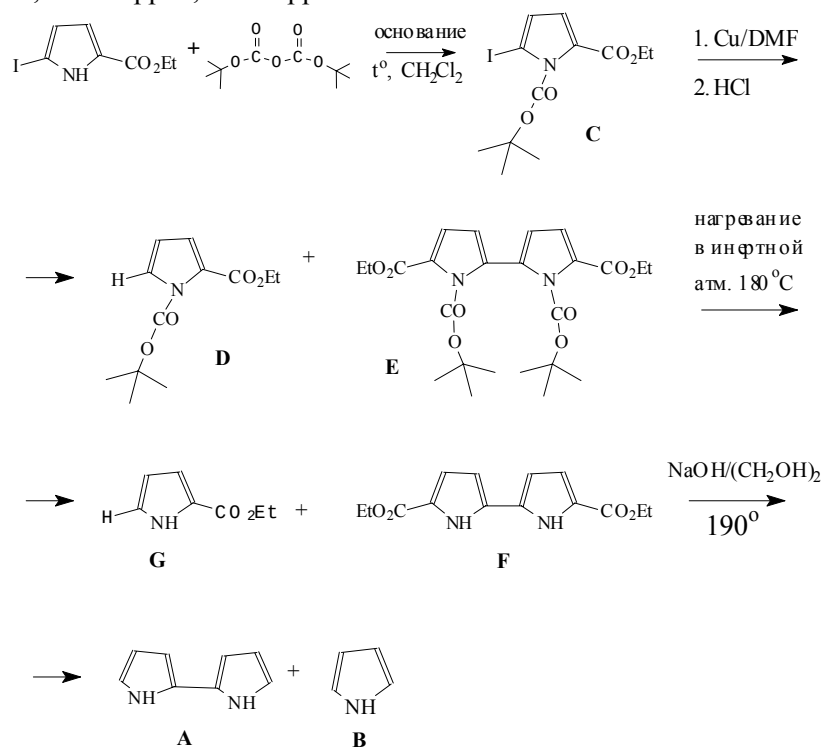


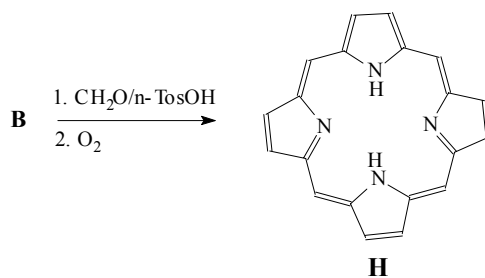
Задача 2. (Автор Е. А. Катаев).

Соединение **A** – 2,2'-бипиррол, **B** – пиррол.

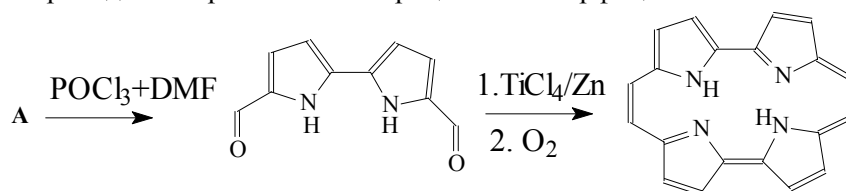


В приведенном синтезе ВОК используют в качестве защитной группы протона при азоте.

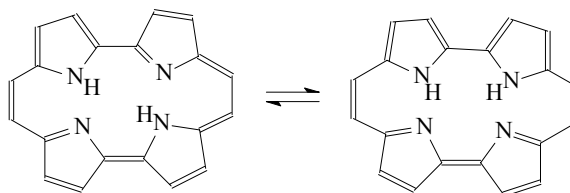
H- порфирин. При низкой температуре возможен только один изомер, поэтому будет всего 2 типа атомов азота $-\text{N}=\text{}$ и $-\text{NH}-$.



Превращение **A** приводит к образованию макроцикла **J** – порфицена:



J будет иметь 4 типа неэквивалентных атомов азота, так как возможны два изомера при низких температурах, имеющие каждый по два типа:



Задача 3. (Автор Ю.Н.Медведев)

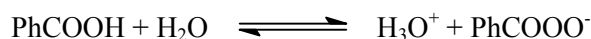
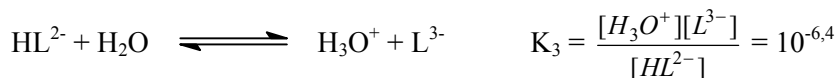
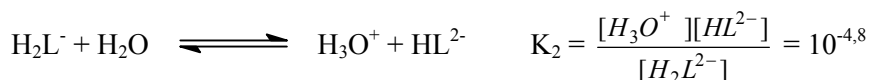
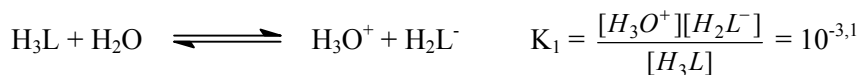
1. Из уравнения $P(\text{CO}_2) = \chi(\text{CO}_2) \times K_{\Gamma}$ найдем молярную долю CO_2 в растворе, насыщенном при 10 атм:

$$\chi(\text{CO}_2) = \frac{P(\text{CO}_2)}{K_{\Gamma}} = \frac{10 \times 760}{1,25 \times 10^6} = 6,08 \times 10^{-3}$$

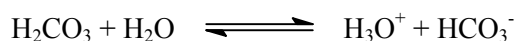
$$\chi(\text{CO}_2) = \frac{\nu(\text{CO}_2)}{\nu(\text{CO}_2) + \nu(\text{H}_2\text{O})} \approx \frac{\nu(\text{CO})}{\nu(\text{H}_2\text{O})} \quad (\text{т.к. } \nu(\text{H}_2\text{O}) \gg \nu(\text{CO}_2))$$

Следовательно, на 1 моль CO_2 приходится $1/6,08 \times 10^{-3} = 164,5$ моль H_2O или 2961 г H_2O .

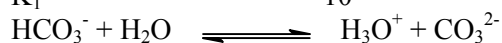
2. Обозначим для простоты формулу трехосновной кислоты как H_3L , а ее анионы как H_2L^- , HL^{2-} , L^{3-} .
Формула бензойной кислоты PhCOOH . Основные процессы:



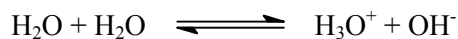
$$K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{PhCOO}^-]}{[\text{PhCOOH}]} = 10^{-4,2}$$



$$K_1 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = 10^{-6,4}$$



$$K_2 = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 10^{-10,3}$$



$$K_W = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$$

Возможны также реакции типа $\text{H}_3\text{L} + \text{PhCOO}^- \rightarrow$ и др.

