

Задачи второго теоретического тура по выбору.

Задача 1.

При нагревании двух рацемических соединений A1 и A2 состава $C_{10}H_{19}N$ с подкисленным раствором перманганата калия образуется одно и то же соединение B.

Взаимодействие как A1, так и A2 с подкисленным раствором нитрита натрия приводит к образованию сложных смесей почти одинакового качественного состава. Из продуктов превращения A1 были выделены кислородсодержащие соединения C состава $C_{10}H_{18}O$ и углеводороды D1-D7 состава $C_{10}H_{16}$.

Каталитическое гидрирование углеводородов D1-D4 приводит к одному и тому же углеводороду E состава $C_{10}H_{20}$. Деструктивное окисление D1 и D2 приводит к образованию одной и той же кислоты F, а аналогичное превращение D3 и D4 дает смесь двух кислот G и H примерно в равных количествах.

Каталитическое гидрирование углеводородов D5-D7 приводит к образованию из D5 углеводорода I1 состава $C_{10}H_{18}$, из D6 образуется изомерный углеводород I2, а соединение D7 дает примерно равные количества I1 и I2. Нагревание смеси D5 - D7 с порошкообразным селеном приводит к образованию единственного углеводорода J состава $C_{10}H_8$.

Соединения E, I и J устойчивы к действию разбавленного раствора перманганата калия.

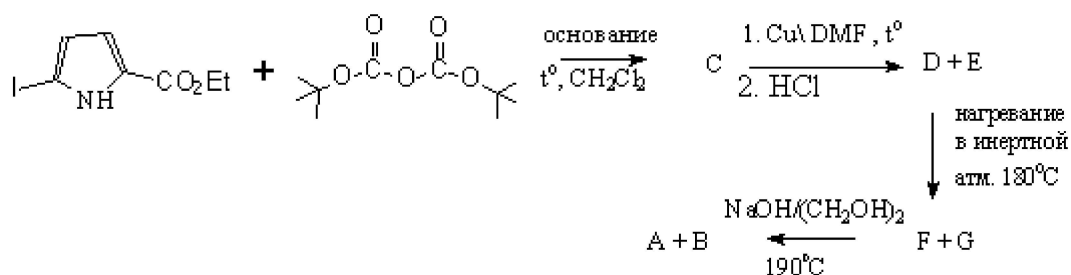
Установите строение соединений A, D-F и напишите схемы описанных превращений.

Приведите возможный механизм образования кислородсодержащих соединений C и углеводородов D.

Было установлено, что соединение J часто бывает окрашено в голубой цвет, причем окраска исчезает при перекристаллизации из кислых растворов. Поясните, какую примесь может содержать вещество J.

Задача 2.

Соединение **A** и **B**, являются строительными блоками большого числа существующих в природе веществ, в частности ферментов. Наиболее удобный путь синтеза **A** в лабораторных условиях может быть представлен следующей схемой:



DMF – диметилформамид

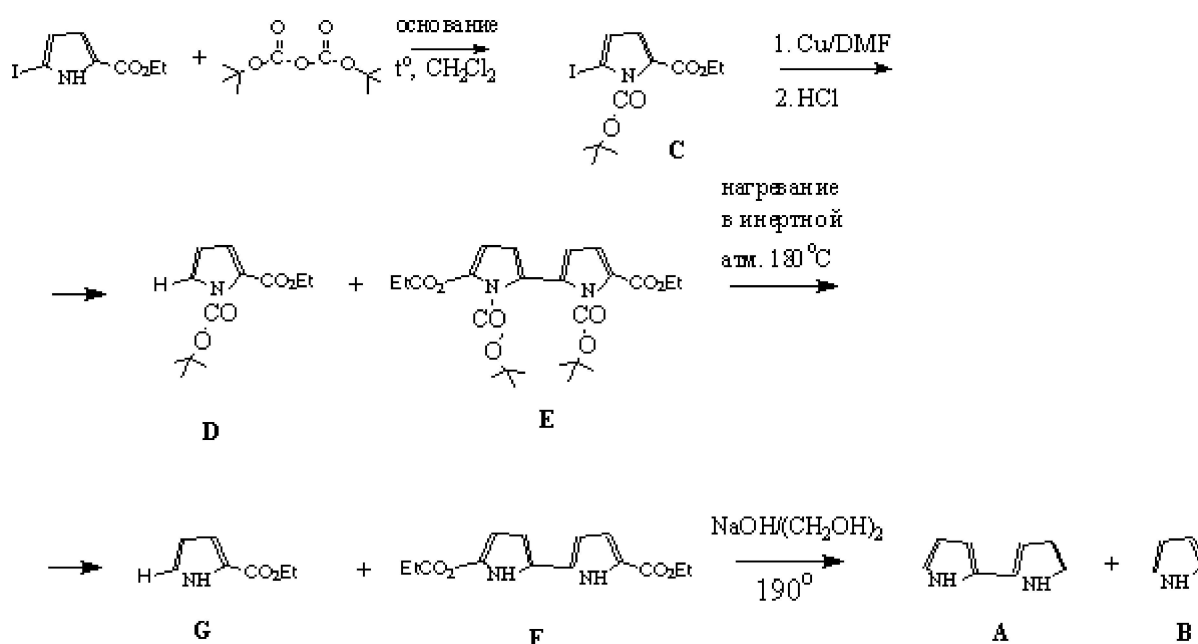
Известно, что если сначала соединение **B** кипятить с водным раствором

