взвеси соли В в воде ее растворимость значительно увеличивается, но охлаждение этого раствора уже не приводит к полному выделению В в осадок, несмотря на ее очень низкую растворимость при комнатной температуре. Какие вещества содержатся в таком растворе?

Задача 9.

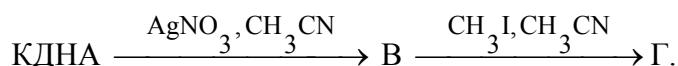
- Этому сверхвеществу я хочу дать название «Экстра».
- «Экстра» – нельзя. Так называется продукт массового потребления по 4 руб. 12 коп. за упаковку объемом 500 мл.

Проблема получения новых окислителей, входящих в состав смесевых твердых ракетных топлив и взрывчатых составов, и превосходящих по эффективности известные и обладающие приемлемым комплексом свойств, является одной из наиболее сложных в синтезе энергоемких веществ. В 1971 г группой сотрудников Института органической химии под руководством О. А. Лукьянова и В. А. Тартаковского был разработан органический метод синтеза нового класса неорганических соединений - динитрамида (ДНА) и его солей.

Наибольшее практическое значение имеет соль, получившая кодовое название "продукт 412", содержащая 45,2 % N, 3,2 % H и кислород. Эта соль с успехом заменяет перхлорат аммония в твердотопливных композициях и позволяет существенно повысить энергетическую эффективность топлив и снизить ущерб, наносимый окружающей среде. Впервые соли ДНА были получены по следующей схеме:



Получающийся с хорошим выходом КДНА представляет собой белый, вполне стабильный порошок с t плавления 129-131 °С. Строение КДНА было доказано следующими превращениями:



Выделенный препарат Г оказался идентичен известному соединению, которое и предполагалось получить в результате этой цепочки превращений.

Сам ДНА получается обработкой суспензии его солей в инертном растворителе (бензол, хлористый метилен) большим избытком сухого HCl. После отделения осадка и отгонки растворителя в вакууме при 5-10 °С остается ДНА в виде бесцветной или желтоватой подвижной жидкости, которая через несколько минут разлагается с саморазогревом, иногда со взрывом. В то же время, если ДНА немедленно растворить в воде или эфире, получают достаточно стабильные растворы. Если ДНА получать экстракцией дихлорэтаном водного раствора КДНА + 65 % H₂SO₄, то образуется так называемый аци-изомер, отличающийся от "истинного" динитрамида рядом спектральных характеристик. Ему приписывают циклическое строение с внутримолекулярной водородной связью. Оба изомера легко реагируют с основаниями, давая соли, причем соли K и Cs в чистом виде не чувствительны к удару, соли же тяжелых металлов, например, серебра, взрывают при ударе или трении. Особо опасными в обращении являются гидразиновая и триаминогуанидиновая соли.

Наиболее важная в практическом отношении соль – “продукт 412” - занимает в этом смысле промежуточное положение. Ее температура плавления 92-95 °С, плотность 1,84 г/см³, температура начала разложения ~ 135 °С. Достаточно чувствительна к удару и в этом смысле является типичным вторичным взрывчатым веществом.

1. Приведите структурные формулы соединений А-Г, "продукта 412" и двух изомеров ДНА.
2. Напишите уравнения реакций, представленных в задаче схемами, а также реакций разложения "продукта 412" и ДНА при взрыве.
3. Предложите рациональную методику синтеза "продукта 412" из N,N-динитро-β-аминопропионитрила. В настоящее время известны и неорганические методы синтеза этого соединения. В качестве стартового вещества обычно используют продукт взаимодействия сульфамата (амидосульффоната) натрия с 97-98%-ным раствором HNO₃, в который добавлено 20 % NaNO₃. Напишите уравнение этой реакции и предложите неорганическую методику синтеза «продукта 412».
4. Как Вы думаете, насколько сильной кислотой является ДНА? Сравните его силу с известными неорганическими кислотами, скажем, азотной, азотистой, хлорной, угольной.
5. Почему замена перхлората аммония на "продукт 412" в твердотопливных композициях позволяет снизить ущерб, наносимый окружающей среде?