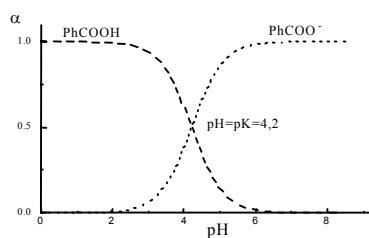


Рис.1. Распределение форм для бензойной кислоты.

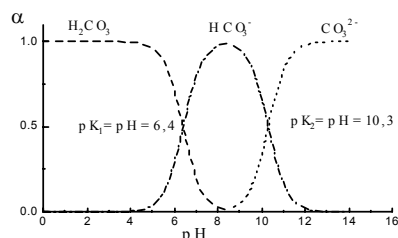


Рис.2. Распределение форм для угольной кислоты.

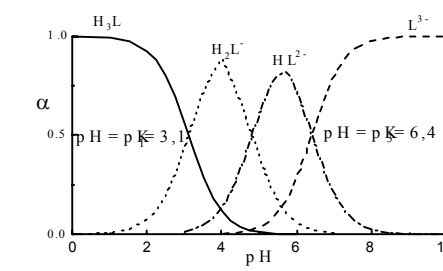


Рис.3. Распределение
форм для лимонной кислоты.

4. $C_0(H_3L) = 0,03$ моль/л.

$C_0(PhCOOH) = 0,007$ моль/л.

Запишем уравнения материального баланса для каждой из кислот и условие электронейтральности раствора:

$$C(H_3L) = [H_3L] + [H_2L^-] + [HL^{2-}] + [L^{3-}] = 0,3$$

$$C(PhCOO^-) = [PhCOOH] + [PhCOO^-] = 0,007$$

$$C(H_2CO_3) = [H_2CO_3] + [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] = 0,034$$

$$[H^+] + [Na^+] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [PhCOO^-] + [H_2L^-] + 2[HL^{2-}] + 3[L^{3-}]$$

Из распределительных диаграмм видно, что в кислой области можно пренебречь концентрациями $[OH^-]$, $[HCO_3^-]$, $[L^{3-}]$. Тогда,

$$[H^+] + 0,007 = [PhCOO^-] + [H_2L^-] + 2[HL^{2-}] \text{ или}$$

$$[H^+] = [PhCOO^-] + [H_2L^-] + 2[HL^{2-}] - 0,007$$

Выразим члены этого уравнения из соответствующих констант:

$$[H_2L^-] = \frac{[H_3L] \cdot 10^{-3,1}}{[H^+]}$$

$$[HL^{2-}] = \frac{[H_2L^-] \cdot 10^{-4,8}}{[H^+]} = \frac{[H_3L] \cdot 10^{-7,9}}{[H^+]^2}$$

$$[PhCOO^-] = \frac{[PhCOOH] \cdot 10^{-4,2}}{[H^+]} = \frac{7 \cdot 10^{-7,2}}{[H^+] + 10^{-4,2}} \text{ (с учетом того, что } [PhCOOH] = 7 \times 10^{-3} - [PhCOO^-])$$

Тогда:

$$[H^+] = \frac{7 \cdot 10^{-7,2}}{[H^+] + 10^{-4,2}} + \frac{[H_3L] \cdot 10^{-3,1}}{[H^+]} + 2 \times \frac{[H_3L] \cdot 10^{-7,9}}{[H^+]^2} - 0,007$$

Чтобы избавиться от $[H_3L]$, выразим ее из материального баланса:

$$[H_3L] = 0,03 - [H_2L^-] - [HL^{2-}] = 0,03 - \frac{[H_3L] \cdot 10^{-3,1}}{[H^+]} - \frac{[H_3L] \cdot 10^{-7,9}}{[H^+]^2}, \text{ или}$$

$$[H_3L] = \frac{0,03[H^+]^2}{[H^+]^2 + 10^{-3,1}[H^+] + 10^{-7,9}}$$

В итоге:

$$[H^+] = \frac{7 \cdot 10^{-7,2}}{[H^+] + 10^{-4,2}} + \frac{0,03 \cdot 10^{-3,1}[H^+] + 2 \cdot 10^{-7,9} \cdot 0,03}{[H^+] + 10^{-3,1}[H^+] + 10^{-7,9}} - 0,007,$$

Что равносильно уравнению:

$$[H^+]^4 + 8,57 \times 10^{-4}[H^+]^3 - 2,42 \times 10^{-5}[H^+]^2 - 2,61 \times 10^{-9}[H^+] - 5,32 \times 10^{-14} = 0$$

Для решения представим его в виде:

$$[H^+]^4 = \sqrt[4]{5,32 \cdot 10^{-14} + 2,61 \cdot 10^{-9}[H^+] + 2,42 \cdot 10^{-5}[H^+]^2 - 8,57 \cdot 10^{-4}[H^+]^3}$$

Используя приближительный корень $[H^+] = \sqrt[4]{5,32 \cdot 10^{-14}} = 4,8 \times 10^{-4}$, методом последовательных итераций получаем

$$[H^+] = 4,56 \cdot 10^{-3} \text{ и } pH = 2,34.$$

Тогда $c(CO_2) = v/V = 1:2,961 = 0,338$ (моль/л).

После того, как бутылку открыли, можно считать давление газа равным 1 атм. Тогда:

$$\chi(CO_2) = \frac{1 \cdot 760}{1,25 \cdot 10^6} = 6,08 \times 10^{-4}, \text{ что отвечает } c(CO_2) = 0,034 \text{ (моль/л).}$$

5. Величина pH практически зависит только от содержания лимонной кислоты, поэтому pH после кипячения практически не изменится.

6. При $\text{pH} = 7$, как следует из распределительных диаграмм, основная форма существования лимонной кислоты — L^{3-} -ион и HL^{2-} -ион, угольной кислоты — H_2CO_3 и HCO_3^- в сопоставимых количествах, бензойной кислоты — PhCOO^- -ион.

Условие электронейтральности упроститься до вида:

$$[\text{Na}^+] = 3[\text{L}^{3-}] + 2[\text{HL}^{2-}] + [\text{PhCOO}^-] + [\text{HCO}_3^-]$$

Концентрация $[\text{Na}^+]$ складывается из бензоата натрия ($7 \cdot 10^{-3}$ М) и добавленной соды (пусть это будет X моль/л NaHCO_3).