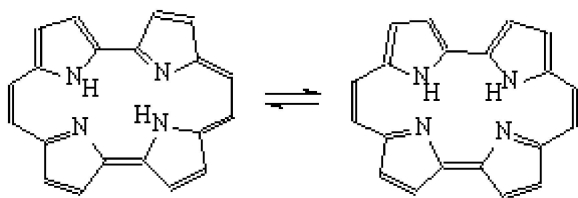
формальдегида в присутствии п-толуолсульфокислоты, а потом пропускать кислород в течении нескольких часов, получится соединение **H** с брутто- формулой $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_4$, которое имеет в спектре ПМР 3 синглета.

Если соединение **A** последовательно обработать $\text{POCl}_3 + \text{DMF}$, $\text{TiCl}_4 + \text{Zn}$ (реакция Макмари), а затем пропускать кислород, то получится соединение **J** имеющее ту же брутто-формулу, что и **H**, но в спектре ПМР есть 2 дублета и 2 синглета.

Вопросы:

1. Определите, все указанные в задаче вещества **A-J**.
2. Для чего в синтезе **G** используют ди-трет-бутил-дикорбанат (BOK)?
3. Сколько сигналов можно будет наблюдать в спектре N^{15} -ЯМР N^{15} -обогащенными **H** и **J** при пониженной температуре? Поясните, нарисовав соответствующие структуры.





[\(ответ в формате PDF\).](#)

Задача 3.

Пейте без остановки напитки из Черногловки.

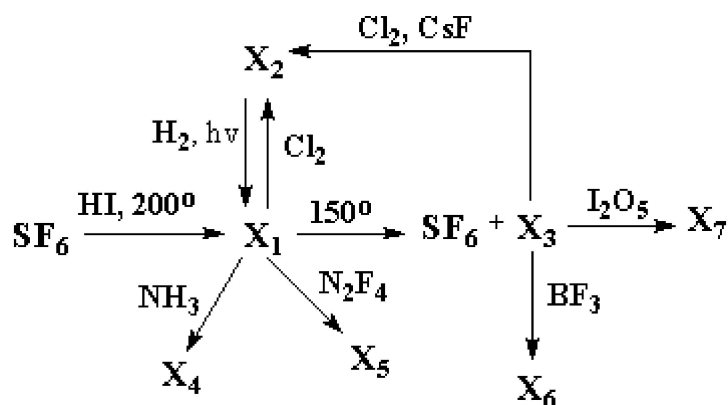
Газированную воду "Колокольчик" получают, насыщая воду углекислотой под давлением 10 атм. В качестве подкислителя и усилителя вкуса добавляют лимонную кислоту $C_3H_4OH(COOH)_3 \cdot H_2O$ до концентрации 6,30 г/л и вводят консервант → бензоат натрия до 0,1% (по массе). Константы кислотности составляют: для угольной кислоты $K_1 = 10^{-6,4}$, $K_2 = 10^{-10,3}$; для лимонной кислоты $K_1 = 10^{-3,1}$, $K_2 = 10^{-4,8}$, $K_3 = 10^{-6,4}$; для бензойной кислоты $K = 10^{-4,2}$.

1. Какова концентрация (моль/л) углекислого газа в газированной воде, находящейся в неоткупоренной бутылке, а также в бутылке, которую уже открыли. Константа Генри для углекислоты $K_H = 1,26 \cdot 10^6$ мм ртутного столба.
2. Запишите уравнения основных протолитических равновесий, имеющих место в данной системе, и выражения для констант этих равновесий.
3. Изобразите для всех трех кислот (лимонной, бензойной и угольной) так называемые распределительные диаграммы (т.е. графики зависимости концентраций различных частиц, имеющих в растворе, от pH раствора).
4. Сделав различные предположения (какие именно?), оцените величину pH "Колокольчика".
5. Если прокипятить газированную воду до полного удаления всей растворенной углекислоты, то насколько изменится pH?
6. Чтобы уберечься от изжоги, Вы решили перед употреблением понизить кислотность "Колокольчика" добавлением пищевой соды. Сколько граммов $NaHCO_3$ следует добавить в полулитровую бутылку, чтобы сделать величину pH равную 7?