Задача 10.

Для описания локализованных в пространстве частиц в химии и физике часто используют простейшую квантовую модель – частица в ящике с бесконечно высокими стенками. В этой модели уровни энергии частицы массой m , свободно движущейся в одномерной области размера L , равны

$$E_n = h^2 n^2 / (8mL^2),$$

где $h = 6,63 \times 10^{-34}$ Дж·с – постоянная Планка, n – номер уровня ($n = 1, 2, \dots$). Все уровни энергии невырождены, т.е. для каждого n существует только один уровень.

Эту модель можно применить для описания π-электронов в молекуле бутадиена-1,3, C₄H₆. Масса электрона $m = 9,11 \times 10^{-31}$ кг.

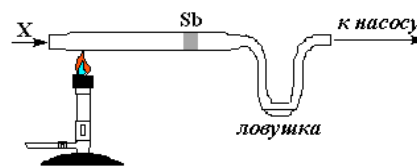
1. Сколько π-электронов имеет молекула бутадиена?
2. Изобразите распределение π-электронов по энергетическим уровням в молекуле бутадиена. Какое значение квантового числа n имеет высший заполненный уровень в основном электронном состоянии C₄H₆? Сколько неспаренных электронов должна иметь молекула C₄H₆ в соответствии с этой моделью?
3. Рассчитайте размер L области движения π-электронов в молекуле C₄H₆, если известно, что при переходе одного электрона с высшего заполненного на низший свободный уровень молекула поглощает свет с длиной волны 210 нм. Сравните полученное значение с размерами молекулы (сумма длин связей углерод-углерод в бутадиене равна 0.420 нм) и объясните различие. (Энергия кванта света с длиной волны λ равна hc / λ , где $c = 3,00 \times 10^8$ м/с – скорость света.)

4. Энергия сопряжения в молекуле бутадиена составляет около 5% от энергии π -электронной системы. Это означает, что энергия π -электронов в гипотетической молекуле с изолированными двойными связями на 5% больше, чем в сопряженной системе связей бутадиена. Предположим, что все двойные связи описываются одинаковыми ящиками ширины W . Найдите W .

Задача 11.

В 1929–31 г.г. немецкий химик Фридрих Панет проводил опыты по термическому разложению ряда металлоорганических соединений. Одним из объектов изучения в этих опытах было соединение **X**, содержащее 29,72 % углерода, 6,19 % водорода и 64,09 % металла **M**.

Упрощенно схему его опытов можно представить так. Через кварцевую трубку внутренним диаметром 6 мм, соединенную с охлаждаемой ловушкой и вакуумным насосом, пропускают инертный газ, содержащий 5 % паров



Упрощенная схема прибора Ф. Панета

соединения **X**, со скоростью 280 мл/с . Давление газовой смеси на входе в трубку составляет 2 мм рт. ст., температура около -25°C . Если в конце трубки предварительно нанести тонким слоем кольцо из металлической сурьмы, а узкий участок в начале трубки нагреть до 450°C , то соединение **X** разлагается, оставляя зеркало металла **M** на месте нагрева. Получающиеся при этом газообразные продукты током газа уносятся дальше и «растворяют» нанесенное ранее сурьмяное зеркало (нагреваемое до 100°C), а в охлажденной ловушке конденсируется жидкость **Y**.

Проведение опытов Ф. Панета доказало возможность существования свободных радикалов в газовой фазе.

1. Установите формулу соединения **X** и назовите его.
2. Какое время τ должен прожить радикал в условиях описанного опыта, если расстояние между местом нагрева и исчезающим сурьмяным зеркалом составляет 20 см. Среднюю температуру газового потока между зеркалами примите равной 50°C , а степень разложения **X** – 10 %.
3. Считая, что с сурьмяным зеркалом реагирует лишь 10 % образующихся радикалов и зеркало расходуется не полностью, вычислите изменение массы трубки при пропускании паров соединения **X** в течение 1 ч.
4. Как и во сколько раз изменится время τ (см. пункт 2), если диаметр трубки увеличить до 15 мм при сохранении остальных параметров эксперимента?
5. Приведите одно-два уравнения наиболее вероятных реакций, в результате которых образующиеся свободные радикалы исчезают из газовой фазы.