Поскольку при $\text{pH} = 7$ соотношение $\frac{[\text{L}^{3-}]}{[\text{HL}^{2-}]} = \frac{10^{-4,8}}{10^{-7}} = 158$, то $[\text{L}^{3-}] = 158[\text{HL}^{2-}]$. Из материального

баланса по лимонной кислоте следует:

$$0,03 = [\text{L}^{3-}] + [\text{HL}^{2-}] = 158[\text{HL}^{2-}] + [\text{HL}^{2-}]$$

$$[\text{HL}^{2-}] = 1,89 \cdot 10^{-4}$$

$$[\text{L}^{3-}] = 2,99 \cdot 10^{-2}$$

В итоге:

$$7 \cdot 10^{-3} + X = 3 \cdot 2,99 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 1,89 \cdot 10^{-4} + 7 \cdot 10^{-3} [\text{HCO}_3^-]$$

Суммарная концентрация уголекислоты (как свободной, так и связанной) составит 0,034 М (до добавления соды) + X (из NaHCO_3):

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] = 0,034 + X$$

т.к. $[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{HCO}_3^-]}{10^{-6,4}}$, то при $\text{pH} = 7$ $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 0,25[\text{HCO}_3^-]$, или $1,25[\text{HCO}_3^-] = 0,034 + X$.

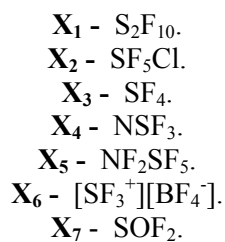
$$\text{Решая систему: } \begin{cases} X = 3 \cdot 2,99 \cdot 10^{-2} + 2 \cdot 1,89 \cdot 10^{-4} + [\text{HCO}_3^-] \\ 1,25[\text{HCO}_3^-] = 0,34 + X \end{cases}$$

находим $X = 0,586$ М, $m(\text{NaHCO}_3) = 0,586 \cdot 1,5 \cdot 84 = 73,8$ (г).

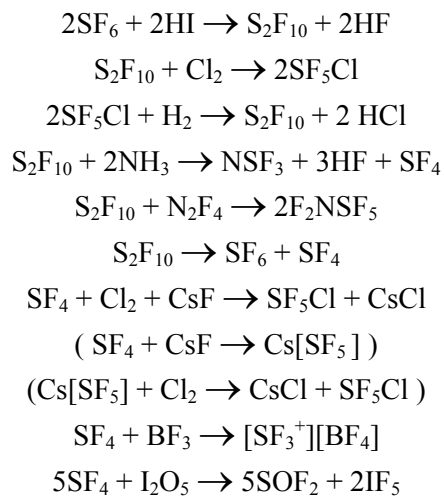
Видимо, пить полученную водичку будет не очень приятно (хотя $\text{pH} = 7$).

Задача 4. (Автор А.И.Жиров)

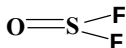
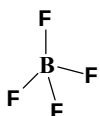
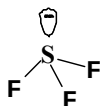
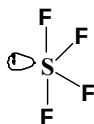
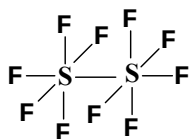
1.



2.



3.



Задача 5. (Автор А.И.Жиров)

1. Рассчитаем атомные соотношения (на один атом платины) и сумму %-ного содержания по данным химического анализа

В-во	H	C	N	Cl	Pt	$\Sigma\%$
I	12,53	10,2	1,98	5,98	1	100,0
	12,3	10,2	1,99	6,0	1	99,6
II	11,25	10,0	1,94	5,08	1	99,65
	11,11	9,96	1,96	5,12	1	99,63
III	10,54	10,11	1,997	3,99	1	99,63
	10,06	10,08	1,98	3,90	1	100,0

Сумма процентного содержания во всех анализах близка к 100%, что свидетельствует о том, что в полученных соединениях содержатся только анализируемые элементы и высоком качестве анализа.

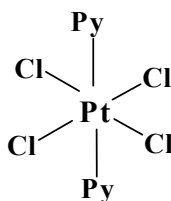
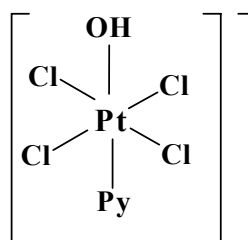
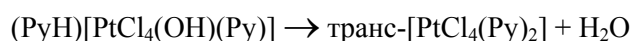
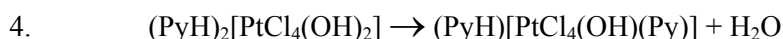
Для соединения **I** соотношение Pt : Cl составляет 1 : 6, т.е. содержит анион PtCl_6^{2-} , тогда соединение должно содержать два однозарядных катиона $\text{C}_5\text{H}_6\text{N}$ (малорастворимое соединение типа K_2PtCl_6). Состав соединения **I** : $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})_2[\text{PtCl}_6]$.

Второй препарат отличается от первого содержанием атомов хлора и водорода (на один атом меньше), в процессе превращения удаляется HCl . Координационное число платины (IV) должно оставаться равным 6, тогда состав **II** - $(\text{C}_5\text{H}_6\text{N})[\text{PtCl}_5(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})]$.

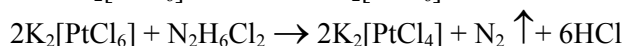
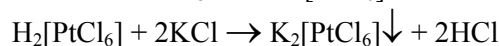
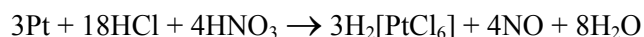
Переходу второго соединения в третье также соответствует потеря 1 моль HCl и состав **III** - $[\text{PtCl}_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]$.

2. Постоянное завышение углерода во всех анализах может свидетельствовать о примеси гомологов пиридина (пиколины, лутидины). Второй препарат мог содержать неразложившийся первый препарат (соотношение Pt : Cl).

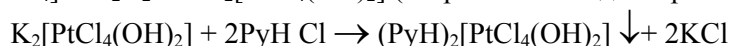
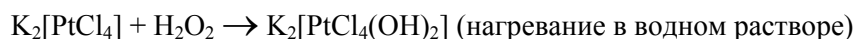
3. $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ - пиридин (название отражает способ получения).



5.



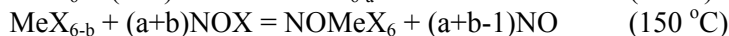
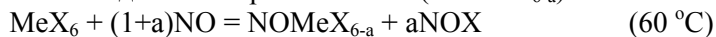
(восстановление при недостатке восстановителя, нагревание для сопропорционирования Pt и Pt(IV) в солянокислой среде)



6. Во времена работы Н.Н.Зинина в Казанском университете с ним вместе работал К.К. Клаус (с 1839 г профессор казанского университета), который занимался переработкой платиновых металлов.