[\(ответ в формате PDF\).](#)

Задача 4.

Рассмотрите приведенную схему превращений соединений одного и того же элемента ($X_1 \rightarrow X_7$). Некоторые свойства соединений представлены в таблице.



	SF ₆	X ₁	X ₂	X ₃	X ₇
T _{пл.} , °C	-50,7	-052,7	-64	-121	-110
T _{кип.} , °C	-64(субл.)	30	-21	-38	-44

1. Определите состав $\text{X}_1 \rightarrow \text{X}_7$.
2. Напишите уравнения реакций всех приведенных превращений.
3. Нарисуйте геометрическое строение соединений $\text{X}_1, \text{X}_3, \text{X}_6, \text{X}_7$.

[\(ответ в формате PDF\)](#)

Задача 5.

Сто пятьдесят лет назад, в 1951 году, Т.Андерсон (1819 - 1874, английский химик, ученик Й.Я.Берцелиуса, Ю.Либиха) при исследовании костяной смолы (продукта сухой перегонки костей) получил новое соединение.

Для очистки, анализа и подтверждения химических свойств полученного соединения солянокислая вытяжка "костного масла" была осаждена солянокислым раствором Pt(IV) - вещество I. Навеску выпавшего желтого осадка прокаливали в потоке водорода. Полученный твердый остаток взвешивали.

Этот прием очистки и анализа ряда соединений был предложен Н.Н.Зининым, который достаточно широко использовал его в своих работах в казанский период.

Для дополнительной очистки I была проведена перекристаллизация из горячего водного раствора. Полученный препарат (II) имел более темную окраску. Длительное кипячение водного раствора I дало еще более темный осадок (III). Результаты химического анализа полученных препаратов приведены в таблице.

В-во	H, %	C, %	N, %	Cl, %	Pt, %
I	2,20	21,44	4,86	37,25	34,25

	2,15	21,38	4,88	37,18	34,08
II	2,10	22,43	5,08	33,62	36,42
	2,07	22,27	5,12	33,83	36,34
III	2,12	24,38	5,47	28,44	39,22
	2,03	24,42	5,62	28,56	39,37

1. Определите состав препаратов I, II, III.
2. Какое соединение открыл Андерсон 150 лет назад.
2. Какие примеси могли содержать препараты I, II, III?
3. Процесс термических превращений, открытый Андерсоном на этих объектах, был назван "перегруппировкой Андерсона". Какие соединения могли бы быть получены этой перегруппировкой, если бы в качестве аниона взять транс- $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$ и спользовать тот же катион, который использовал Андерсон. (Напишите схемы реакций и нарисуйте графические формулы продуктов).
4. Как бы Вы получили соединения, содержащие транс- $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]^{2-}$, исходя из металлической платины (химические реакции и условия их проведения).
5. Как Вы думаете, где (у кого) мог брать платину Н.Н.Зинин для своей работы?

[\(ответ в формате PDF\)](#)

Задача 6.

В 50-е годы прошлого века соль **A** синтезировали в две стадии:

при 20 °С из MeX_6 (бесцветный, масса m_1) и MeY_6 (белый, m_2) получали эквимольную смесь бинарных веществ Б (желтое, $m_3 = 3,82$ г, $t_{\text{плав.}} = 67$ °С) и В (зеленое, m_4 , $t_{\text{плав.}} > 300$ °С), отделяли смесь Б и В от избытка MeX_6 ($m_5 = 4,20$ г, $t_{\text{плав.}} = 17$ °С); повышали температуру до 100 °С и отделяли Б от В ($n_{\text{Б}} : n_{\text{В}} = 1:1$) в течение нескольких дней при 150 °С проводили реакцию Б (m_3) с NOX ($m_6 = 0,98$ г) до образования соли **A** (оранжевая, m_A). В 1962 г. Geichman, Smith, Ogle предложили одностадийную методику синтеза **A**: при -190 °С вакуумированный никелевый сосуд заполняли смесью MeX_6 (m_5) и NO (m_7); при 60 °С выдерживали смесь 16 часов до образования **A** (m_A). Изучая кинетику этой реакции, авторы обнаружили в промежуточных продуктах смесь NOX и Б.

