

Теоретический тур I

Задача 1.

После аварии на Чернобыльской АЭС одним из основных дозообразующих радионуклидов на загрязненных территориях является ^{90}Sr . Он образуется при делении урана и имеет $T_{1/2} = 29.12$ лет. При β -распаде ^{90}Sr образуется ^{90}Y , который также подвергается β -распаду с $T_{1/2} = 64$ часа.

Стронций, как аналог кальция, активно участвует в обмене веществ у растений, а через растительную пищу попадает в организм животных и человека. Поэтому важной задачей является определение уровня загрязненности продуктов питания изотопом ^{90}Sr . Для этого его выделяют из образца, а затем определяют количество ^{90}Sr по дочернему ^{90}Y . Поскольку количество радионуклидов в образцах ничтожно мало (10^{-9} – 10^{-13} г), при анализе используют добавку соответствующего стабильного носителя (стронция, иттрия), который прибавляют в известном количестве к пробе, а в конце анализа определяют химический выход носителя. Ниже кратко описан принципиальный ход радиохимического анализа по определению ^{90}Sr в продуктах животноводства (молоке, твороге, мясе и т.п.).

Пробу молока массой 2 кг выпарили досуха, твердый остаток прокалили, а золу растворили в 100 мл 6 н HCL и прибавили раствор носителя иттрия – 3.00 мл 0.21 М раствора нитрата иттрия.

Полученный раствор разбавили в мерной колбе до 500 мл. К аликвоте приготовленного раствора 100.0 мл прибавили 20 мл 5% раствора K_2HPO_4 , а затем раствор NH_3 до pH=3. Выпавший осадок отфильтровали, промыли водой и записали время отделения иттрия от ^{90}Sr .

Полученный осадок растворили в 30 мл 2 н HCL, раствор прокипятили для удаления CO_2 , разбавили до 100 мл горячей дистиллированной водой и прибавили раствор NH_3 . Выпавший осадок отфильтровали, промыли и повторно растворили в HCL, прибавили $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ и NH_3 до pH=1.5.

Образовавшийся осадок отфильтровали, промыли водой и с помощью этилового спирта перенесли на алюминиевую подложку-мишень массой 4.350 г. Осадок равномерно распределили по ее поверхности, просушили под светом ИК-лампы до постоянной массы, взвесили и измерили β -активность приготовленного таким образом образца. Она оказалась равной 5.2 Бк.

а) В результате распада ^{90}Y образуется стабильный продукт. Приведите уравнение этого процесса.

б) Поясните, для чего проводят растворение осадка фосфатов в соляной кислоте и последующее добавление аммиака?

с) Почему после добавления аммиака осадок снова растворяют в соляной кислоте и добавляют оксалат аммония и аммиак?

д) Масса высушенной подложки с образцов оказалась равной 4.372 г. Рассчитайте химический выход носителя иттрия в проведенном эксперименте.

е) С момента отделения стронция до измерения активности прошло 6 часов. Рассчитайте активность ^{90}Sr (в Бк/кг) в исследованном образце молока.

ф) Для определения достоверности проведенного определения ^{90}Sr проводят повторное измерение активности подложки-мишени через ~ 1.5 суток. С какой целью это делается?

г) В каком случае описанная методика может дать некорректные результаты? Кратко поясните свой ответ.

(Активность 1 Бк соответствует 1 распаду одного радиоактивного ядра за 1 секунду).

Задача 2.

Бифункциональные органические соединения ацилоины, широко используются в органическом синтезе. Для получения одного из представителей этих веществ ароматического ряда в качестве исходного вещества был использован коммерческий доступный фенилэтилкетон. Он был пробромирован эквимольным количеством брома в уксусной кислоте. При кипячении полученного продукта **А** с ацетатом калия из реакционной смеси было выделено вещество **Б**. При продолжительном нагревании **Б** с водной суспензией карбоната бария образуется ацилоин **В** в масс-спектре которого наблюдается интенсивный пик с $m/e = 105$. Однако из реакционной смеси было выделено также и соединение **Г** (соотношение $\text{Г}:\text{В} = 4:7$) в масс-спектре которого имеется пик с $m/e = 43$. Смесь веществ **В** и **Г** примерно такого же состава образуется, если указанной последовательности реакций подвергнуть бензилметилкетон. Однако в этом случае образуются некоторые побочные продукты. При окислении (бихроматом калия в кислой среде на холоде) как **В**, так и **Г** образуется один и тот же продукт **Д**, со держащий 72.95% углерода и 5.45% водорода,

а) Установите строение соединений **А-Д** и изобразите их структурные формулы.