Задача 6. (Автор Г.М.Розанцев)

1. Учитывая, что Б - бинарное соединение (MeX_{6-b}) можно записать уравнения реакций, приводящих в обоих методиках к образованию А (NOMeX_{6-a}):



Из баланса по X: $6-b+a+b = 6-a$ следует, что $a = 0$.

Так как масса А в двух методиках одинакова:

$$\frac{3,82b}{A_{\text{Me}} + 6A_x - bA_x} = \frac{0,98}{30 + A_x} \quad (1) \text{ и } \frac{4,2}{A_{\text{Me}} + 6A_x} = \frac{0,98}{30 + A_x} \text{ или}$$

$$A_{\text{Me}} + 6A_x = \frac{4,2(30 + A_x)}{0,98} \quad (2)$$

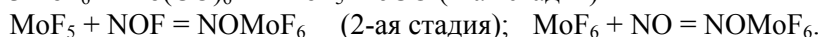
Подставив (2) в (1), получим

$$A_x = \frac{12,6 - 11,46b}{4,8b - 4,2}$$

Отсюда при $b = 1$ $A_x = 19$ г/моль X - фтор.

Из уравнения (2) находим $A_{\text{Me}} = 96$ г/моль (молибден). В NO^+ кратность связи равна 3, тогда Y - CO или CN^- . После реакции остается смесь твердых фторидов Б и В (1:1), поэтому Y - CO.

Тогда уравнение реакции:



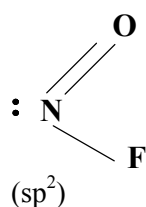
$$m_A = 3,82 + 0,98 = 4,80 \text{ (г); } m_7 = 4,80 - 4,20 = 0,60 \text{ (г);}$$

$$m_2 = \frac{3,82 \cdot 264}{191 \cdot 2} = 2,64 \text{ (г);}$$

$$m_4 = \frac{3,82 \cdot 172}{1,91} = 3,44 \text{ (г);}$$

$$m_1 = \frac{3,82 \cdot 3 \cdot 210}{191 \cdot 2} + 4,20 = 10,5 \text{ (г)}$$

$$3. (\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_{y,z})^4(\sigma_x)^2(\pi_{y,z}^*)^0(\sigma_x^*)^0 \text{ — для } \text{NO}^+ \text{ и } \text{CO}$$



$$t_{2g}^1 e_g^0$$

для MoF_6^-

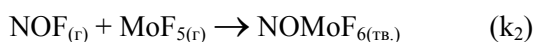
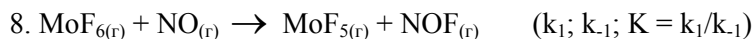
4. Методика 50-х годов: $t = 20^\circ\text{C}$ - реакция в расплаве MoF_6 протекает быстрее, чем на поверхности $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с газообразным MoF_6 при более высокой температуре; $t = 100^\circ\text{C}$ — перевод MoF_5 в жидкую фазу для отделения от $\text{MoF}_{4(\text{ТВ.})}$; $t = 150^\circ\text{C}$ — для повышения скорости реакции MoF_5 с NOF .

Методика 60-х годов: $t = -190^\circ\text{C}$ — для перевода NO в твердую фазу и отбора стехиометрической смеси NO с MoF_6 ; $t = 60^\circ\text{C}$ — для проведения реакции в газовой фазе и повышения скорости.



6. $T = 293 \text{ K}$ $P(\text{MoF}_6) = 814 \text{ мм рт. ст.}$; $P(\text{MoF}_5) = 0,12 \text{ мм рт.ст.}$ - перегонкой отделяют MoF_6 от смеси MoF_5 и $\text{MoF}_{4(\text{ТВ.})}$

7. Низкая скорость реакции MoF_5 с NOF (большая продолжительность протекания реакции по времени).



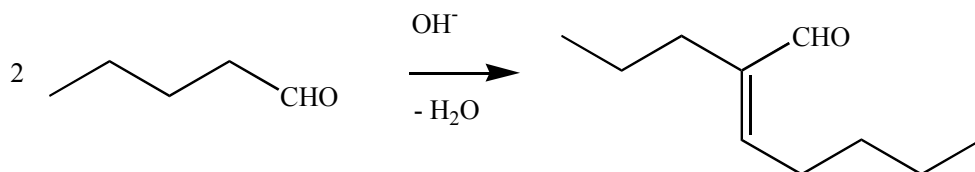
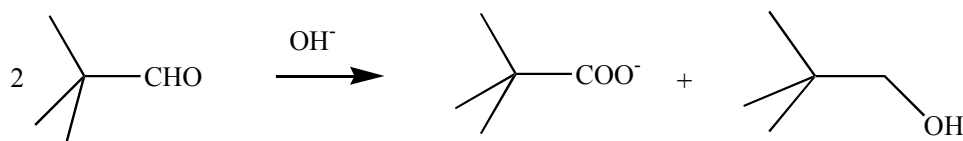
$$v = k_2 C_{\text{NOF}}; C_{\text{NOF}} = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} \cdot C_{\text{MoF}_6} \cdot C_{\text{NO}};$$

$$\nu = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1} + k_2} \cdot C_{MoF_6} \cdot C_{NO};$$

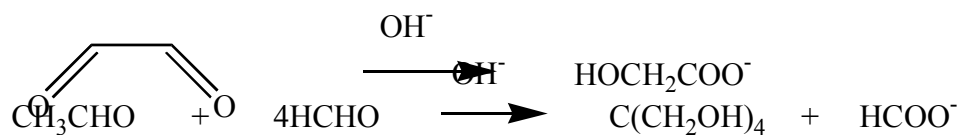
$$\text{т.к. } k_1 \gg k_2 \quad \nu = K k_2 C_{MoF_6} \cdot C_{NO}.$$

Задача 7. (автор Предеус А.В.)

1.