1. Расшифруйте вещества и напишите уравнения реакций.
2. Вычислите указанные в условии массы (m_x).
3. Опишите строение **Y** и катиона соли **A** (метод молекулярных орбиталей), если кратность связи в них одинакова, NOX (метод валентных связей) и аниона соли **A** (теория кристаллического поля).
4. Обоснуйте выбор температур в этих методиках.

5. Укажите причину, по которой в методике 50-х годов для повышения скорости реакции нельзя использовать $t > 165^\circ\text{C}$.
6. Предложите способ разделения MeX_6 , Б и В. Предложения подтвердите расчетами, если давления паров (мм рт. ст.) над жидкими фазами : $\lg P = 8,03 - \frac{150}{T}$ (MeX_6) и $\lg P = 8,58 - \frac{2780}{T}$ (Б).
7. Укажите основной недостаток методики 50-х годов.
8. Предложите двухстадийный механизм реакции $\text{MeX}_6 + \text{NO}$ и выведите кинетическое уравнение, если порядок равен 2.

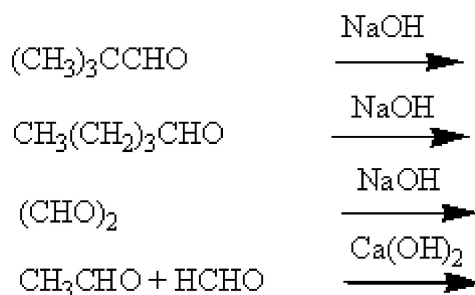
[\(ответ в формате PDF\)](#)

Задача 7.

Одной из реакций, протекающих с альдегидами в присутствии щелочи, является реакция Канниццаро, протекающая по общей схеме



-Закончите следующие уравнения реакций:

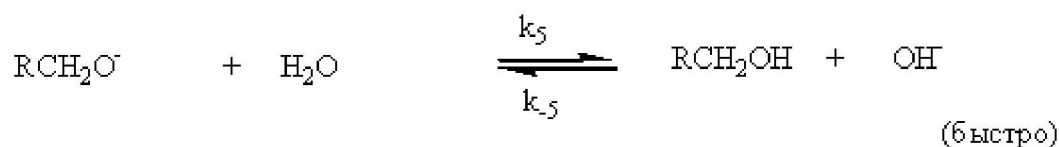
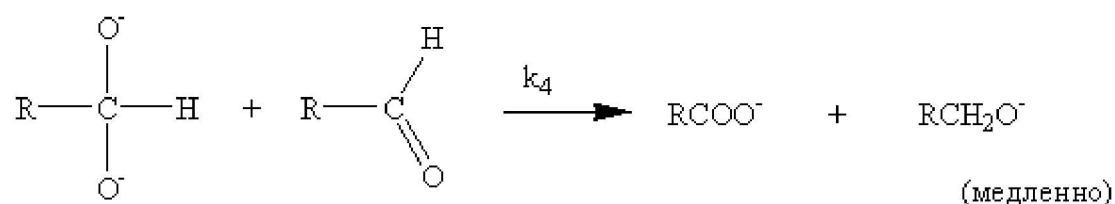
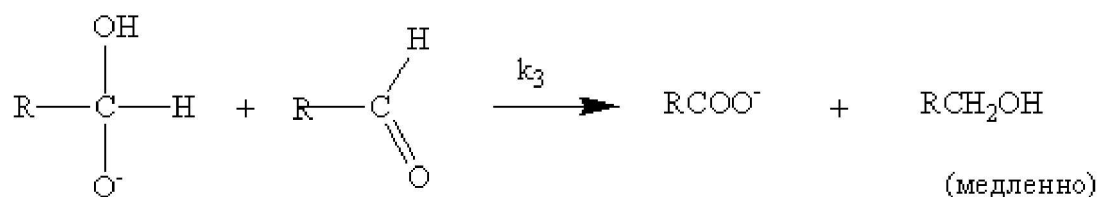
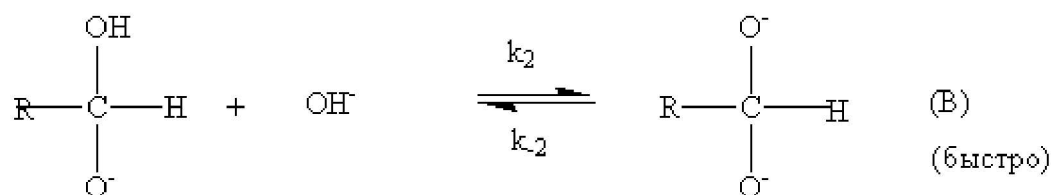
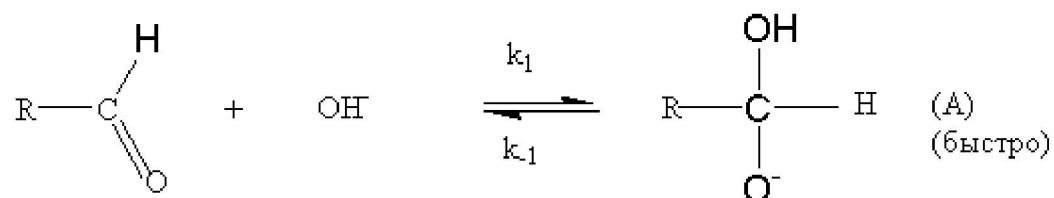