6. Из каких компонентов может состоять жидкость **У**, если ловушку охладить солью со льдом ($\sim -20^{\circ}\text{C}$)?
7. Предложите химический способ удаления зеркал после опыта. Напишите уравнения реакций.
8. Какой наиболее современный и удобный метод детектирования свободных радикалов Вы знаете? Какое основное значение имеет детектирование свободных радикалов для органической химии?

Примечание: 1 атм = 760 мм рт. ст.; $R = 0,082$ л·атм/(моль·К), все газы считать идеальными.

Задача 12.

*Замечательному человеку, химику-металлоорганику
Марку Ефимовичу Вольпину в год его
восемидесятилетия посвящается эта задача*

Для алканов наиболее характерной химической реакцией является отрыв атома водорода связи С-Н под действием радикальных реагентов. Однако в последние десятилетия большое распространение получили нетрадиционные методы “низкотемпературной” химии алканов - активация и функционализация алканов в мягких условиях. К числу таких методов можно отнести, например, активацию комплексами переходных металлов (в частности, работы М.Е.Вольпина) и активацию суперкислотами (в частности, работы лауреата Нобелевской премии по химии 1994 года George Olah). Использование протонных суперкислот (например, $\text{HCl}\cdot\text{AlCl}_3$, $\text{HF}\cdot\text{SbF}_5$) позволяет проводить карбонилирование алканов даже при отрицательных температурах с образованием, в зависимости от условий реакции, карбонильных соединений, карбоновых кислот, эфиров. Однако, во многих случаях использование в качестве инициаторов функционализации протонных суперкислот сопровождается низкой селективностью и эффективностью, требует для проведения процесса высоких давлений и использования зачастую токсичных реагентов. Более удобными в этом отношении оказались реакции в присутствии полигалогенметанов в комбинации с галогенидами алюминия. Определяющими стадиями таких процессов являются образование высокорекреационного карбокатиона и его карбонилирование.

1. Карбонилирование пропана протекает в присутствии $\text{CBr}_4\cdot 2\text{AlBr}_3$ при -20°C в течение 2,5 часов при атмосферном давлении. Напишите механизм реакции и продукты, образующиеся после обработки реакционной массы изопропанолом.
2. Карбонилирование циклопентана в присутствии $\text{CCl}_4\cdot 4\text{AlBr}_3$ при 20°C в течение 4 часов при атмосферном давлении приводит после разложения реакционной массы изопропанолом к образованию двух продуктов **А** и **В** (соединение **В** в спектре ^1H ЯМР содержит сигналы трех типов протонов). Напишите структуры соединений **А** и **В**.

3. Два изомерных циклических углеводорода (пятичленный и шестичленный) карбонируются в присутствии $\text{CBr}_4 \cdot 2\text{AlBr}_3$ при 0°C в течение 4 часов при атмосферном давлении с образованием после обработки метанолом трех одних и тех же продуктов (с разными выходами): **C**, **D** и **E**. В спектрах ^1H ЯМР **C** имеются сигналы от 4 типов протонов, **D** – сигналы от 5 типов протонов, **E** – сигналы от 6 типов протонов (для соединения **E** соотношение интенсивностей протонов составляет 1:2:2:2:2:3). Напишите структуры **C**, **D** и **E**. Предложите механизм образования **A** и **B**.

Задача 13.

"К примеру, товарищи студенты, наша химическая промышленность освоила в свое время выпуск одного вещества: от него или помирают, или дураками становятся. Мы с братом, тоже военным, как-то этим веществом отравились – и брат мой умер..."

Из лекции подполковника *Z* на военной кафедре НГУ, год 1973.

