

Задача 11-1 (автор В.А.Реутов)

1. Очевидно, что **A** и **B** – оксиды **X** в различных степенях окисления. Оксид **A** устойчив к окислению воздухом, однако элемент **X** в этом соединении имеет не высшую возможную степень окисления, так как вступает в реакцию окисления с пероксидом натрия. При таких реакциях (реакциях окислительного щелочного плавления) обычно образуются соли кислот, содержащих кислотообразующий элемент в высшей степени окисления. Цвета соединений **A**, **B** и **C** позволяют предположить, что **X** – Cr – хром.

Тогда, **A** – Cr_2O_3 – оксид хрома(III), **B** – CrO – оксид хрома(II), **C** – Na_2CrO_4 – хромат натрия.

При действии концентрированной серной кислоты на хромат натрия может быть выделен оксид хрома(VI). Тогда, **D** – CrO_3 – оксид хрома(VI), **E** – CrO_2Cl_2 – оксохлорид хрома(VI) или хлористый хромил (хромилхлорид), **H** – хромовая кислота H_2CrO_4 .

F – это оксид хрома в степени окисления, промежуточной между +6 и +3 (в условии приведена реакция диспропорционирования **F** до **A** и **D**). При температуре 360-540°C разложение CrO_3 идет до оксида хрома(IV) (относительно правильным ответом может считаться получение и других оксидов хрома, например, Cr_5O_{12} , Cr_2O_5 , Cr_3O_8 , образующихся в близких температурных интервалах).

Итак, **F** – CrO_2 – оксид хрома(IV).

Действие перекиси водорода на соединения хрома(VI) Na_2CrO_4 (**C**) (в кислой среде) или CrO_3 (**D**) приводит к образованию пероксида хрома **Y**, который может быть выделен в виде аддукта с пиридином $\text{CrO}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ (**G**).

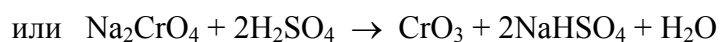
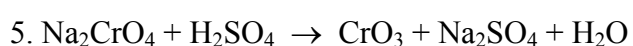
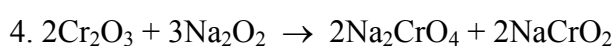
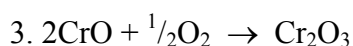
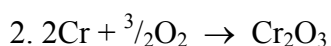
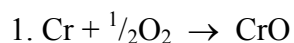
Содержание углерода и азота в этом аддукте соответственно равны:

$$\omega(\text{C}) = 5 \cdot 12 \cdot n / (132 + 79 \cdot n), \quad \omega(\text{N}) = 14 \cdot n / (132 + 79 \cdot n).$$

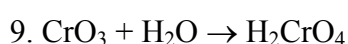
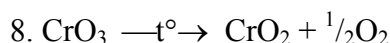
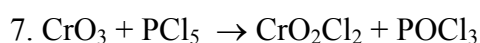
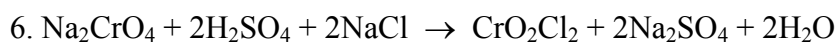
Учитывая, что $\omega(\text{C}) - \omega(\text{N}) = 0.218$, получаем: $60 \cdot n - 14 \cdot n = 0.218 \cdot (132 + 79 \cdot n)$.

Решение этого равенства приводит к $n = 1$. Следовательно, **G** – $\text{CrO}_5 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$.

Уравнения описанных реакций:



Вода в обоих случаях сразу поглощается серной кислотой.



2. Оксиды хрома парамагнитны. CrO_2 устойчив на воздухе, его применяют в качестве рабочего вещества магнитных записей.

Как гидрат оксида хрома(IV) можно рассматривать аморфное вещество, выпадающее в осадок из растворов, содержащих Cr(III) и Cr(VI) , при $\text{pH} = 3\div 4$. Это вещество имеет формулу $[\text{Cr(OH)}_2]_2\text{CrO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ и применяется в качестве полупродукта при получении некоторых соединений хрома.

В кислой среде Cr(IV) – окислитель, поэтому:



Задача 11-2 (автор С. А. Круподер)

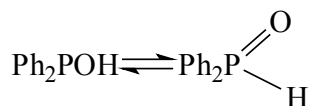
1,2. 12 мл 2М раствора КОН содержит 0.024 моль КОН. Тогда 1.896 г кислоты D соответствуют ее 0.024 моль (одноосновная), 0.012 моль (двухосновная) или 0.008 моль (трехосновная), что отвечает молярным массам 79, 158 и 237 соответственно.