(формальдегид находится в избытке)



Общепризнанный механизм реакции Канниццаро включает два параллельных пути, через анион А и дианион В. Оба пути включают гидридный перенос. Преобладание того или иного пути зависит от концентрации основания.

Схема механизма:



-Пользуясь этим механизмом и методом стационарных концентраций (суть которого заключается в том, что концентрация активного интермедиата, образующегося в ходе реакции в очень малых количествах, полагается постоянной во времени), выведите общее кинетическое уравнение реакции, и на основании его предскажите ($k_{-1} \gg k_3$, $k_{-2} \gg k_4$):

- 1) Порядок реакции по основанию и альдегиду при невысокой концентрации основания;
- 2) Порядок реакции по основанию и альдегиду при повышенной концентрации основания.

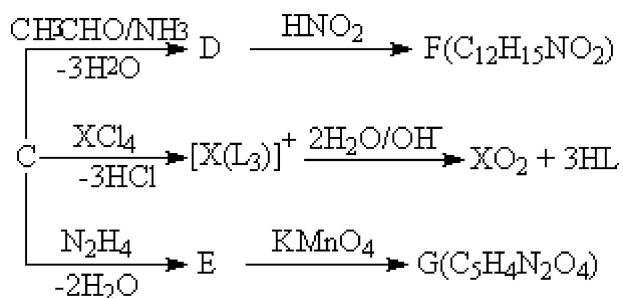
В некоторых случаях реакция Канниццаро может давать выход кислоты более 50%. Объясните этот факт, приведя уравнения реакций. Какой из приведенных ниже альдегидов способен дать выход кислоты более 50%?

- А. бензойный альдегид.
- Б. 4-гидроксибензойный альдегид.
- В. 4-нитробензойный альдегид.

[\(ответ в формате PDF\)](#)

Задача 8.

Вещество С можно получить конденсацией соединений А и В под действием гидрида натрия в ДМСО с последующим гидролизом. Вещество С существует в трех таутомерных формах – C_1 , C_2 и C_3 . Две из них, C_2 и C_3 , обладают заметной кислотностью и могут быть обозначены как HL. Ниже приведена схема превращений с участием С. В каждом из указанных превращений может принимать участие любая форма С.