ТРИДЦАТИЛЕТИЮ ЭПИГРАФА ПОСВЯЩАЕТСЯ

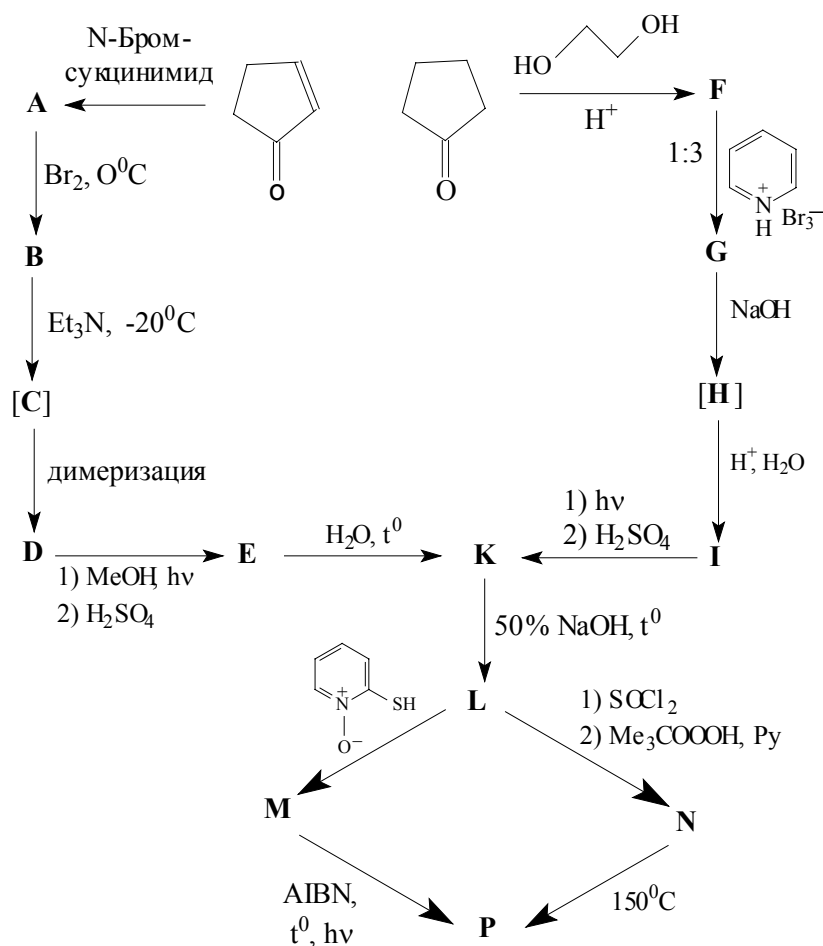
Широко известное органическое вещество **X** (бесцветная жидкость с т. кип. 217°C и запахом некоторых пищевых продуктов) представляет собой продукт крупномасштабного промышленного производства. Вещество **X** в заметных количествах встречается, например, в донных отложениях отдельных участков Балтийского и Баренцева морей. Две пробы вещества **X** массой 11.13 г каждая сожгли в замкнутом сосуде в кислороде. После конденсации паров воды в обоих случаях в сосуде образовалась газообразная (при н.у.) смесь продуктов сгорания, которая полностью поглощается раствором щелочи и имеет плотность по водороду, равную 22.357. При пропускании этой смеси, полученной в первом опыте, в избыток известковой воды, образуется 36.40 г осадка, тогда как при пропускании смеси от второго опыта в избыток баритовой воды – 70.35 г осадка.

1. Определите широко известное вещество **X**.
2. Какими не менее широко известными пищевыми продуктами оно пахнет?
3. Где применяется вещество **X**? С какими экологическими проблемами связано его практическое применение?
4. Предложите механизм появления вещества **X** на участках морского дна Балтийского и Баренцева морей. Почему оно распространено не по всему дну, а только в отдельных его точках?
5. Описанная в задаче реакция сжигания вещества **X** неоднократно практиковалась в свое время на территории России. С какой целью? Как это отражалось на экологии? Напишите уравнение реакции.