Четыре элемента в молекуле D - очевидно, C, H, O и X: резонно предположить, что молекула D должна содержать хотя бы одну фенильную группу из исходного реактива Гриньяра и одну или несколько OH-групп, обуславливающих кислотность. $M_{\text{фенил}}=77$, тогда $M_D=79$ отпадает сразу. $M_D=237$ тоже нереальна: тогда при атоме элемента X должны быть фенильная группа и три OH-группы – невозможная комбинация.

Тогда имеем $M_D=158$, причем в молекуле одна фенильная ($M=77$) и две OH-группы ($M=17 \cdot 2=34$).

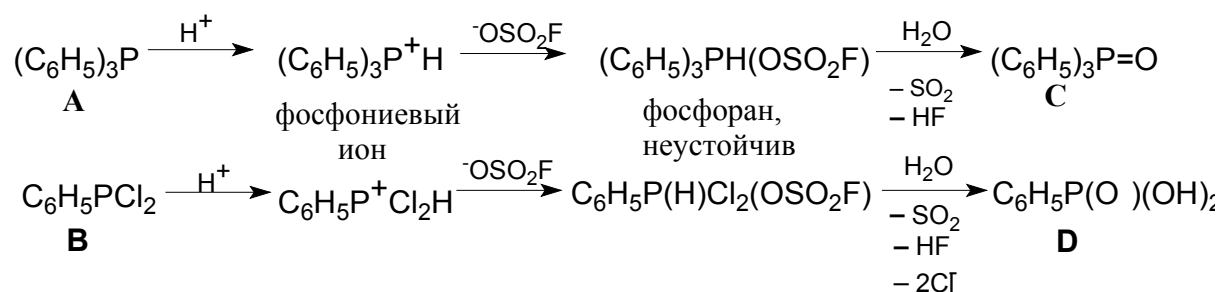
Остаток составляет $158-77-34=47$. Кроме того, мы знаем, что элемент X может быть трехвалентным и должен быть p-элементом: солеобразные хлориды d- и f-элементов в реакцию Гриньяра не вступают. В этом случае единственная реальная комбинация на 47 – P=O – фрагмент! (B, Al, N, как легко убедиться, не проходят). Отсюда элемент X – **фосфор**, а вещество D – **фенилфосфоновая кислота**

$C_6H_5P(O)(OH)_2$. Очевидно, что **вещество С**, получающееся по аналогичной цепочке превращений из того же исходного соединения PCl_3 , но нерастворимое в воде и щелочах, OH-групп не содержит – им может быть только **трифенилфосфин** **$(C_6H_5)_3P$** . Соответственно, продуктами реакции Гриньяра между трихлоридом фосфора и фенилмагнийбромидом, могут быть или **трифенилфосфин $(C_6H_5)_3P$ (вещество А)**, или **фенилдихлорфосфин $C_6H_5PCl_2$ (вещество В)** – из них жидкостью, очевидно, является дихлорпроизводное. Таким образом, в сверхкислоте идет процесс превращения трехкоординированного атома фосфора в четырехкоординированный.



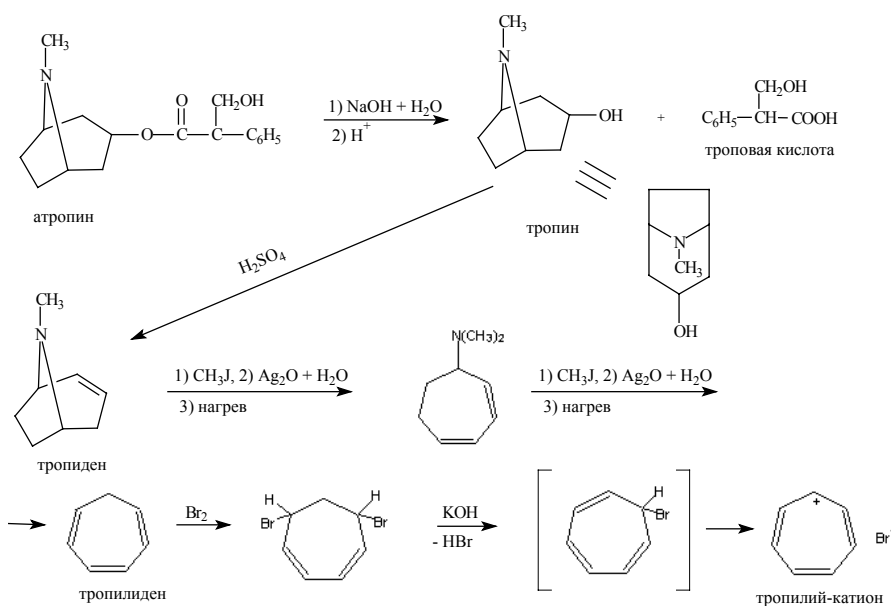
3. Трифенилфосфин – продукт т.н. «прямой» реакции Гриньяра, когда трихлорид фосфора по каплям добавляется к фенилмагнийбромиду: реактив Гриньяра все время в избытке, поэтому идет тризамещение. Фенилдихлорфосфин – продукт «обратной» реакции Гриньяра с обратным порядком смешения реагентов: магнийорганическое производное по каплям добавляется к находящемуся все время в избытке трихлориду фосфора.

4. Механизм повышения координации атома фосфора в сверхкислоте $SbF_5 - HSO_3F$ состоит из двух основных стадий. На первой протекает протонирование атома фосфора в фосфине с образованием фосфониевого иона, на второй – атака анионом фторсульфоновой кислоты по протонированному атому фосфора, приводящая к неустойчивому фосфорану – производному пентакоординированного фосфора. При гидролизе фосфоран распадается с образованием P=O – связи (и с замещением атомов хлора на гидроксильные группы в случае галогенфосфоранов):



P.S. Рассмотренный механизм был подтвержден исследователями, впервые осуществившими этот синтез (см. G.G.Furin, S.A.Krupoder e.a. Journal of Fluorine Chemistry, Vol.22, N.4, P.345-376 (1983)) на основании данных спектров ЯМР ^{31}P .

Задача 11-3 (автор В.И.Теренин)

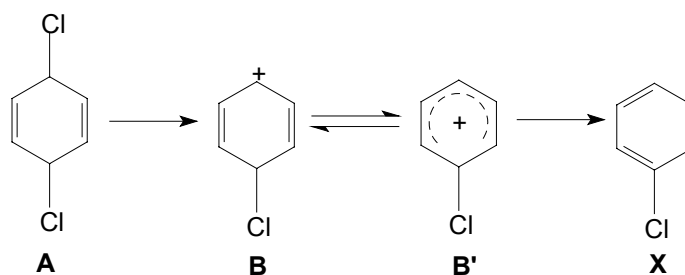


Превращение тропидена в тропилиден (циклогептатриен) представляет собой гофмановскую деструкцию мостиковой группы NCH_3 в бигетероцикле, содержащем изоциклический скелет из семи атомов углерода. Для удаления азота требуется двукратное метилирование иодистым метилом и двукратный пиролиз гидроксида четвертичного аммониевого основания под действием оксида серебра, при этом отщепляется триметиламин и остается тропилиден. Такое элиминирование называется термическим разложением четвертичных аммониевых оснований по Гофману.

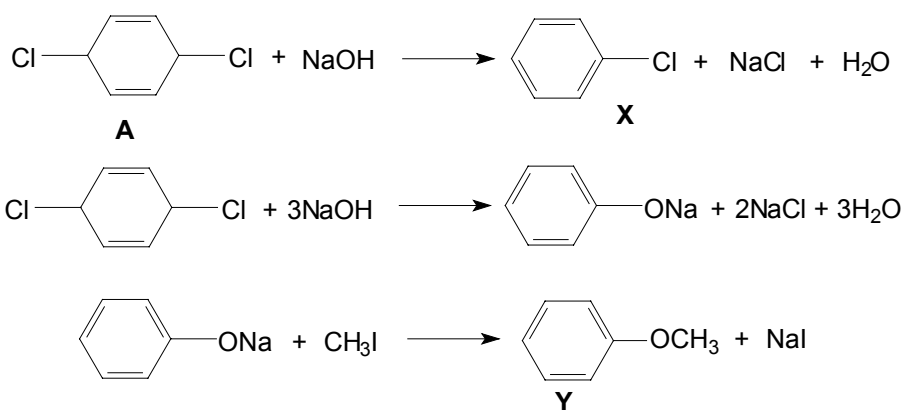
Тропилиден (циклогептатриен) присоединяет молекулу брома (1,6-присоединение). Полученный аддукт под действием щелочи отщепляет молекулу HBr . Второй атом брома уходит в виде аниона, образуя катион тропилия. Тропилий-катион является ароматическим. В нем 6 π -электронов делокализованы между семью углеродными атомами.