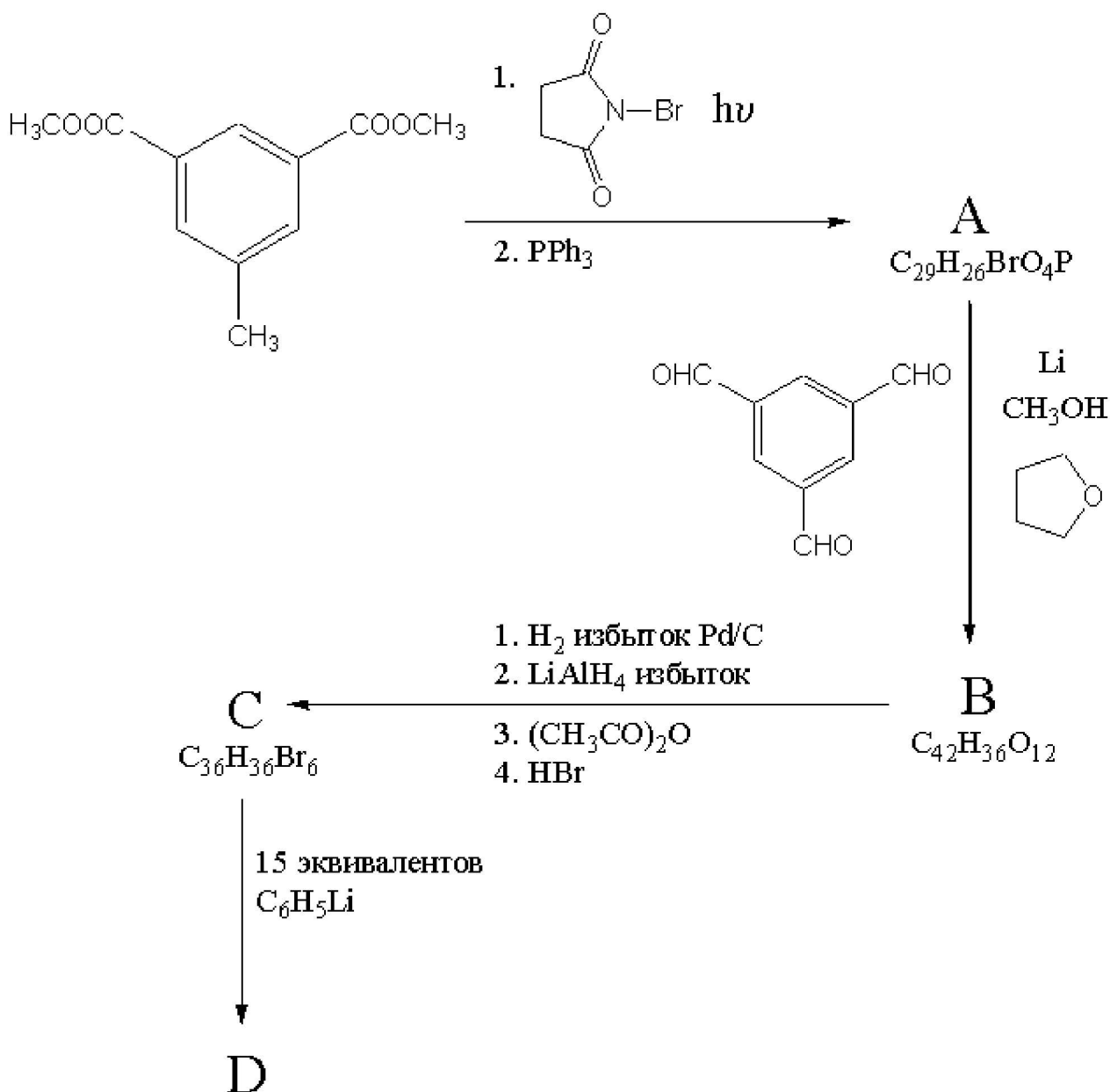
- Расшифруйте вещества А-Г и напишите схему их превращений, если:
 - в молекуле В – два атома кислорода, а в А – только один;
 - число атомов углерода и водорода в А и В одинаково;
 - массы А и В в реакции равны 1,392 г и 1,776 г, соответственно;
 - массовая доля X в XCl_4 в 2,83 раза меньше, чем в XO_2 .
- Изобразите структурные формулы соединений в схеме. Сравните длины связей С-О в C_1 , C_2 , C_3 и L^- .
- Предложите механизм реакции $\text{C}'\text{E}$.
- В водном растворе С ($C = 0,100$ моль/л, $\text{pH} = 4,97$) существуют равновесия: $C_1 = \text{H}^+ + \text{L}^- (K_1)$; $(C_2 + C_3) = \text{H}^+ + \text{L}^- (K_2)$; $C_1 = (C_2 + C_3) (K_3)$; $\{C_1 + (C_2 + C_3)\} = \text{H}^+ + \text{L}^- (K_4)$.
Вычислите $K_1 - K_4$, если в УФ-спектре раствора С соотношения интенсивностей полос поглощения $\lambda_{1 \approx 250 \text{ нм}}$ и $\lambda_{2 \approx 300 \text{ нм}}$ равно 4,65:1.
- Рассчитайте концентрации $[C_1]$, $[(C_2+C_3)]$ и $[\text{L}^-]$ в 0,1 моль/л растворе С при $\text{pH} = 9$.
- Выберите факторы, влияющие на соотношение $[C_1]:[(C_2+C_3)]$ и обоснуйте выбор: а) концентрация; б) pH; в) температура.
- Укажите причину, по которой $[C_1] > [(C_2+C_3)]$ в водном растворе, $[(C_2+C_3)] > [C_1]$ в гексане.

[\(ответ в формате PDF\)](#)

Задача 9.

В 1992 году немецкими учеными было получено новое органическое соединение

D – гептацикло[13.13.2^{1.15.28.22.13.27.16.10.113.17.120.40}] – гексатриаконта – 1,3(33),6,8,10(34),13,15,17(35),20,22,24(36),27 – додекаен. Схема его синтеза приведена ниже:



Известно, что **D** имеет высокосимметричное строение и простейшую формулу CH .

1. Определите строение соединений **A**, **B**, **C** и **D**.
2. Объясните для чего, при реакции **A** $\longrightarrow$ **B** к растворителю (тетрагидрофурану) добавляют метанол.
3. Раствор **D** в тетрагидрофуране смешали с раствором трифлата серебра (CF_3SO_3Ag) при этом образовались белые кристаллы вещества **E**, которое по данным элементного анализа содержат $w(C) = 61,25\%$; $w(H) = 5,00\%$; $w(Ag) = 14,87\%$. Определите состав кристаллов **E** и предложите структуру данного вещества.

[\(ответ в формате PDF\)](#)

Задача 10.

Дорогие друзья! Перед Вами - дословная пропись синтеза, взятая из известного "Руководства по неорганическому синтезу" под редакцией Г.Брауэра (т.2, стр. 507). Названия реагентов для синтеза и конечного продукта мы замазали чёрным цветом

(специально, чтобы Вы не увидели). По началу мы хотели сочинить (как это обычно и делается) красивую сказку про непутёвого лаборанта, который пролил чернила на методику получения некоторого вещества, которое мы бы обозначили, ну, к примеру, буквой X. Но нам показалось совершенно невероятным, что чернила, разлитые лаборантом, попали именно на названия ключевых в синтезе веществ. А раз так - мы решили не терзать дальше своего воображения и не выдумывать ярких подробностей несуществующей истории. Как обычно, нам хочется проверить Вашу смекалку и сообразительность в распутывании придуманных нами химических хитросплетений. Может быть, для кого-то из Вас будет подсказкой номер тома и страницы указанного руководства. И это по-своему хорошо, ведь, как известно, *знание - сила*, а одной смекалки и сообразительности, как показывает опыт, часто бывает недостаточно... Итак, Вам необходимо внимательно прочитать, подумать и ответить на поставленные в конце задачи вопросы.

_____ ия получают аналогично фосфату путём смешивания стехиометрических количеств хлорида _____ ия, _____ ой кислоты и щёлочи. В данном случае применяют более разбавленный раствор 140 г _____ в 400 мл воды, добавляют в один приём при энергичном перемешивании 126 г кристаллической _____ ой кислоты и затем нейтрализуют раствором 80 г NaOH в 200 мл воды, добавляя его по каплям как можно быстрее. Размешивают его ещё 30 мин и охлаждают до 15 °С. Осадок фильтруют и промывают трижды порциями по 100 мл воды. Поскольку соль содержит до 10% _____ ой кислоты, её следует перекристаллизовать из 8-кратного (по массе) количества воды. Выход 95 г (около 60% теоретического), чистота 99%.

Свойства. Бесцветные кристаллы. $t_{\text{разл.}} \sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$. В 100 мл воды растворяется 1,4 г (20 °С).

1. Какие вещества берутся для синтеза? Что за вещество можно получить по этой методике? Напишите уравнение реакции.
2. Почему щёлочь необходимо добавлять быстро?
3. Напишите уравнение реакции термического разложения продукта синтеза.
4. Вам не удалось разыскать исходную соль для синтеза: предложите способы получения ее из наиболее доступных реактивов (в форме уравнений химических реакций).
5. Напишите уравнение химической реакции взаимодействия продукта синтеза с раствором перманганата калия (конечно в водном кислом растворе).

[\(ответ в формате PDF\)](#).

[Задача 11.](#) [\(в формате PDF\)](#) и [ответ \(в формате PDF\)](#).

Задача 11.

Белое кристаллическое вещество **A**, масс-спектр которого приведен на рис.1, хорошо растворимо в прозрачной жидкости **B**, но ограниченно растворимо в воде. Прозрачная жидкость **B** смешивается с водой в любых пропорциях. При взаимодействии **A** и **B** образуется жидкость **C**, спектральные характеристики которой приведены на рис.2-4.

Вопросы:

1. Определите строение **A**, **B** и **C**.
2. Сделайте отнесение сигналов в спектре ЯМР- ^1H вещества **C**.
3. Напишите основные направления фрагментации в масс-спектрах для молекулярных ионов **A** и **C**.
4. Укажите, в каких условиях следует проводить реакцию **A** с **B**.
5. Напишите схему, иллюстрирующую механизм этой реакции.