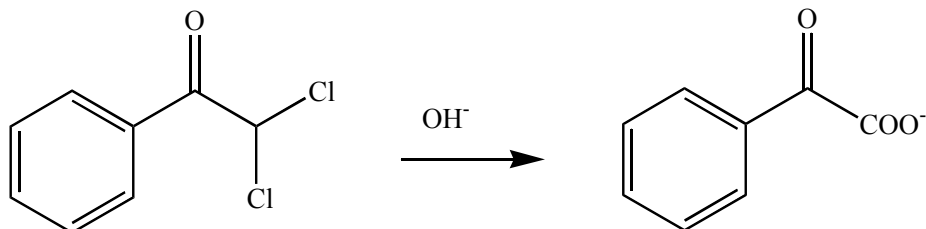


(т.к. у н-пентаналь есть активный альфа-атом водорода, то преобладает кротоновая конденсация; при высоких концентрациях щелочи возможно также протекание дальнейших конденсаций вплоть до осмоления реакционной массы)



(В данном случае доминирует внутримолекулярная реакция Канниццаро)

(Сначала происходит конденсация трех молекул формальдегида по альфа-положению ацетальдегида, а затем продукт реакции восстанавливается четвертой молекулой формальдегида. Это – известный метод получения пентаэритрита)



(Гидролиз с последующей внутримолекулярной реакцией Канниццаро)

2.

$$\frac{d[A]}{dt} = k_1[\text{RCHO}][\text{OH}^-] - k_{-1}[A] - k_3[A][\text{RCHO}] = 0 \quad (1)$$

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[A][\text{OH}^-] - k_{-2}[B][\text{H}_2\text{O}] - k_4[B][\text{RCHO}] = 0 \quad (2)$$

Исходя из полученной системы уравнений (1) и (2), мы можем выразить концентрации интермедиатов:

$$[A] = \frac{k_1[RCHO][OH^-] - k_4[RCHO][B]}{k_{-1}}$$

$$[B] = \frac{k_1 k_2 [OH^-]^2 [RCHO]}{k_2 k_4 [RCHO][H_2O][OH^-] + k_{-1} k_2}$$

В вышеприведенных формулах с целью упрощения преобразований уже было использовано условие, наложенное на константы -

$$k_{-1} \gg k_3, \quad k_2 \gg k_4$$

Полученные значения используем для нахождения кинетического уравнения. Выражение для скорости реакции выглядит следующим образом (учтите, что его можно записать также и через другие продукты или реагенты из суммарного уравнения реакции):

$$\frac{d[RCOO^-]}{dt} = k_3[RCHO][A] + k_4[RCHO][B] \quad (3)$$

Подставляя выражения для концентраций А и В в уравнение (3) и проводя соответствующие упрощения, получим приближенное кинетическое уравнение:

$$\frac{d[RCOO^-]}{dt} = \frac{k_1 k_3}{k_{-1}} [RCHO]^2 [OH^-] + \frac{k_1 k_2 k_4}{k_{-1} k_2 [H_2O]} [RCHO]^2 [OH^-]^2$$

Это и есть то, что нам требовалось: из этого уравнения мы видим, что при небольшой концентрации основания будет первый порядок по гидроксид-иону и второй по альдегиду, а при повышенной концентрации щелочи – второй порядок и по гидроксид-иону, и по альдегиду.

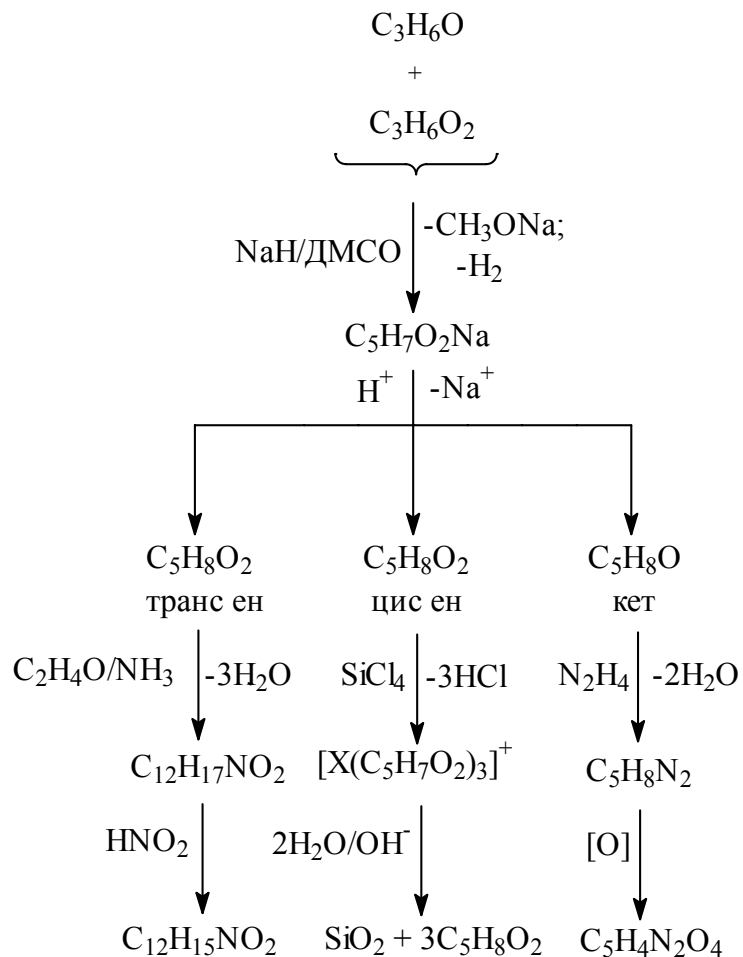
Задача 8. (авторы Розанцев Г. М., Швед Е. Н.)

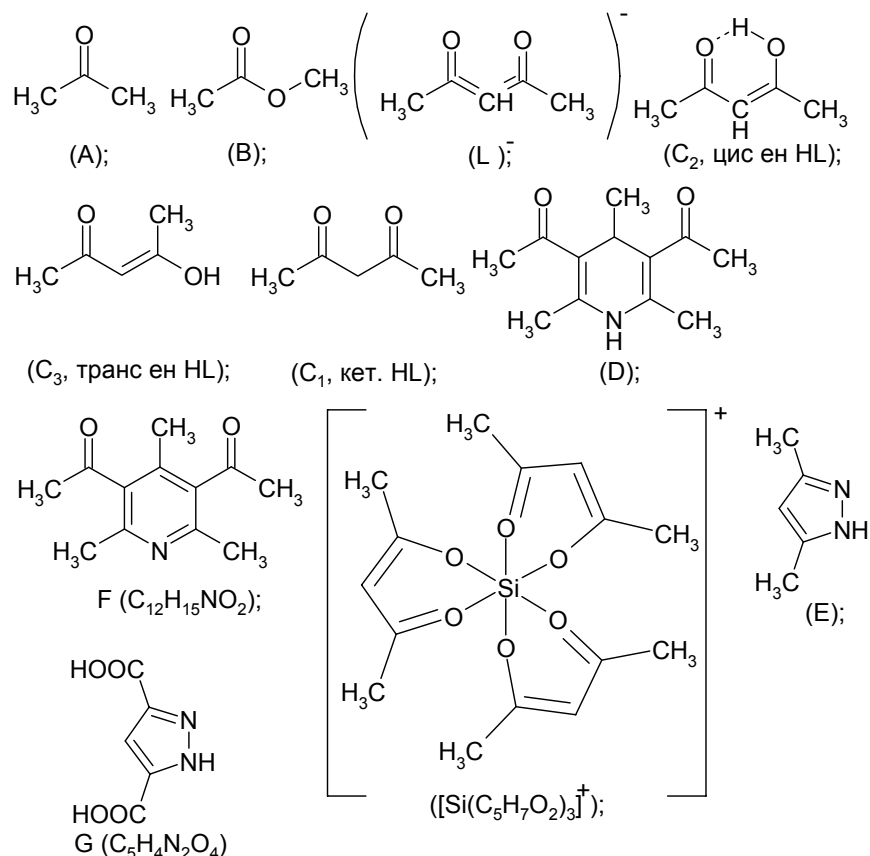
1. Так как А и В реагируют в мольном соотношении 1:1, то $\frac{1,392}{A+16} = \frac{1,776}{A+32}$, где А -М (C_nH_m); A=42