6. Город Женева в Швейцарии известен любому химику: здесь был принят первый вариант современной номенклатуры органических соединений. Судьба вещества X тоже неразрывно связана с Женевой. Каким образом?
7. Город Чебоксары в России, где проходит наша олимпиада, пока что не столь известен любому химику – у него еще все впереди. Как, по-вашему: какое отношение к веществу X должно наблюдаться у жителей города Чебоксары и почему?

Задача 14.

Расшифруйте предложенную ниже схему, учитывая, что соединения **C** и **H** неустойчивы и при попытке их выделения претерпевают изменения, соединения **K** и **D** – изомеры, соединения **L** и **N** в спектрах ^1H ЯМР содержат только два типа протонов (соотношение интенсивностей 3:1 и 1:1, соответственно), а соединение **P** – 1 тип протонов (δ 4,0 м.д.):



Py - пиридин

AIBN - азодиизобутиронитрил

Напишите структурные формула всех зашифрованных соединений

Задача 15.

Известно, что в водной среде гидролиз сложных эфиров карбоновых кислот в зависимости от рН среды осуществляется тремя путями: нейтральному (некаталитическому), катализируемых кислотами и щелочами. При этом нейтральный гидролиз имеет место во всем интервале рН среды – как в кислой области рН, так и в щелочной.

Студент Васечкин получил задание изучить кинетику гидролиза 4-нитрофенилацетата в различных условиях. Он провел серию опытов, используя приведенную ниже методику.

К 4 мл исследуемого раствора Васечкин добавлял 1 каплю (0.02 мл) раствора 4-нитрофенилацетата в 1-бутаноле с концентрацией 0.01 моль/л и быстро тщательно перемешивал. Во всех экспериментах реакционная смесь приобретала желтую окраску (длина волны 400 нм), интенсивность которой с течением времени изменялась. Результаты измерения оптической плотности растворов при длине волны 400 нм через различные промежутки времени приведены в таблице. Все опыты проведены при постоянной температуре с использованием кюветы толщиной 1 см.

Время, сек	60	120	180	240	300	360	420	600	6000
Опыт 1	0.11	0.19	0.26	0.31	0.35	0.38	0.40	0.48	0.90
Опыт 2	0.22	0.32	0.41	0.48	0.55	0.60	0.64	0.75	0.90
Опыт 3	0.28	0.18	0.12	0.09	0.06	0.04	0.03	0.02	0

В опыте 1 исследуемым раствором был водный буферный раствор с рН 10. Для опытов 2 и 3 смешали равные объемы водного буферного раствора с рН 10 и 1-бутанола. При этом образовались две фазы, которые после отстаивания разделили и для опыта 2 использовали отделенную водную фазу, а для опыта 3 – отделенную органическую фазу. Васечкин измерил величину рН отделенной водной фазы, которая оказалась равной 10.25. Известно, что содержание 1-бутанола в отделенной водной фазе и воды в отделенной органической фазе соответственно составляет 21.5 % и 7.5 % (Справочник химика, Т. 3).

1. Предложите механизмы гидролиза сложных эфиров карбоновых кислот в нейтральной, кислой и щелочной средах. В каких условиях гидролиз протекает до конца?
2. Чем обусловлено появление желтой окраски растворов в проведенных Васечкиным опытах? Напишите уравнения соответствующих реакций.
3. Рассчитайте концентрацию 4-нитрофенилацетата в опыте 1 через 300 с после начала реакции.
4. Рассчитайте оптическую плотность раствора в опыте при использовании водного буферного раствора с рН 7.65 ($[H^+] = 2.24 \cdot 10^{-8}$ моль/л) после завершения реакции, если известно, что в воде значение pK_a для 4-нитрофенола равно 7.15 ($K_a = 6.92 \cdot 10^{-8}$ моль/л).
5. Объясните изменение скорости реакции в опыте 2 по сравнению с опытом 1.
6. Объясните результаты кинетических измерений в опыте 3.