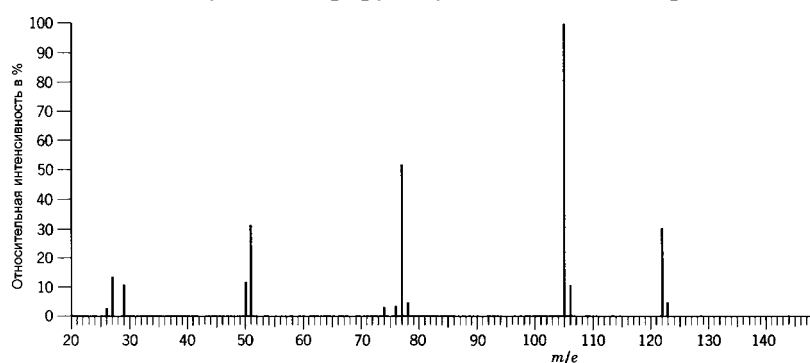


Рис.1. Масс-спектр вещества **A**

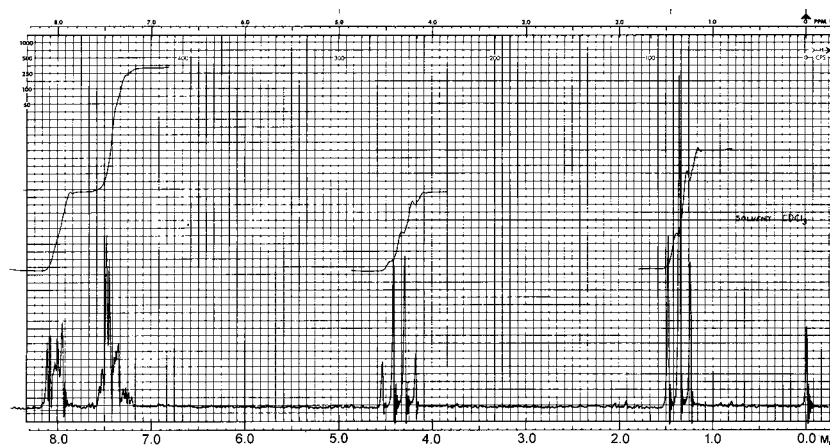


Рис.2. Спектр ЯМР ^1H вещества **C**.

Относительные интенсивности сигналов можно определить по интегральным кривым над сигналами. Сигнал при 0 м.д. принадлежит ТМС.

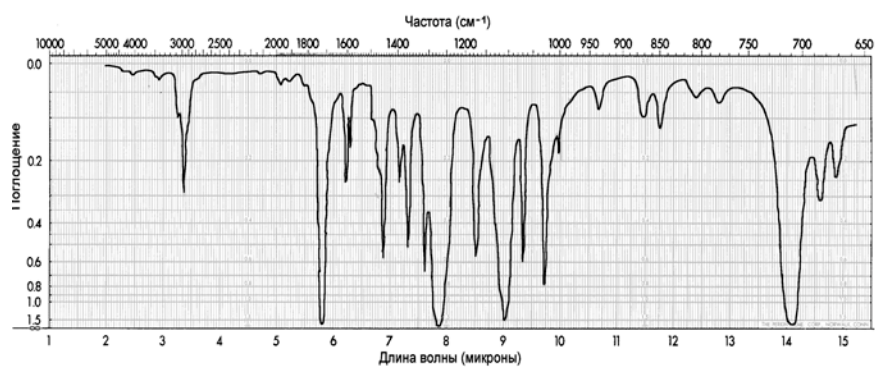


Рис.3. ИК-спектр вещества С.

УФ-спектр вещества С.

$\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}$	$\log \epsilon_{\text{max}}$
229	4.08
272	2.90
280	2.85

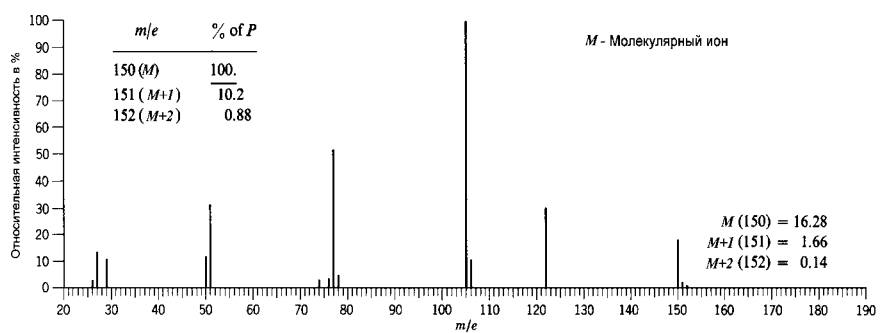


Рис.4. Масс-спектр вещества С.