(г/моль)

$12n + m = 42$; $n = 3$, $m = 6$ (А – C_3H_6O ; В – $C_3H_6O_2$).

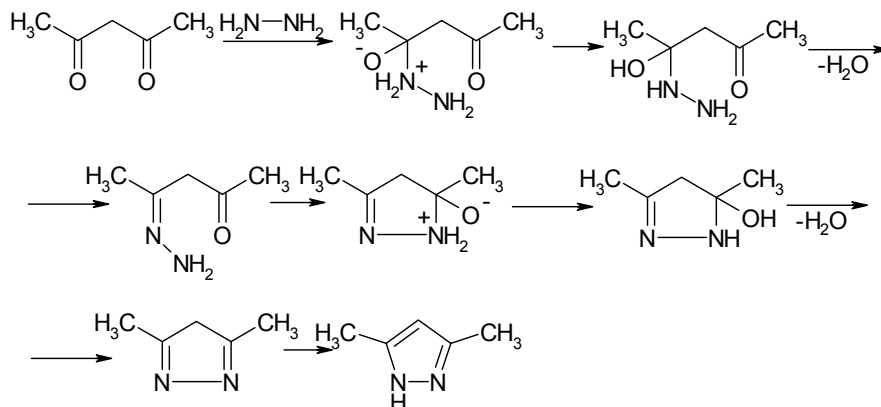
$\frac{2,83 \cdot A(x)}{142 + A(x)} = \frac{A(x)}{32 + A(x)}$; $A(x) = 28$ (г/моль), X – Si.





$I_{C_2} = I_{C_3} > I_L > I_{C_1}$ (в C₂, C₃ и L имеется делокализация за счёт сопряжения, а в C₁ – нет).

2. Механизм нуклеофильного замещения (присоединения- отщепления) у ненасыщенного атома углерода:



3. Енольные формы за счёт сопряжения поглощают при λ_2 , а кетонная - при λ_1 . Концентрация форм пропорциональна интенсивности поглощения. Тогда $[(C_2 + C_3)] \cdot 4,65 = [C_1]$;

$$K_3 = \frac{[(C_2 + C_3)]}{[C_1]} = \frac{1}{4,65} = 0,215; [H^+] = [L^-] \text{ (без учёта диссоциации } H_2O \text{)};$$

$$[C_1] + [(C_2 + C_3)] = 0,1 - [L^-] \approx 0,1 \text{ (ацетилацетон слабая кислота)};$$

$$K_4 = \frac{[H^+][L^-]}{[C_1] + [(C_2 + C_3)]} = \frac{1}{1/K_1 + 1/K_2} = \frac{K_1 K_2}{K_1 + K_2}; [H^+] = 1,07 \cdot 10^{-5} \text{ (моль/л) из значения pH.}$$

$$K_4 = \frac{(1,07 \cdot 10^{-5})^2}{0,1} = 1,14 \cdot 10^{-9}; K_4 = \frac{K_1}{K_3 + 1};$$

$$K_1 = K_4 (K_3 + 1) = 1,14 \cdot 10^{-9} \cdot 1,215 = 1,39 \cdot 10^{-9};$$

$$K_2 = \frac{K_1}{K_3} = \frac{1,39 \cdot 10^{-9}}{0,215} = 6,47 \cdot 10^{-9}.$$

$$5. \quad C = [L^-] + [C_1] + [(C_2 + C_3)] = [L^-] + \frac{[H^+][L^-]}{K_1} + \frac{[H^+][L^-]}{K_2};$$

$$[L^-] = \frac{CK_1K_2}{K_1K_2 + K_1[H^+] + K_2[H^+]} = 1,07 \cdot 10^{-5}$$

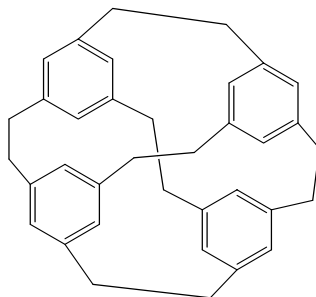
$$[C_1] = \frac{[H^+][L^-]}{K_1} = 8,23 \cdot 10^{-2}; [(C_2 + C_3)] = \frac{[H^+][L^-]}{K_2} = 1,77 \cdot 10^{-2} \text{ (ммоль/л)}$$

$$6. \quad K_3 \text{ не зависит от } C \text{ и } [H^+], \text{ но зависит от температуры. } \frac{[C_1]}{[(C_2 + C_3)]} \text{ зависит от температуры.}$$

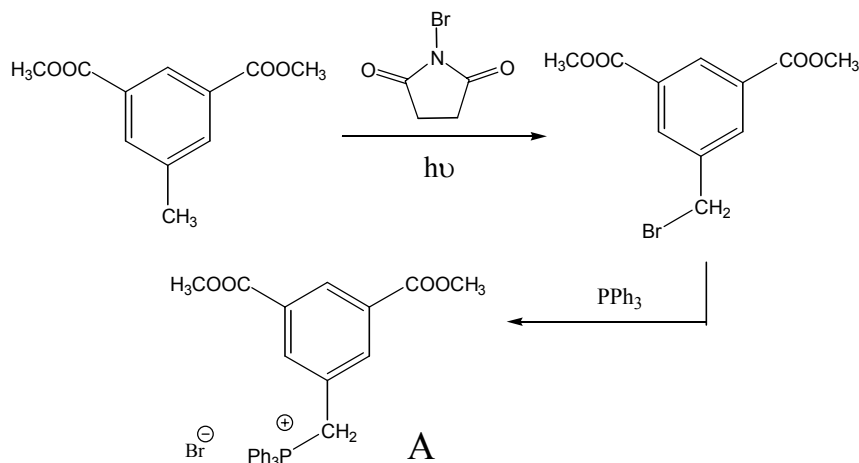
7. K_3 зависит от полярности растворителя. C_1 – С-Н кислота, а C_2 и C_3 – ОН кислоты. В воде сильнее сольватируется ОН – группа и $K_2 > K_1$, в неполярном гексане сильнее сольватируется СН – группа и $K_1 > K_2$.