Задача 16.

«Изучение механизмов химических реакций невозможно без установления их кинетических закономерностей»

Акад. И.П.Белецкая

Основатель физической органической химии английский химик Кристофер Ингольд (1893 – 1970) провел в 30-е гг. серию фундаментальных исследований механизма ряда органических реакций кинетическими методами. В ряде работ была изучена кинетика щелочного гидролиза алкилгалогенидов (RX) в растворе этанола. Ниже приведены результаты двух опытов по гидролизу изопропилбромидов ($R = i\text{-Pr}$) при равной начальной концентрации бромидов и щелочи:

Опыт 1.

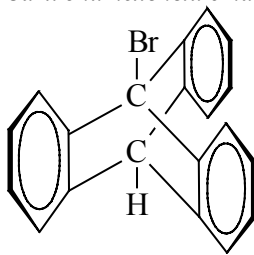
Время/час.	0	24	36	48
$[\text{NaOH}]/10^{-3}$ моль·л ⁻¹	1,000	0,811	0,730	0,657

Опыт 2.

Время/мин	0	59,2	104	260
$[\text{NaOH}]/$ моль·л ⁻¹	1,50	1,20	1,04	0,71

Вопросы.

1. Запишите стехиометрическое уравнение этой реакции. Как вы думаете, каким методом была изучена ее кинетика (учтите время проведения исследований и время превращения бромидов)?
2. По каким механизмам может осуществляться данная реакция? Запишите схемы, название, обозначение по Ингольду и зависимость скорости от концентрации реагентов для каждого из механизмов.
3. Какой и почему будет преобладать механизм щелочного гидролиза в случае а) $R = n\text{-C}_3\text{H}_7$ ($n\text{-Pr}$), $X = \text{Cl}$, б) $R = (\text{CH}_3)_3\text{C}$ ($t\text{-Bu}$), $X = \text{I}$, в) $i\text{-Pr}$, $X = \text{Br}$?
4. Почему в ряду MeBr , EtBr , $i\text{-PrBr}$, $t\text{-BuBr}$ ($\text{Me} = \text{CH}_3$, $\text{Et} = \text{C}_2\text{H}_5$) скорость щелочного гидролиза при прочих равных условиях проходит через минимум?
5. Определите порядок реакции и константу скорости (с ее размерностью) в первом опыте; задачу следует решить с помощью графика. Для константы достаточно точности до 2 значащих цифр.
6. Ответьте на те же вопросы для опыта 2.
7. Будут ли отличаться продукты щелочного гидролиза оптически активного изомера изобутилбромидов (MeEtCHBr) в случае а) $[\text{RX}]_0 = [\text{OH}^-]_0 = 0,001$, б) $[\text{RX}]_0 = [\text{OH}^-]_0 = 1,5$ моль/л, и если будут, то чем и почему?
8. Почему не гидролизуется в щелочной среде 1-бромтриптицен (см рис.)?



9. Рассчитайте начальную скорость реакции для случая $[i\text{-PrBr}]_0 = [\text{OH}^-]_0 = 0,1$ моль/л. Какова доля каждого механизма в этих условиях?

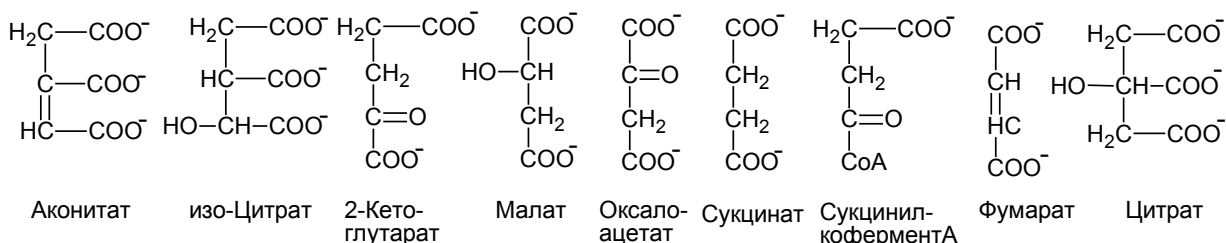
Для сведения. Кинетика реакции n -го порядка (кроме 1-го) описывается уравнением

$(1/c)^{n-1} - (1/c_0)^{n-1} = (n-1)k_1t$, где c_0, c – начальная и текущая концентрация реагента, k_{II}, k_{III} и т.д. – константы скорости n -го порядка, t – время (в химической кинетике его принято выражать в секундах). Кинетика реакции 1-го порядка описывается уравнением $c = c_0e^{-kt}$ или $\ln c = \ln c_0 - kt$.

Задача 17.

В 2003 г. отмечается 50-летний юбилей вручения сэру Гансу Кребсу Нобелевской премии за установление биохимического цикла, который сам автор назвал циклом лимонной кислоты (другие распространенные названия – цикл Кребса, цикл трикарбоновых кислот). Цикл Кребса – центральный метаболический процесс, который протекает практически во всех организмах. Главный (но не единственный) физиологический смысл цикла Кребса заключается в окислении ацетильных групп до CO_2 и H_2O (вода, однако, образуется не непосредственно в цикле Кребса, а на последующих стадиях). Данная задача посвящена исследованию особенностей цикла Кребса.

Ацетильные группы вступают в цикл Кребса в виде соединения со специализированным веществом – коферментом А (CoA). На первой стадии ацетильная группа ацетил-CoA вступает в реакцию конденсации с оксалоацетатом, в результате чего образуется соль лимонной кислоты – цитрат. Формулы оксалоацетата, цитрата и других промежуточных соединений цикла Кребса приведены ниже в алфавитном порядке.



1. Сколько молекул CO_2 выделяется за один оборот цикла?

2. Какая группа в составе промежуточных продуктов цикла Кребса является предшественником CO_2 ?

3. Расставьте приведенные выше соединения (пронумеруйте) в том порядке, в котором они присутствуют в цикле Кребса, присвоив номер 1 цитрату. Учтите, что сукцинил-СоА является непосредственным предшественником сукцината.

4. На каких стадиях одним из продуктов реакции является CO_2 ?

Все стадии цикла Кребса катализируются ферментами. Исследователи решили проследить путь атомов углерода в цикле, для чего в цикл включили ацетат (в составе ацетил-СоА), меченный по углероду карбоксильной группы. Исходя из структуры цитрата, исследователи предполагали обнаружить смесь молекул 2-кето-глутарата, меченных по 1 и 5 атомам углерода. Однако, было установлено, что 2-кето-глутарат содержит метку только в 5-ом положении.

5. Основываясь на результатах описанного выше эксперимента, выберите из приведенных ниже вариантов тот, который наиболее точно характеризует цитрат с точки зрения его участия в цикле Кребса:

I. Хиральное соединение

II. Ахиральное соединение

III. Прохиральное соединение

6. Сколько точек связывания цитрата находится в активном центре аконитазы – фермента, превращающего цитрат в аконитат.

Фторацетат натрия ($CH_2FCOONa$) применяется как средство борьбы с грызунами и является чрезвычайно опасным ядом. Попадание в организм даже малых количеств данного соединения может привести к летальному исходу. Проникнув в клетки, фторацетат-анион превращается во фторацетил-СоА и в таком виде попадает в цикл Кребса. При этом наблюдается накопление в клетках цитрата, в то же время содержание других промежуточных продуктов цикла падает.

7А. На какой стадии блокируется цикл Кребса при попадании в него фторацетил-СоА?

7Б. Сколько полных оборотов цикла успеет пройти до его остановки после вступления в цикл фторацетил-СоА?

7В. Приведите структуру конечного продукта превращения фторацетил-СоА в цикле Кребса.

7Г. Какое соединение следует ввести в организм, чтобы подавить отрицательное воздействие фторацетил-аниона? При ответе на данный вопрос учтите, что все стадии цикла Кребса катализируются соответствующими ферментами.