Задача 11-4 (авторы М.Д.Решетова, С.С.Чуранов)

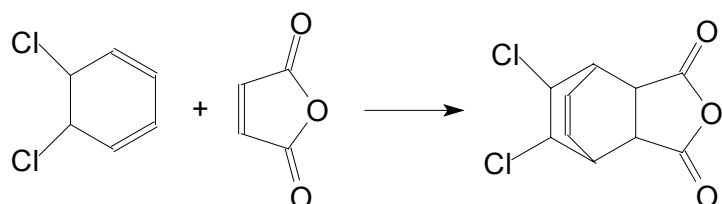
Из массовой доли хлора в соединении **A** находим минимальное значение молекулярной (эквивалентной) массы органического галогенида **A** $35.5 \cdot 100 / 47.65 = 74.5$. Формулу **A** в общем виде можно записать $C_xH_yCl_z$. При $z=1$ (**A** содержит 1 атом хлора) на долю C_xH_y приходится 39, т.е. простейшая формула **A** C_3H_3Cl , однако неопредельные хлориды, соответствующие такой формуле (три изомера), не обладают свойствами, указанными в условии задачи. При $z=2$ имеем формулу **A** $C_6H_6Cl_2$. Этой формуле удовлетворяют дихлорциклогексадиены (ряд C_nH_{2n-4}). Одной из возможных структур может быть 3,6-дихлорциклогекса-1,4-диен, который должен реагировать как с перманганатом калия, так и с бромом, поскольку является неопредельным соединением. **A** - галогенид аллильного типа и при гидролизе может образовывать катион **B**, который фактически является бензолониевым ионом **B'** (или σ -комплексом в реакциях электрофильного замещения в ароматическом ряду). Такой ион стабилизируется выбросом протона у C_6 с образованием хлорбензола (соединения **X**), который тяжелее воды (нижний слой) и устойчив к действию окислителей (перманганата и брома). Его состав подтверждается масс-спектром: образование молекулярных ионов $C_6H_5^{35}Cl$ (M^+ 112) и $C_6H_5^{37}Cl$ (M^+ 114) (природное соотношение изотопов хлора 3:1); третий ион C_6H_5 (M^+ 77) образуется за счет выброса атома хлора.



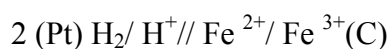
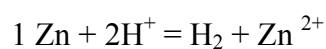
Второй путь превращения **A** - бимолекулярное нуклеофильное замещение хлора на гидрокси-группу (первая стадия превращения). Вторая стадия превращения аналогична предыдущему процессу - образование бензолониевого иона, содержащего гидрокси-группу. Конечный продукт этого направления - фенолят-ион, который легко реагирует с перманганатом и бромом (окисление ароматической структуры), а при действии метилиодида превращается в анизол **Y**. Последний устойчив к окислению (к раствору перманганата), но бромится в орто- и пара-положения.



Таким образом, структура 3,6-дихлорциклогекса-1,4-диена отвечает условию задачи. Вторым соединением, также отвечающим всем условиям задачи, является 5,6-дихлорциклогекса-1,3-диен. Выбор между обоими соединениями может быть сделан на основании анализа их способности вступать в реакцию диенового синтеза с диенофилом - малеиновым ангидридом. В эту реакцию могут вступать только сопряженные диены. Поэтому с малеиновым ангидридом может реагировать только 5,6-дихлорциклогекса-1,3-диен, а 3,6-дихлорциклогекса-1,4-диен в эту реакцию не вступает. Таким образом, соединение А может иметь структуру как 5,6-дихлорциклогекса-1,3-диена, так и 3,6-дихлорциклогекса-1,4-диена (условию задачи отвечают обе структуры).

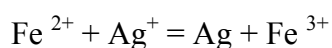
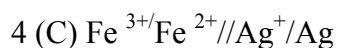
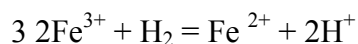


Циклогексадиены с атомами хлора при двойной связи (галогениды винильного типа) не смогут образовывать фенол и хлорбензол, а диен, содержащий одновременно атомы хлора аллильного и винильного типа, а также гемдигалогенид не смогут образовывать одновременно и фенол, и хлорбензол.

Задача 11-5 (автор О.К.Лебедева)

Pt – анод С – катод

Примечание: в СИ принято записывать водородный электрод всегда справа, независимо от того, является ли он катодом или анодом.



$$\varepsilon = 0,8 - 0,77 = 0,03\text{В}$$

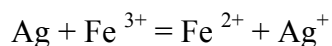
5. Чтобы $\varepsilon = 0,0\text{В}$, нужно, чтобы потенциал серебра стал равен 0,77В.

По уравнению Нернста

$$0,77 = 0,8 + 0,059 \lg C_{\text{Ag}^+}$$

$$\lg C_{\text{Ag}^+} = -0,03 / 0,059 = -0,5$$

$$C_{\text{Ag}^+} = 0,31 \text{ (моль/л)}$$



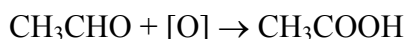
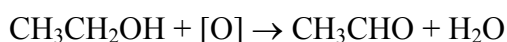
7. До тех пор, пока в растворе присутствуют только аквакомплексы ионы цинка, рН не влияет, но при более высоких значениях рН, когда образуются гидроксид и гидроксокомплексы цинка из-за уменьшения концентрации аквакомплексов ионов, потенциал будет возрастать.

8. ДМСО $\approx$ ДМФА $\approx$ вода $>$ ацетонитрил

Вследствие уменьшения полярности растворителя, сольватирующая способность дихлорметана будет меньше, чем у перечисленных растворителей, и учитывая общую тенденцию потенциал будет иметь большее значение, чем у ацетонитрила

Задача 11-6 (автор В.В.Еремин)

1. Этанол окисляется до ацетальдегида, а затем до уксусной кислоты:



2. Константа скорости реакции первого порядка связана с периодом полураспада соотношением:

$$k_1 = \ln 2 / t_{1/2} = \ln 2 / 5 = 0,14 \text{ мин}^{-1} = 8,3 \text{ ч}^{-1}$$

3. Этанол в крови появляется из желудка и расходуется в печени:

$$\frac{d[\text{B}]}{dt} = k_1[\text{A}] - k_2$$

4. Если $[\text{B}] = 0$, то

$$k_2 = \frac{[\text{A}]_0 \cdot (1 - e^{-k_1 t})}{t} \approx \frac{[\text{A}]_0}{t} = \frac{3,8}{20} = 0,19 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$$

Соотношение констант k_1 и k_2 показывает, что этанол гораздо быстрее всасывается в кровь, чем окисляется в печени.

5. Максимум $[\text{B}]$ находится из условия $d[\text{B}] / dt = 0$. Из кинетического уравнения (п. 2) следует, что это условие эквивалентно следующему:

$$0 = k_1[\text{A}] - k_2$$

Концентрация $[\text{A}]$ определяется кинетикой первого порядка:

$$[\text{A}] = [\text{A}]_0 \cdot e^{-k_1 t},$$

откуда

$$t_{\max} = \frac{1}{k_1} \ln \left(\frac{k_1 [\text{A}]_0}{k_2} \right) = \frac{1}{8,3} \ln \left(\frac{8,3 \cdot 3,8}{0,19} \right) = 0,62 \text{ ч} = 37 \text{ мин}$$

Максимальная концентрация этанола в крови:

$$[\text{B}]_{\max} = 3,8 \cdot (1 - e^{-8,3 \cdot 0,62}) - 0,19 \cdot 0,62 = 3,7 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}.$$

6. Время достижения предельно допустимой концентрации находится из уравнения:

$$1,0 = 3,8 \cdot (1 - e^{-8,3t}) - 0,19t \approx 3,8 - 0,19t,$$

$$t = 2,8 / 0,19 = 15 \text{ ч}.$$

Ответы.

$$2. k_1 = 0,14 \text{ мин}^{-1} = 8,3 \text{ ч}^{-1}$$

$$4. k_2 = 0,19 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$$

5. $t_{\max} = 37 \text{ мин}; [\text{B}]_{\max} = 3,7 \text{ г}\cdot\text{л}^{-1}.$

6. $t = 15 \text{ ч}.$