Задача 9. (Автор Д. С. Перекалин)

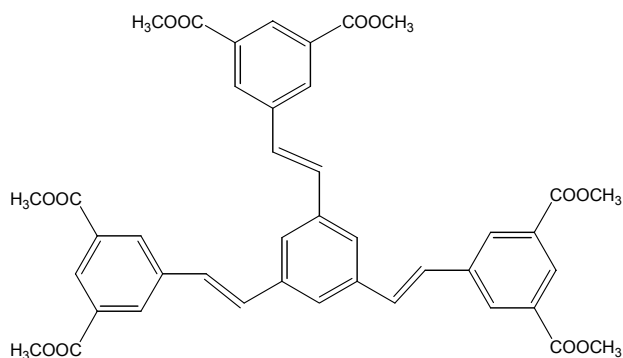
1. Так как **D** имеет простейший состав CH , а исходное для него соединение **C** имеет состав $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{Br}_6$, логично предположить, что состав **D** – $\text{C}_{36}\text{H}_{36}$. Также, исходя из схемы превращений и высокой ненасыщенности **D**, следует, что **D** содержит не менее четырех фенильных колец. Руководствуясь этими данными получаем структурную формулу **D**:



Теперь рассмотрим схему превращений. Взаимодействие исходного соединения с N-бромсукцинимидом, очевидно, приводит к замещению атома водорода в метильной группе на бром. Дальнейшее взаимодействие с трифенилфосфином, по-видимому, приводит к замещению брома на трифенилфосфиновую группу (это следует из состава **A**). Таким образом соединение **A** имеет формулу:



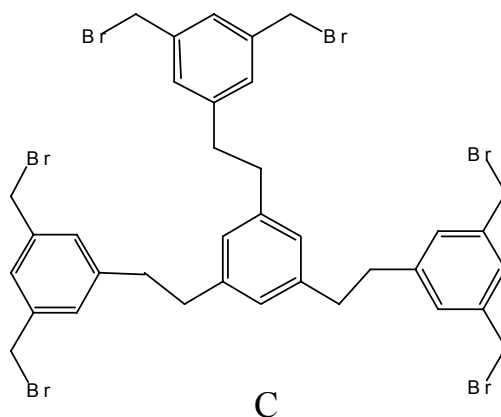
Последующее превращение в **B** происходит при взаимодействии **A** с метилатом лития (который образуется из лития и метанола) и триальдегидом. При этом трифенилфосфиновая группа должна быть удалена (это следует из состава **B**), а продукт содержит двойные связи (это следует из последующей реакции – H_2 Pd/C). Наиболее вероятно предположить, что эта реакция – реакция Виттига. Тогда вещество **B** имеет формулу (цис-транс конфигурация двойных связей произвольна):



B

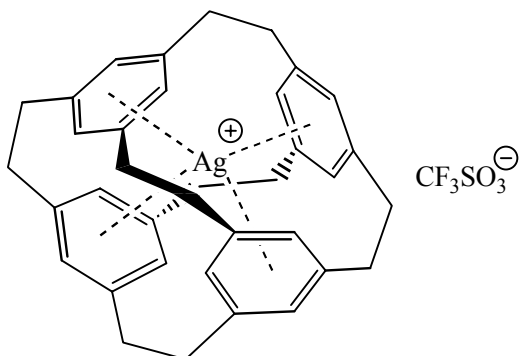
Дальнейшее превращение **B** в **C** осуществляется с применением стандартных операций: 1. восстановление двойных связей, 2. восстановление сложноэфирных групп до спиртовых, 3.

ацилирование спиртовых групп, 4. замещение ацетильных групп на атомы брома. Таким образом, соединение **C** имеет формулу:



Превращение **C** в **D** представляет собой реакцию Вюрца в ее современном варианте.

2. Превращение **A** в **B** представляет собой реакцию Виттига, для протекания которой необходимо основание. В данном случае основанием является метилат лития, образующийся из лития и метанола.
3. Вещество **E** содержит серебро и, следовательно, является комплексом **D** с ионом Ag^+ . Это подтверждается расчетами массовых долей. Следовательно, состав **E** $\text{C}_{36}\text{H}_{36} \cdot \text{CF}_3\text{SO}_3\text{Ag}$. Строение **E** из данных задачи точно определить нельзя, однако можно предположить следующую структуру:



Задача 10. (под ред. Г.Брауэра)

1. Применим олимпийскую логику. Сумма масс реагентов составляет $140 + 126 + 180 = 346$ г. В результате реакции получается целевой продукт синтеза, хлорид натрия и вода. Теоретическое количество продукта составляет $95/(0,6 \times 0,99) = 159,9$ г. Количество хлорида натрия равно количеству щёлочи. Масса NaCl составляет $(80/40) \times 58,5 = 117$ г. Таким образом, количество воды составляет $(346 - 117 - 159,9)/18 = 3,83 \approx 4$ моль. Отсюда можно сделать интересный и полезный вывод: из 2-х моль щёлочи образуется 4 моль воды. Такое возможно в случае, если, например хлорид или кислота представляет собой гидрат. Может быть, в синтезе используется ортокислота, а получаемая соль является солью метакислоты.

Попробуем определить формулу кислоты. В случае если она одноосновна, её молярная масса равна $126/2 = 63$ г/моль, а если двухосновна - 126 г/моль. Безусловно, Вы знаете молярную массу этой кислоты наизусть (*боже мой, сколько раз это уже было*), но для порядка всё равно напишем несколько строчек (решение всё-таки!).

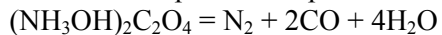
Во-первых, отметим, что кислота представляет собой твёрдое вещество. Это могут быть, например, кислоты фосфора, мышьяка, бора. На этом месте в самый раз записать формулу кислоты в общем виде и устроить могучий перебор по периодической таблице. Конечно, мы этого делать не будем, но зато упомянем олимпиадную смекалку. Этот необъяснимый феномен должен намекнуть, что если "гидратная" вода полностью содержится в кислоте, то в случае одноосновной кислоты она является моногидратом, а в случае двухосновной - дигидратом ... Да, именно щавелевая.