б) Приведите схемы описанных в задаче превращений.

с) Один из продуктов взаимодействия **Б** с водной суспензией карбоната бария может быть получен с небольшим выходом при взаимодействии бензальдегида с циановодородом (основной катализатор) с последующей обработкой избытком метилмагнийиодида, а затем разбавленным раствором кислоты. Приведите схемы этих превращений

d) Почему наряду с ацилоином **В** образовался продукт **Г**? Предложите механизм этого процесса.

Задача 3.

При восстановлении D-фруктозы борогидридом натрия в метиловом спирте образуется смесь веществ **А** и **Б**, массовая доля углерода в которых одинакова и составляет **39.55%**. Одно из этих соединений может быть использовано для получения оптически активного (-)- ацетонида глицеринового альдегида **В**, который широко используется в синтезе различных оптически активных природных соединений в качестве хирального строительного блока. Для этого на вещество, выделенное из продуктов восстановления D-фруктозы, действуют сначала большим избытком ацетона в присутствии безводного ZnCl_2 и получают соединение **Г**, который затем окисляют тетраацетатом свинца в бензоле до **В**.

a) Установите молекулярные формулы соединений **А** и **Б**.

b) Изобразите проекционные формулы Фишера для D-фруктозы, соединений **А** и **Б**.

c) Какой из продуктов **А** или **Б** используется для синтеза **В**? Дайте краткие пояснения Вашего ответа.

d) Приведите схемы упомянутых в задаче превращений.

e) Изобразите проекционную формулу Фишера продукта **Г**.

f) Укажите абсолютную конфигурацию конечного продукта **В** и изобразите его пространственное строение.

д) Как и из каких моносахаридов можно получить индивидуальные соединения **А** и **Б**? Приведите схемы соответствующих реакций.

Задача 4.

Бесцветное кристаллическое вещество **А** является перспективным материалом для приготовления цементов в стоматологии и для инициирования радикальной полимеризации в растворах органических соединений. Поэтому весьма важной является проблема получения **А** с достаточной степенью чистоты.

Для синтеза **А** последовательно смешали 3.055 г октагидрата гидроксида бария, 2.212 г пероксодисульфата аммония и 0.720 г карбоната лития. К полученной массе добавили при охлаждении (0°C) 1 мл воды и перемешивали в течение 15 мин. Осадок отфильтровали, фильтрат выдержали в вакууме при комнатной температуре до твердого остатка. В результате было получено 0.542 г бесцветного кристаллического вещества **Б**.

Изучение терморазложения **Б** показало, что оно происходит в две стадии. На первой стадии, сопровождающейся потерей массы 13.71 %, образуются бесцветные кристаллы **В**, при дальнейшем нагревании которых с потерей массы 40.68% происходит образование бесцветных кристаллов **Г** и одновременно на стенках сосуда, в котором проводилось разложение, наблюдается образование жидкости **Д**.

Навеску **Г** массой 0.2122 г растворили в воде, к полученному раствору добавили избыток подкисленного 0.05 н раствора хлорида бария, выпавший осадок **Е** отделили, высушили и взвесили. Его масса составила **0.4505** г. Добавление капли **Д** к избытку 0.05 н раствора хлорида бария также приводит к выпадению осадка **Е**.

а) Установите формулы веществ **А – Е**.

б) Напишите уравнения реакций, протекающих в ходе эксперимента.

с) Как из **Б** можно получить **А**? Почему не применяют прямой одностадийный метод синтеза **А**?

д) Какое строение имеют **А** и **Б** в твердом состоянии?