Осталось определить формулу хлорида. Его молярная масса в случае одновалентного катиона составляет 70 г/моль, а в случае двухвалентного - 140 г/моль. Легко убедиться, что металлов с такой молярной массой хлоридов нету. Да и название у него уж через чур длинное. Здесь придётся помучиться и поперебирать. Зато приятно получить ответ: катион - гидроксиламмоний. Конечно, Вы скажете, что стехиометрическое количество хлорида гидроксиламмония - это 139. а не 140 г. Представьте себя на месте химика, загружающего в реактор 1,5 т хлорида гидроксиламмония - количество, необходимое по уравнению реакции. Изменится ли что-нибудь, если Вы насыплете на 10 кг больше?

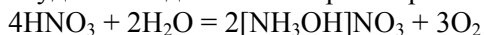


2. Помимо выпадения оксалата гидроксиламмония в данной системе возможно выпадение осадка оксала натрия, который также весьма умеренно растворим в воде (3,41 г на 100 г воды). Быстрое добавление щелочного раствора позволяет избежать кристаллизации оксалата натрия (повышение температуры раствора за счет теплового эффекта реакции нейтрализации позволяет избежать значительного пересыщения для процесса кристаллизации оксалата гидроксиламмония).

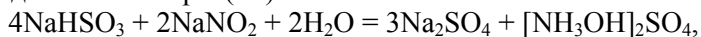
3. Один из вариантов термического разложения:



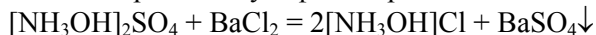
4. Промышленный способ получения гидроксилamina (электролиз водного раствора азотной кислоты) неудобен выделением из раствора нитрата гидроксиламмония:



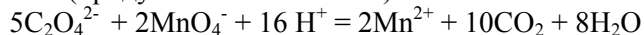
В лабораторных условиях более удобный путь - восстановление нитрит-ионов в кислой среде соединениями серы (IV):



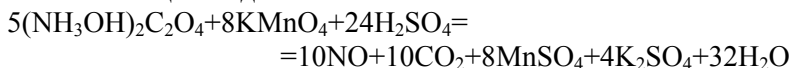
а затем перевести сульфат гидроксиламмония в хлорид:



5. В реакции с перманганат-ионами участвуют и оксалат-ионы (образуя CO_2) и гидроксиламмонийные ионы (продукт окисления - NO):



или в общем виде:



Задача 11. (Автор Ю.А.Устынюк)

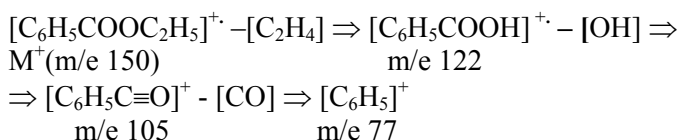
В спектре ЯМР- ^1H вещества С присутствуют 4 группы сигналов с соотношением интегральных интенсивностей 3:2:3:2. Сигналы в сильном поле - триплет при 1,35 м.д. с соотношением интенсивностей в нем 1:2:1 и 1:3:3:1 квадруплет при 4,35 м.д. однозначно указывают на присутствие в соединении С этильной группы, связанной с электроотрицательным атомом Х. Два мультиплета в слабом поле с центрами около 7,48 м.д. и 8,00 м.д., несомненно, принадлежат протонам ароматического ядра. На основании соотношения интенсивностей (3:2) можно предположить, что в молекуле имеется монозамещенное бензольное ядро. При этом с ним связан электроноакцепторный заместитель, который смещает резонансные сигналы двух орто-протонов в слабое поле по отношению к незамещенному бензолу (химический сдвиг бензола - 7,27 м.д.).

Наличие в УФ-спектре трех интенсивных полос поглощения при 229 нм, 272 нм и 280 нм однозначно подтверждает, что вещество С- соединение бензольного ряда.

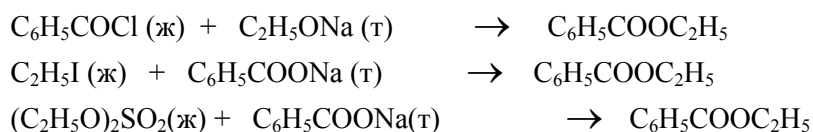
В ИК-спектре С сразу же бросается в глаза очень интенсивная полоса поглощения при 1680 см^{-1} , что свидетельствует о присутствии карбонильной группы $\text{C}=\text{O}$. Таким образом на основании рассмотренных выше данных заключаем, что в соединении С имеются структурные фрагменты C_6H_5 , CO и $\text{C}_2\text{H}_5\text{X}$, где Х – электроноакцепторный элемент.

Окончательный вывод о строении С можем сделать на основании рассмотрения данных масс-спектра. Молекулярная масса вещества равна 150. Оно не содержит хлора, брома, иода и серы. На основании уже известных структурных фрагментов получаем брутто-формулу $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$, которой соответствуют структуры этилбензоата $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ и фенилпропионата $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCOC}_2\text{H}_5$. Выбор между ними делается очень легко в пользу первой структуры на основании следующих соображений. Из данных ЯМР следует, что с бензольным кольцом связан электроноакцепторный заместитель, который смещает резонансные сигналы орто-протонов на 0,43 м.д. по отношению к незамещенному бензолу. Это не может быть группа OCOC_2H_5 , поскольку она является донором. Атом Х несомненно является кислородом. Именно для этокси-группы характерны химические сдвиги CH_2 в области 4,2 – 4,5 м.д.. Сигнал группы CH_2 в эфире пропионовой кислоты должен быть расположен в значительно более сильном поле (при 2,7 – 2,8 м.д.).

Фрагментация молекулярного иона С не оставляет сомнений в том, что вещество является этилбензоатом. Она протекает путем потери фрагмента C_2H_4 (м/е 122), затем OH (м/е 105). При этом образуется очень устойчивый ацилиевый ион $[\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{O}]^+$, который и имеет 100%-ную интенсивность в масс-спектре. Этот ион, в свою очередь, распадается с потерей CO :



Этилбензоат можно получить несколькими способами из двух веществ, одно из которых – прозрачная жидкость, а другое – твердое белое вещество:



Реакции бензоилхлорида с этилатом натрия и бензоата натрия с этилиодидом или диэтилсульфатом исключаются, поскольку бензоилхлорид и диэтилсульфат разлагаются под действием воды, а этилиодид не смешивается с водой. Масс-спектр белого твердого вещества А не оставляет сомнений в том, что это бензойная кислота. Этот масс-спектр очень похож на масс-спектр С. Фрагментация молекулярного иона м/е 122 следует схеме, приведенной выше. Таким образом мы имеем дело с классической реакцией этерификации бензойной кислоты этиловым спиртом в присутствии сильной минеральной кислоты как катализатора.

Механизм реакции представлен схемой:

