

Методические материалы для проведения заключительного этапа
(задания второго теоретического тура)

Архангельская О.В., Бачева А.В., Беззубов С.И., Долженко В.Д.,
Ерёмин В.В., Зима А.М., Карнаухов Т. М., Качмаржик А.Д.,
Кузнецов Д.В., Курамшин Б. К., Сальников О.Г., Седов И.А.,
Серяков С.А., Швед А.М.

Под редакцией председателя Методической комиссии Всероссийской
химической олимпиады школьников,
академика РАН, профессора,
президента Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова
В. В. Лунина

© Центральная методическая комиссия

Всероссийской олимпиады школьников по химии, 2019 г.

Оглавление

Дорогие участники!	4
Неорганическая химия	5
Задача 1 (для 9 класса).....	5
Задача 2 (для 9 класса).....	6
Задача 3 (для 9 и 10 классов)	7
Задача 4 (для 9 и 10 классов)	9
Задача 5 (для 9, 10 и 11 классов)	12
Задача 6 (для 9, 10 и 11 классов)	13
Органическая химия	16
Задача 1	16
Задача 2	18
Задача 3	20
Задача 4	21
Химия и Жизнь	23
Задача 1	23
Задача 2	25
Физическая химия	28
Задача 1	28
Задача 2	30
Задача 3	31
Задача 4	33
Задача 5	34

Дорогие участники!

Во второй теоретический тур включены четыре блока задач: «Неорганическая химия», «Органическая химия», «Химия и жизнь» и «Физическая химия». Каждая задача оценивается в 25 баллов. В Ваш актив будут зачтены четыре (4) решённые Вами задачи с максимальным результатом.

Обязательное условие:

- участники из 9 классов выбирают задачи не менее чем из двух (2) различных блоков;

- участники из 10 классов выбирают задачи не менее чем из трёх (3) различных блоков, причем из блока «Неорганическая химия» можно выбрать только задачи 3, 4, 5 и 6;

- участники из 11 классов выбирают по одной задаче из каждого блока, причем из блока «Неорганическая химия» можно выбрать только задачи 5 или 6.

Желаем удачи!

Неорганическая химия

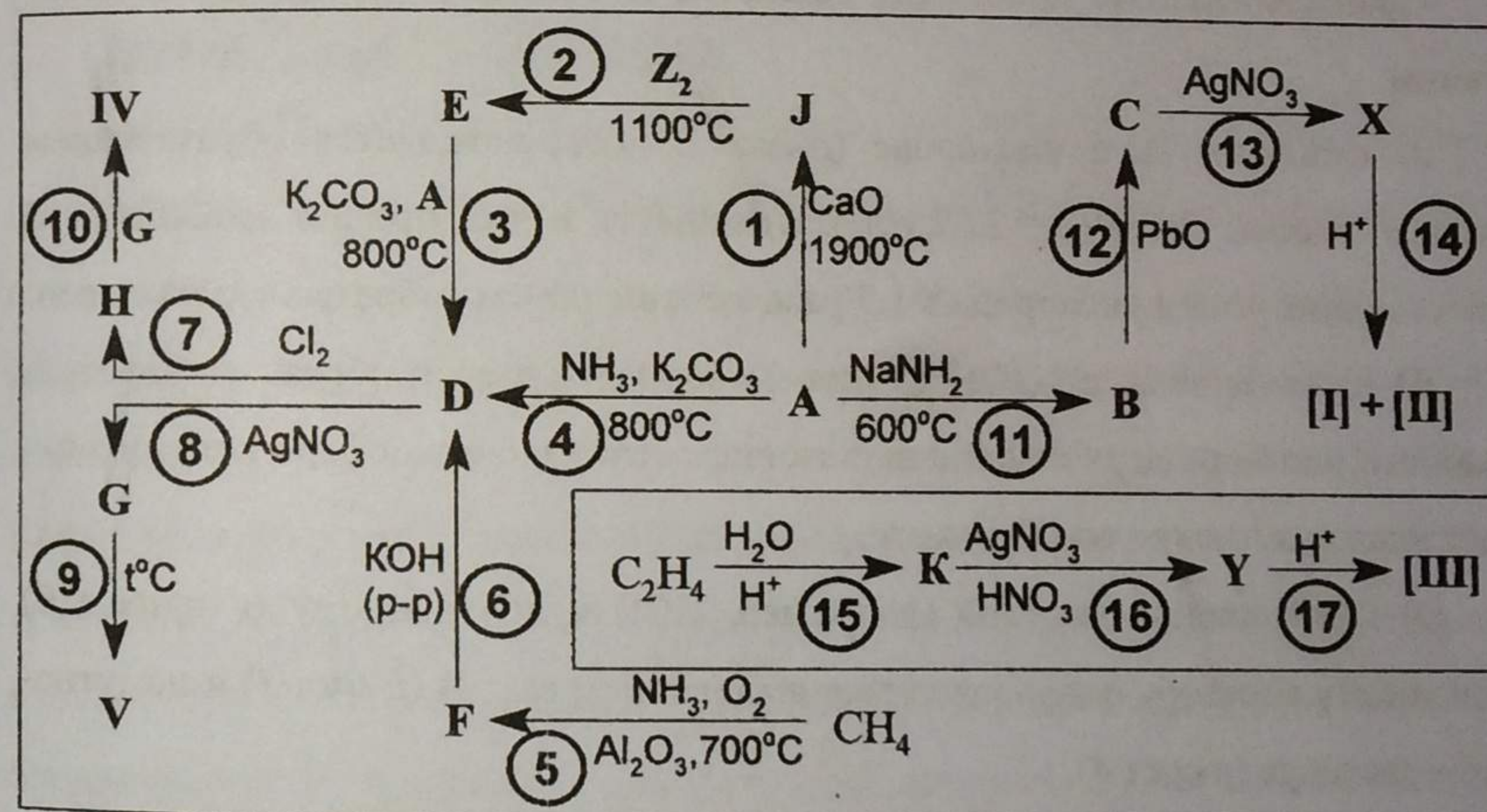
Задача 1 (для 9 класса)

Пять перстов, а все одна рука.
Пословица



Синтез неорганических солей X и Y дал первое в истории химии указание на существование ... (1824 г). Однако прошло еще много лет, пока ученые разобрались в подлинной причине открытия.

В состав X и Y входит элемент A, превращения соединений которого представлены на схеме. Все вещества, кроме J и M содержат элемент Z. Солям X и Y соответствуют очень неустойчивые кислоты I, II и III. Вещества IV и V можно объединить по тому же признаку, что X и Y.



Результаты анализа некоторых веществ приведены в таблице:

В-во	Содержание, масс. %	
	A	Z
E	15	35
H	19.5	22.8
F	44.4	51.9

1. Какие элементы зашифрованы под символами A и Z? Ответ подтвердите расчетом.

- Установите состав соединений В – К, Х и У. Напишите уравнения всех представленных на схеме реакций.
- Укажите пропущенное в условии слово. С фамилией какого русского ученого связано объяснение указанного явления?
- Установите состав соединений I – V, нарисуйте их структурные формулы, назовите эти вещества.
- Приведите еще минимум 2 примера неорганических веществ, подобных паре Х и У.

Задача 2 (для 9 класса)

«У нас много общего»

Оранжево-желтые кристаллы вещества А обладают следующими свойствами:

- сжигание А в кислороде (*р-ция 1*) сопровождается образованием *только* газовой смеси ($\rho = 2.32$ г/л, н.у.) веществ В и С, причем необходимый для сгорания объём кислорода в 1.5 раза меньше объёма образующейся смеси.
- Кипячение А с NaOH (*р-ция 2*) сопровождается образованием прозрачного раствора двух солей и выделением газа D, в атмосфере которого синее влажная лакмусовая бумажка.
- Прибавление кислоты (например, HCl) к полученному (в пункте б) щелочному раствору сопровождается выделением газа В (*р-ция 3*) и помутнением раствора (*р-ция 4*).
- Вещество А при нагревании без доступа воздуха (*р-ция 5*) образует желтый продукт Е, обладающий высокой электропроводностью.
- По результатам криоскопических измерений молярная масса А лежит в интервале 170–220 г/моль, вещество F (см. таблицу) имеет вдвое меньшее значение молярной массы.
- Обработка А различными реагентами позволяет получать вещества F–I, содержащие моноциклические ароматические фрагменты, имеющие одинаковую с А простейшую формулу.

Вещество	Условия получения из А	число π -электронов	Заряд ароматического фрагмента
F	200–250°C (кат Ag) (<i>р-ция 6</i>)	6	0
G	+ NaN ₃ (<i>р-ция 7</i>)	10	-1
H	+ SbCl ₅ (<i>р-ция 8</i>)	10	+2
I	+ SOCl ₂ + AlCl ₃ (<i>р-ция 9</i>)	14	+1

Вопросы:

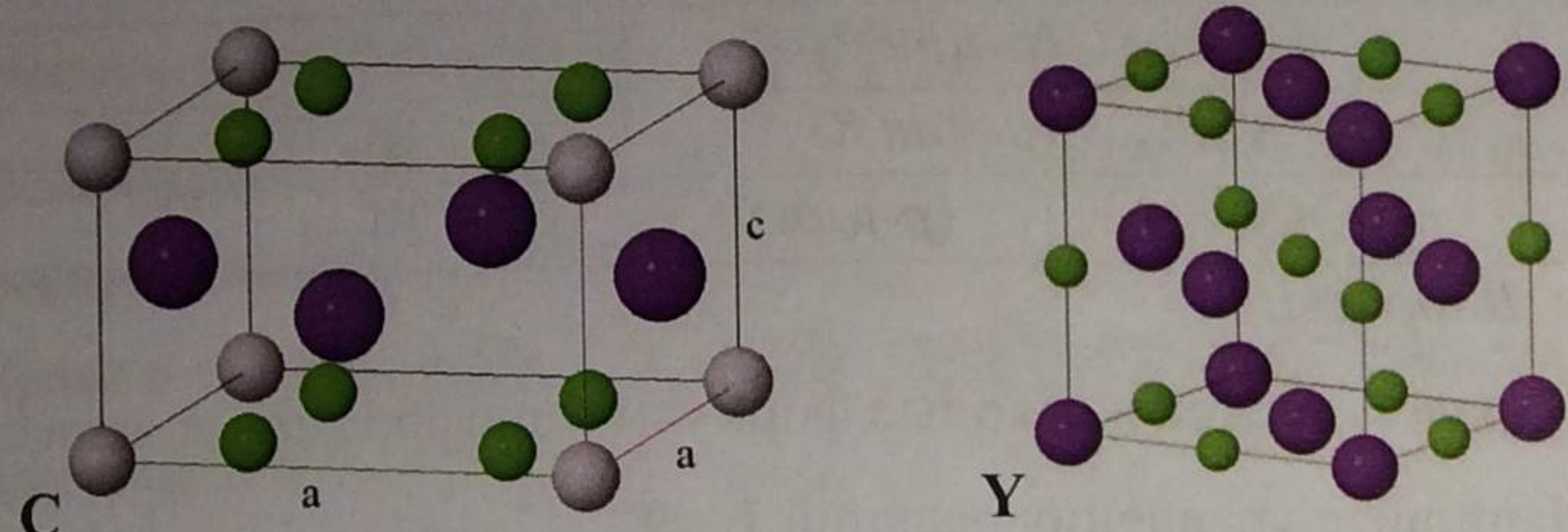
- Определите молекулярные формулы зашифрованных веществ А – I.
- Напишите уравнения реакций 1 – 9.
- Предложите способ получения А.
- Изобразите структуру вещества А.

Задача 3 (для 9 и 10 классов)

Металл Х не растворяется в разбавленных кислотах. Его растворение в царской водке приводит к веществу А, при пропускании через раствор которого диоксида серы образуется вещество В. Прибавление к последнему насыщенного раствора соли У позволяет осадить оранжево-красные кристаллы комплексной соли С, которая реагирует с водородом при нагревании, давая Х. Кроме того, раствор С в воде обесцвечивается при добавлении к нему концентрированного раствора весьма ядовитой соли Z (при комнатной температуре изоструктурна У). Охлаждение полученного раствора приводит к выпадению бледно-желтого осадка D, взаимодействие которого с недостатком хлора сопровождается изменением цвета на бронзовый и появлением металлической проводимости у твердого продукта Е. В ходе реакции 1.00 г D поглощает 8.91 мл (н.у.) хлора, давая единственный продукт Е.

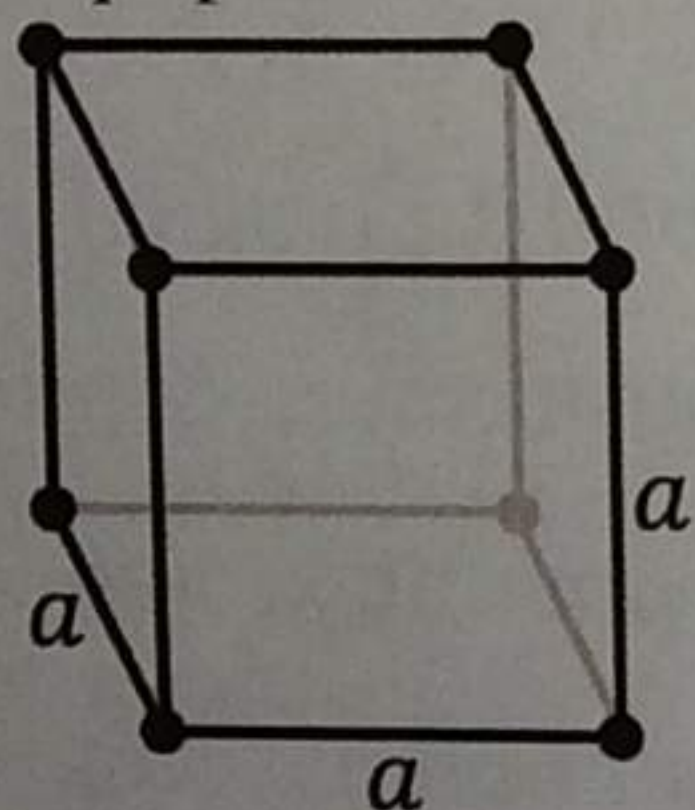
Элементарные ячейки соединений С (слева) и У (справа) показаны на рисунке. Шары одинакового цвета обозначают одинаковые атомы. В структуре С все атомы расположены либо в вершинах, либо на гранях прямоугольного параллелепипеда. Комплекс С кристаллизуется в тетрагональной синго-

нии*, параметры решетки $a = 7.024 \text{ \AA}$, $c = 4.147 \text{ \AA}$; плотность кристаллов 3.369 г/см^3 . Соль Y кристаллизуется в структурном типе галита (кубическая сингония) с параметром $a = 6.292 \text{ \AA}$; плотность кристаллов 1.987 г/см^3 .

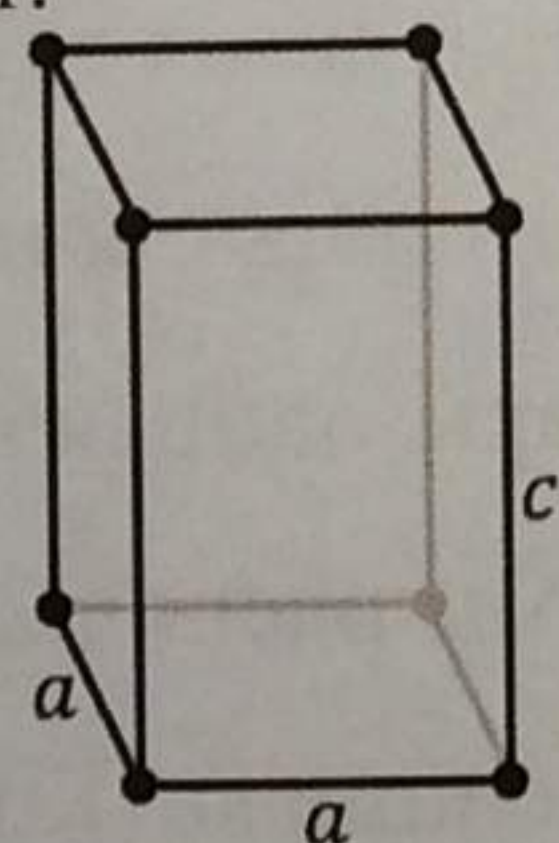


- 1) Определите все неизвестные вещества и напишите уравнения упомянутых реакций. Где это возможно, ответ подтвердите расчетом.
- 2) Определите координационные числа катионов в структурах C и Y.
- 3) Определите степень окисления металла X в соединении E. Известно, что электропроводность монокристаллов соединения E неодинакова в различных направлениях (анизотропная проводимость). Объясните этот экспериментальный факт, обосновав свой ответ на основании строения E.
- 4) Соль Z содержит тот же катион, что и Y, тогда как анион в Z несимметричный. Это проявляется в том, что при сильном охлаждении соль Z перестает быть изоструктурной соли Y, а именно симметрия ее решетки понижается. Соль Z неустойчива к гидролизу, а ее горячие водные растворы пахнут горьким миндалем. Почему соль Z оказывается изоструктурной соли Y при комнатной температуре, несмотря на наличие несимметричного аниона?

* Сингония – тип кристаллографической системы координат:



Кубическая
Куб



Тетрагональная
Прямоугольный параллелепипед

Сингония
Элементарная ячейка

Примечание: *изоструктурными* называются кристаллические вещества, принадлежащие к одному и тому же структурному типу. Например, NaCl и CaO, хотя и принадлежат к разным классам неорганических веществ, оказываются изоструктурными, так как и CaO, и NaCl кристаллизуются в кубической сингонии с близкими параметрами элементарной ячейки, и, кроме того, в структуре окиси кальция катионы и анионы расположены таким же образом, как и в хлориде натрия.

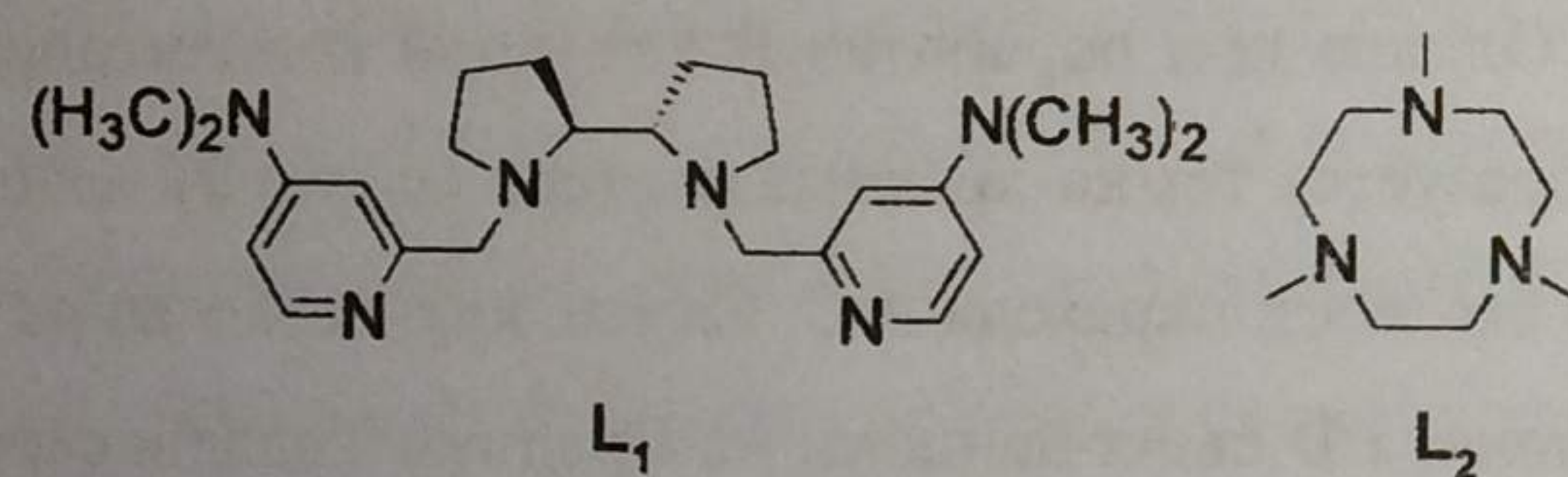
Задача 4 (для 9 и 10 классов)

К. Шееле и Ю. Ган впервые выделили вещество A, нагревая соединение B со смесью древесного угля и масла. A представляет собой активный металл серебристо-белого цвета, он имеет высокие температуры плавления и кипения и входит в число наиболее распространенных элементов. В природе A чаще всего встречается в виде минерала B, который применялся в производстве стекла еще во времена фараонов. B растворяется в концентрированной соляной кислоте при нагревании с образованием бледно-розового раствора вещества C и выделением желто-зеленого газа (*р-ция 1*, широко используется в лабораторной практике). При этом потеря массы раствора составила 81.55% от массы образца. Однако при обработке B холодной концентрированной соляной кислотой образуется темно-красный раствор (*р-ция 2*), который со временем постепенно светлеет, переходя в C. Самые крупные в мире залежи другого минерала родонита D были найдены на Среднем Урале в середине XVIII в. D имеет насыщенный малиновый цвет и украшает колонны одной из самых красивых станций метро «Маяковская» (Москва). В отличие от B, вещество D растворяется в кислотах с трудом. При добавлении к образцу D массой 1.000 г соляной кислоты происходит его разложение и выпадает белый осадок (*р-ция 3*) (масса остатка после прокаливания составила 0.4311 г), легко растворяющийся в щелочах с образованием «жидкого стекла» (*р-ция 4*).

Более 90% добываемой руды, содержащей A, используется в сталелитейной промышленности, чаще в виде дешевого сплава с другим широко рас-

пространенным в природе металлом X, который имеет важнейшее значение в металлургии. Если навеску сплава растворить в разбавленном растворе азотной кислоты (*р-ция 5*), и добавить к раствору твердый висмутат натрия (*р-ция 6*), то раствор приобретает красно-фиолетовую окраску, характерную для вещества E. При добавлении к другой порции исходного раствора твердого роданида аммония, раствор окрашивается в кроваво-красный цвет (*р-ция 7*).

Некоторые соли и оксиды A издавна применяются в качестве эффективных окислителей в органической химии. В последнее время внимание ученых привлекла возможность использования соединений A для создания катализаторов, моделирующих окислительные функции ферментов-оксигеназ. Одним из таких катализаторов является комплексное соединение G, которое продемонстрировало высокую селективность в окислении C=C связей алкенов. Другое комплексное соединение F не только способно катализировать окисление углеводородов (преимущественно C-H связи), но и нашло практическое применение как первый катализатор отбеливания, используемый в коммерческом моющем средстве. Ниже описаны методики синтеза катализаторов F и G.



Синтез F осуществляют в ацетонитриле путем добавления раствора лиганда L_1 к суспензии H в инертной атмосфере. H в свою очередь получают добавлением порошка металла A к раствору сильной безводной кислоты Z в ацетонитриле при нагревании в инертной атмосфере, после завершения реакции и охлаждения раствора выпадают белые кристаллы соли H (*р-ция 8*). Другая соль I, необходимая для синтеза G, может быть получена следующим способом. Растертый в порошок J высыпают при кипячении в ледяную уксусную кислоту, добавляют растертую в порошок калиевую соль E и нагрева-

ют смесь в течение некоторого времени (*р-ция 9*). Затем продукт I, представляющий собой бурые кристаллы, промывают небольшим количеством ледяной уксусной кислоты. Далее раствор лиганда L_2 в водно-этанольной смеси нагревают с I и ацетатом натрия, добавляют триэтиламин, затем $NaPF_6$, после чего выпадают красные кристаллы G.

1. Определите металлы A, X и состав соединений B – E.

Считайте, что вещество B – бинарное, а D содержит 6% примесных соединений.

Напишите уравнения реакций 1 – 7.

2. Приведите два примера применения соединений A в реакциях окисления органических веществ.

3. Установите точные составы кристаллов H, I, J и кислоты Z. Известно, что Z содержит 21.36% S и 37.98% F, а в состав H, I и J входит 13.94; 22.42; 20.49% A, соответственно. При этом I и J имеют одинаковый качественный состав, а I содержит 19.60% C.

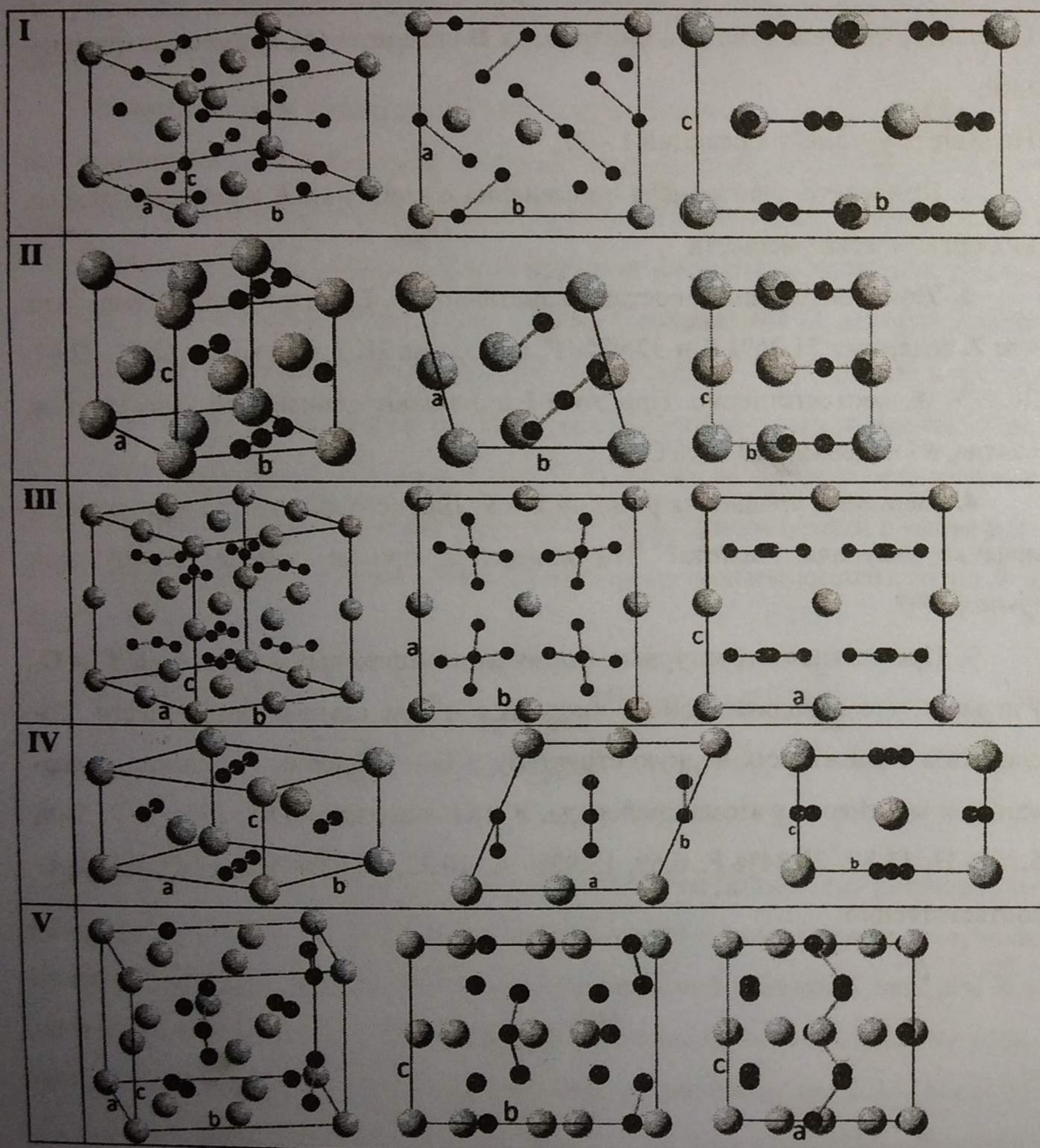
4. Напишите уравнения реакций 8 и 9. Для чего в синтезе I используется ледяная уксусная кислота? Что изменится при ее замене на 70%-ную (*р-ция 10*)?

5. Предложите структурные формулы комплексных соединений F и G, учитывая, что координационное число A в обоих случаях равно шести. Соединение F имеет мономерную структуру, а G – биядерный комплекс, содержит три мостиковых атома кислорода. F и G содержат 43.85, 27.35% C; 5.89, 5.36% H; 13.87, 28.84% F; 6.69, 13.90% A; 10.23, 10.63% N и 11.68, 6.07% O соответственно.

Задача 5 (для 9, 10 и 11 классов)

Много граней у кристаллов, блеск, включения, прозрачность.
И волнуют ум пытливым цвет, и форм неоднозначность.
Искушённый наблюдатель разглядит их жизни тайны,
И по полочкам разложит всё, что кажется случайным.
Виктор Слётов

Даны структуры пяти бинарных соединений I – V и некоторые их свойства.



Вещества						
	белые	II	III	IV	V	
Элементы в ячейке	белые	A	E	J	M	R
	черные	D	G	L	Q	T
Параметры ячейки, Å 	a = 9.44	a = 4.83	a = 9.73	a = 6.39	a = 7.47	
	b = 10.60	b = 4.99	b = 9.73	b = 5.48	b = 9.91	
	c = 6.42	c = 4.70	c = 8.76	c = 3.63	c = 7.31	
	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 104.3^\circ$	$\gamma = 90^\circ$	$\gamma = 112.5^\circ$	$\gamma = 90^\circ$	
Плотность, г/см ³	6.1	2.6	2.9	1.8	2.1	

- 1) Определите стехиометрию этих соединений, число формульных единиц в ячейке, состав анионов (черные шары), ответ обоснуйте.
- 2) Определите элементы A, D, E, G, J, L, M, Q, R, T, ответ обоснуйте. Обратите внимание, что плотности даны с низкой точностью.

Задача 6 (для 9, 10 и 11 классов)

Газообразные при н.у. бинарные вещества X, Y, W содержат элемент Z в своем составе. Массовая доля более тяжелого элемента в X, Y и W составляет 82.35%, 78.28% и 91.18%, соответственно. X, Y и W имеют схожие эмпирические формулы, но совершенно разные свойства, что приводит к тому, что на стыке химии X, Y и W существует много интересных соединений.

W и X не взаимодействуют при обычных условиях, но при реакции X с веществом С получается соль В, содержащая тот же катион, что и соль X₁, получающаяся при реакции X с соляной кислотой. Соль В формально является аддуктом X, W и Y в соотношении 1:1:1. W и Y взаимодействуют с образованием соединения С, содержащего донорно-акцепторную связь.

При хлорировании Y образуется газ Y₁, содержащий такое же количество атомов, как и W. Реакция Y с гидридом натрия даёт соль Y₂, содержащую тот же анион, что и соль А. При этом из 131 мл Y (при 320 К и 745 мм рт. ст.) получается 370 мг соли Y₂. Эту соль можно использовать для получения твердого белого вещества D, которое формально является аддуктом X и Y, по реакции с X₁ в эфире. Из 1.31 г Y₂ и эквимолярного количества X₁ в этой реакции получается хлорид натрия, газ легче X массой 0.069 г и D. При нагревании D

теряет около 20 % массы с образованием бинарного вещества F.

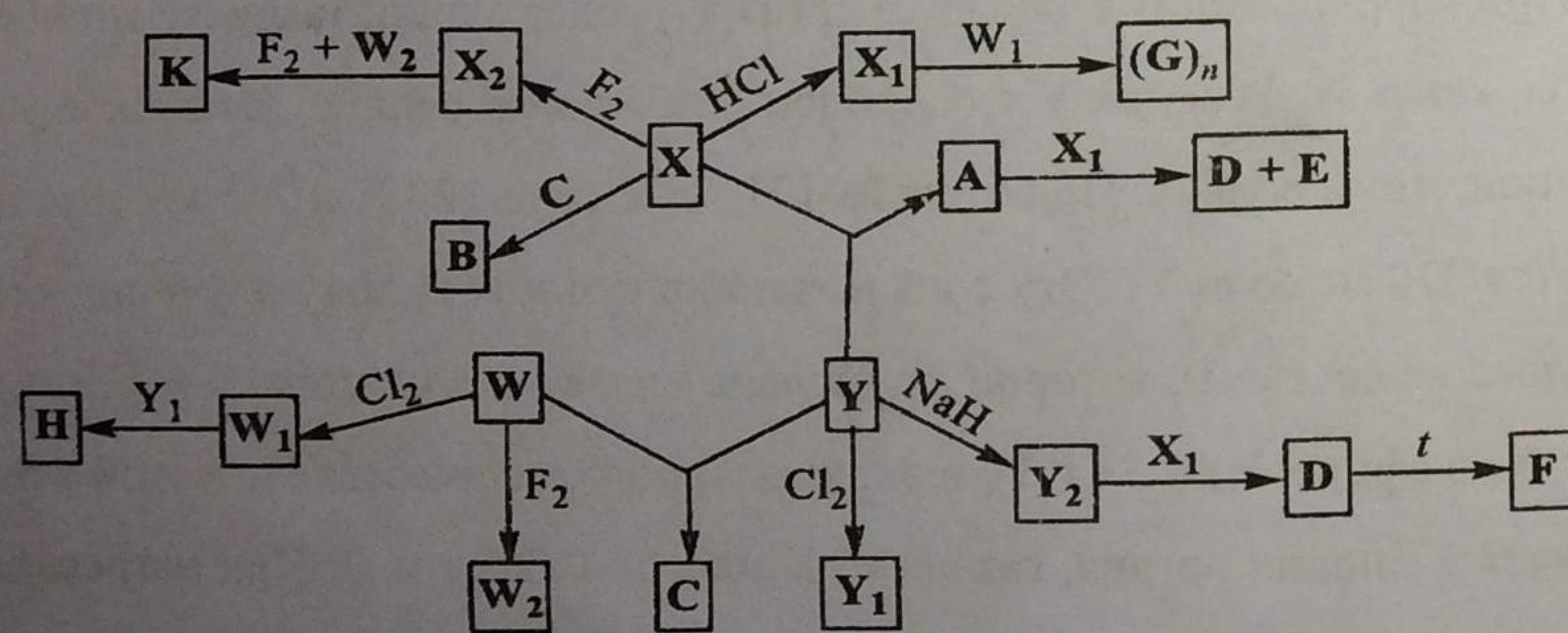
При реакции X и Y получается ионное соединение A, содержащее однозарядный катион сложного состава, строение которого аналогично аниону соли B. A реагирует с X₁ в эфире аналогично Y₂ с образованием D и соли E, представляющей собой хлорид катиона, содержащегося в A. Массовые доли водорода и хлора в E равны 9.72% и 43.13%, соответственно.

Вещество W легко окисляется различными веществами. Так, при хлорировании и фторировании W образуются высший фторид W₂ и высший хлорид W₁ одного и того же элемента, массовая доля которого во фториде больше его доли в хлориде в 1.652 раз. W₁ присоединяет Y₁ с образованием соли H, катион и анион которой имеют одинаковую форму.

W₁ реагирует и с солью X₁ в тетрахлорэтано с образованием трехэлементных олигомеров (G)_n, причем изменяя температуру проведения реакции (120 – 150 °C) и состав растворителя, можно получить преимущественно циклический тример (G)₃ или тетрамер (G)₄. При нагревании тримера до 200 – 300 °C происходит полимеризация с образованием (G)_n, молярная масса мономерного звена которого составляет 115.9 г/моль.

Необычная соль может быть получена из продукта фторирования X на медном катализаторе, газа X₂, содержащего столько же атомов, сколько и W. При фторировании смеси X₂ и W₂ в соотношении 1:1 получается соль K, содержащая 80.85% фтора. Катион соли K имеет 6 плоскостей симметрии, а анион – 9 плоскостей симметрии и центр симметрии.

Все описанные превращения приведены также на схеме.



1. Определите состав соединений X, Y, W, X₁, X₂, Y₁, Y₂, W₁, W₂, A – H. Для соединения G укажите формулу мономера. Дополнительно известно, что плотность X₂ по воздуху больше двух.

2. Нарисуйте структурные формулы (G)₃, катиона соли A, полимера (G)_n. У полимера укажите также концевые группы.

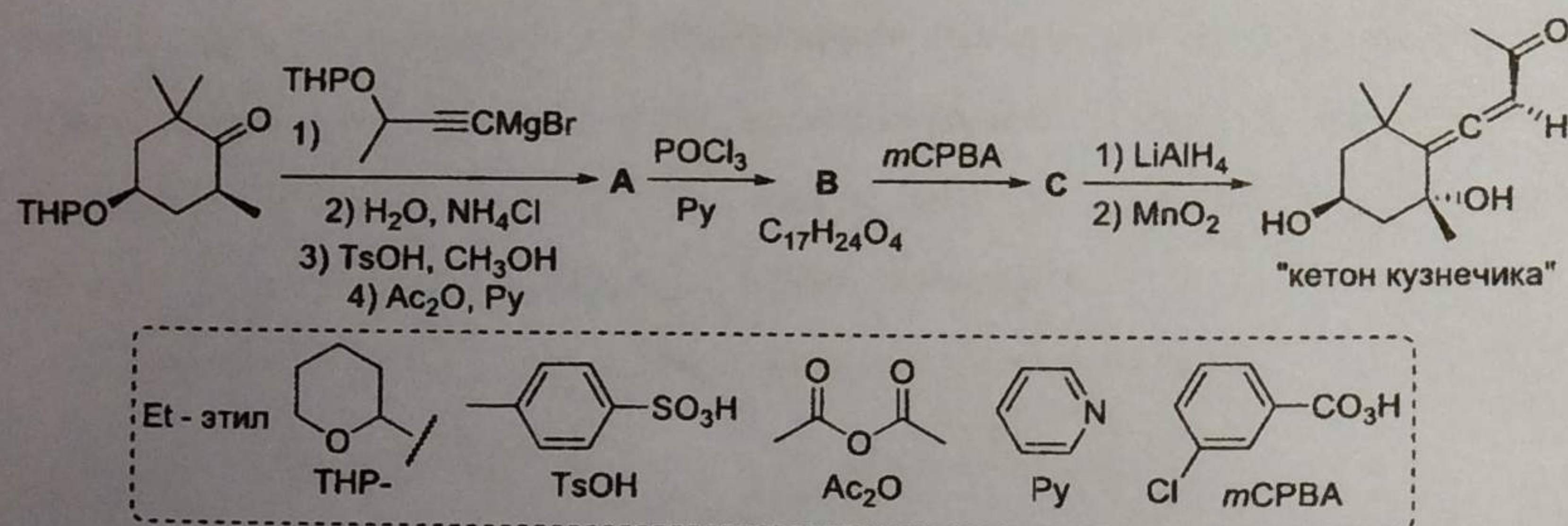
3. Сравните полярность молекул X, Y, W. В ответе приведите их последовательность по возрастанию полярности. Ответ обоснуйте.

Органическая химия

Задача 1

Довольно долгое время считалось, что аллены (другое название – кумулированные диены) должны быть крайне нестабильными соединениями. Например, первый синтез кумулированного диена Бёртоном и фон Пехманом в 1887 году изначально был попыткой доказать невозможность существования этого класса соединений. Однако позднее выяснилось, что аллены являются вполне стабильными, и, более того, алленовые фрагменты присутствуют в примерно 150 природных соединениях. Почти все эти соединения являются хиральными, а многие также проявляют биологическую активность, благодаря чему представляют интерес в качестве объектов полного синтеза.

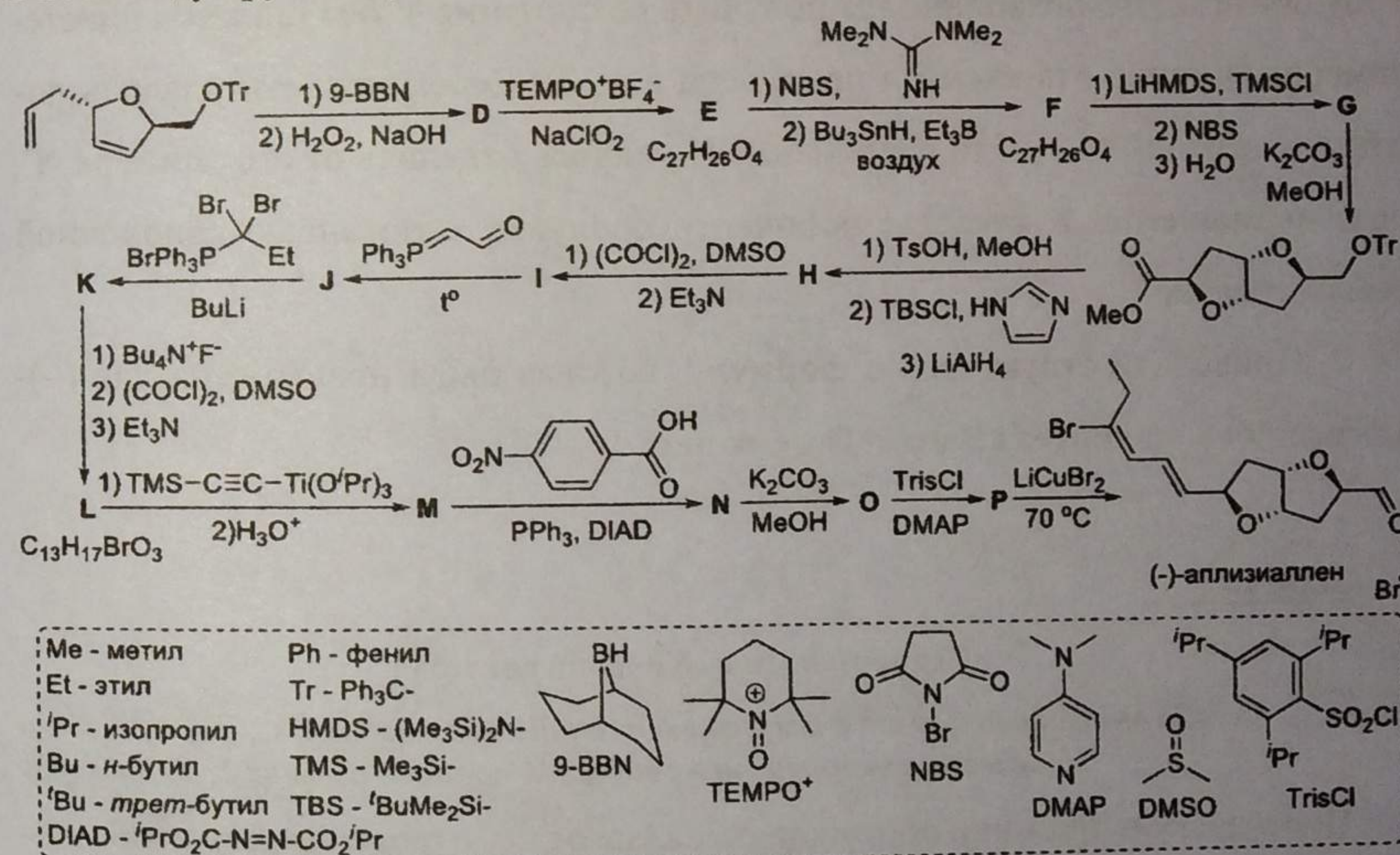
Одним из наиболее известных природных алленов является так называемый «кетон кузнечика» (англ. *Grasshopper ketone*), который был выделен в 1968 году из защитного секрета кузнечика *Romalea microptera*, обитающего на юге США. Структурный фрагмент «кетона кузнечика» содержится и в других природных алленах, таких как фукоксантин, перидинин, неоксантин и др. Первый энантиоселективный синтез «кетона кузнечика» был проведён японским учёным Кенджи Мори в 1973 году по приведённой ниже схеме.



1. Приведите структурные формулы соединений А – С. Учтите, что в ИК-спектре вещества А присутствует полоса при 3500 см^{-1} . Вещество В даёт в спектре ЯМР ^1H только два сигнала с химическими сдвигами больше 3 м.д., а в ИК-спектре – полосу при 2200 см^{-1} . На стадии получения вещества С обра-

зуются два диастереомерных продукта, из которых только один используется для получения «кетона кузнечика».

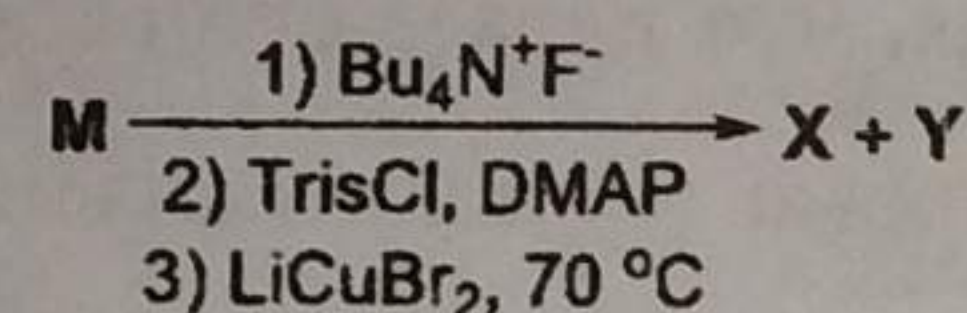
Другим примером природного аллена является (–)-аплизииаллен, выделенный в 1985 году из красной водоросли *Laurencia okamurai Yamada*, а позднее – из моллюска *Aplysia kurodai*. Данное вещество кроме кумулированных двойных связей обладает также структурным фрагментом *цис*-2,6-диоксабицикло[3.3.0]октана, что делает его весьма нетривиальным объектом для полного синтеза. Впервые (–)-аплизииаллен был синтезирован Ваном и Пагенкопфом в 2007 году, которые также уточнили его структуру. Ниже приведена схема синтеза (–)-аплизииаллена из промежуточного продукта Н по Вану и Пагенкопфу, а также альтернативная схема получения Н, предложенная в 2016 году группой учёных из Технологического института Осаки.



2. Приведите структурные формулы соединений D – P. Учтите, что все зашифрованные на схеме соединения, кроме D и E, содержат в своей структуре два неароматических цикла, а в спектре ЯМР ^1H вещества F отсутствуют сигналы в области от 5 до 7 м.д.

Полученное в ходе синтеза вещество М представляло собой неразделимую смесь двух эпимеров с четырёхкратным преобладанием эпимера с S-

конфигурацией образовавшегося на этой стадии хирального центра. Первоначальной целью синтеза Вана и Пагенкопфа было соединение X – энантиомер предложенной ранее структуры (–)-аплизиллена. Для этого они провели с веществом M следующую последовательность превращений, в результате которой действительно было получено соединение X наряду с минорным диастереомерным продуктом Y:



Однако после сравнения спектров ЯМР соединений X и Y со спектрами природного (–)-аплизиллена стало ясно, что на самом деле природный (–)-аплизиллен имеет структуру Y. Далее Ван и Пагенкопф модифицировали схему синтеза, что позволило им получить соединение Y без примеси диастереомеров (именно эта схема и приведена в п. 2). Селективности удалось добиться благодаря тому, что соединение N удалось отделить от его эпимера N', образывавшегося в качестве побочного продукта, с помощью колоночной хроматографии.

3. Приведите структурную формулу, которая была предложена для (–)-аплизиллена до синтеза Вана и Пагенкопфа.

Задача 2

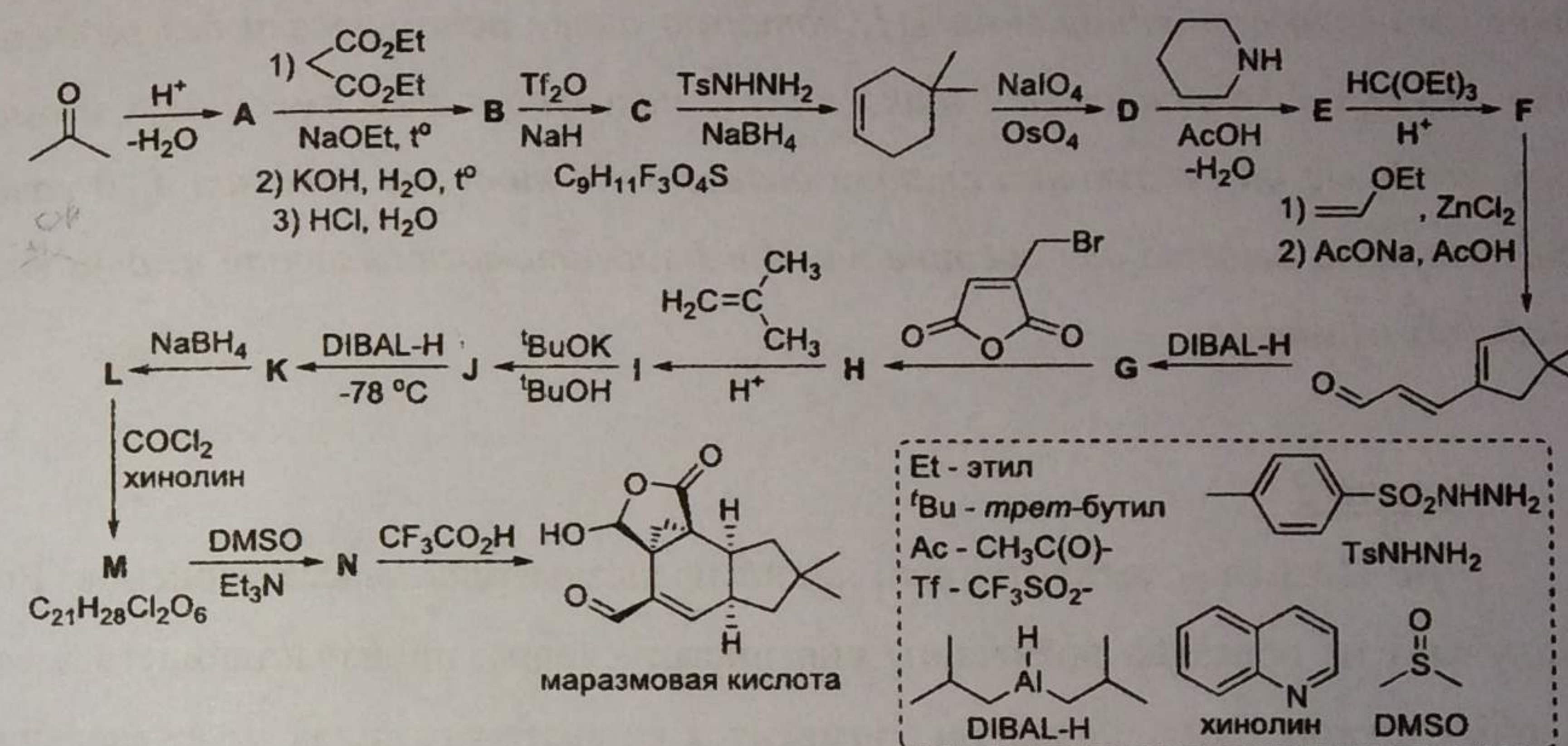
«Непревзойденный король синтеза»

«За выдающийся вклад в искусство органического синтеза» – формулировка Нобелевского комитета на вручении премии по химии Р. Б. Вудворду

Нобелевскую премию присуждают за какое-то открытие или изобретение. Однако, как минимум один раз комитет присудил премию за совокупность достижений лауреата. Роберт Бёрнс Вудворд за 30 лет провел около 20 сложных синтезов природных соединений, которые до этого представлялись неосуществимыми, а также внес осязаемый вклад в определение структур многочисленных веществ. Своей формулировкой комитет подчеркнул уникальность лауреата, а Вудворд, в свою очередь, ускоренно закончил полный синтез β-лактаманного антибиотика цефалоспорина C специально к Нобелев-

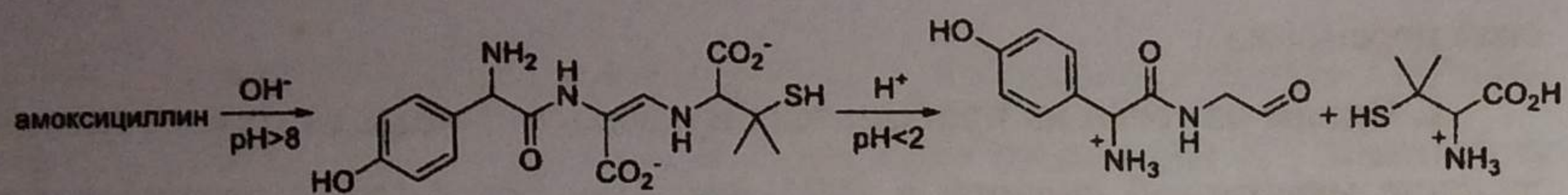
ской церемонии.

1. Одним из успешно проведенных Вудвордом полных синтезов было получение маразмовой кислоты в 1976 году. Вам предлагается расшифровать осуществленную лауреатом схему превращений и привести структуры веществ A – N. Дополнительно известно, что вещество B содержит один цикл, а L – 3 цикла.



Вудворд совместно с другим выдающимся химиком – Робертом Робинсоном на основе продуктов гидролиза пенициллина впервые предложил строение данного антибиотика, который в дальнейшем послужил исходным веществом в одном из методов синтеза цефалоспорина C, имеющего с ним родственную химическую структуру. Одним из наиболее популярных полусинтетических антибиотиков широкого спектра действия этого класса является амоксициллин, который синтезируется путем присоединения 2-амино-2-(4-гидроксифенил)ацетилхлорида к ядру 6-АПК.

2. На схеме ниже приведены продукты гидролиза амоксициллина. Как и великим химикам, Вам предлагается на основании этих данных предложить его структуру. Дополнительно известно, что 6-АПК содержит два конденсированных цикла с количеством атомов в каждом цикле, превышающим три. Считайте, что в обоих случаях гидролиза нет других органических продуктов, кроме указанных на схеме.

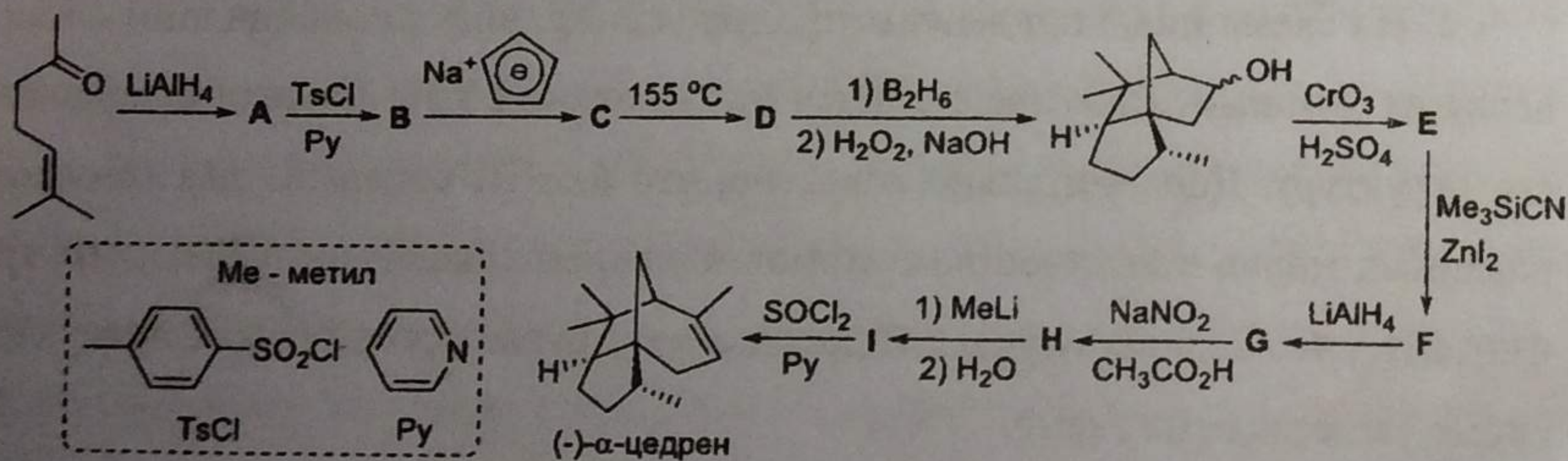


3. Как можно расшифровать аббревиатуру б-АПК, исходя из строения соединения? Предложите свой вариант.

Примечание: На стадии получения вещества *H* образовывалась смесь двух изомеров в соотношении 1:1, которую далее использовали без разделения. Из-за этого вещество *I* также было получено в виде смеси двух изомеров, которые на следующей стадии дали один и тот же продукт *J*. В качестве верного ответа для соединений *H* и *I* засчитывается любой из двух возможных изомеров.

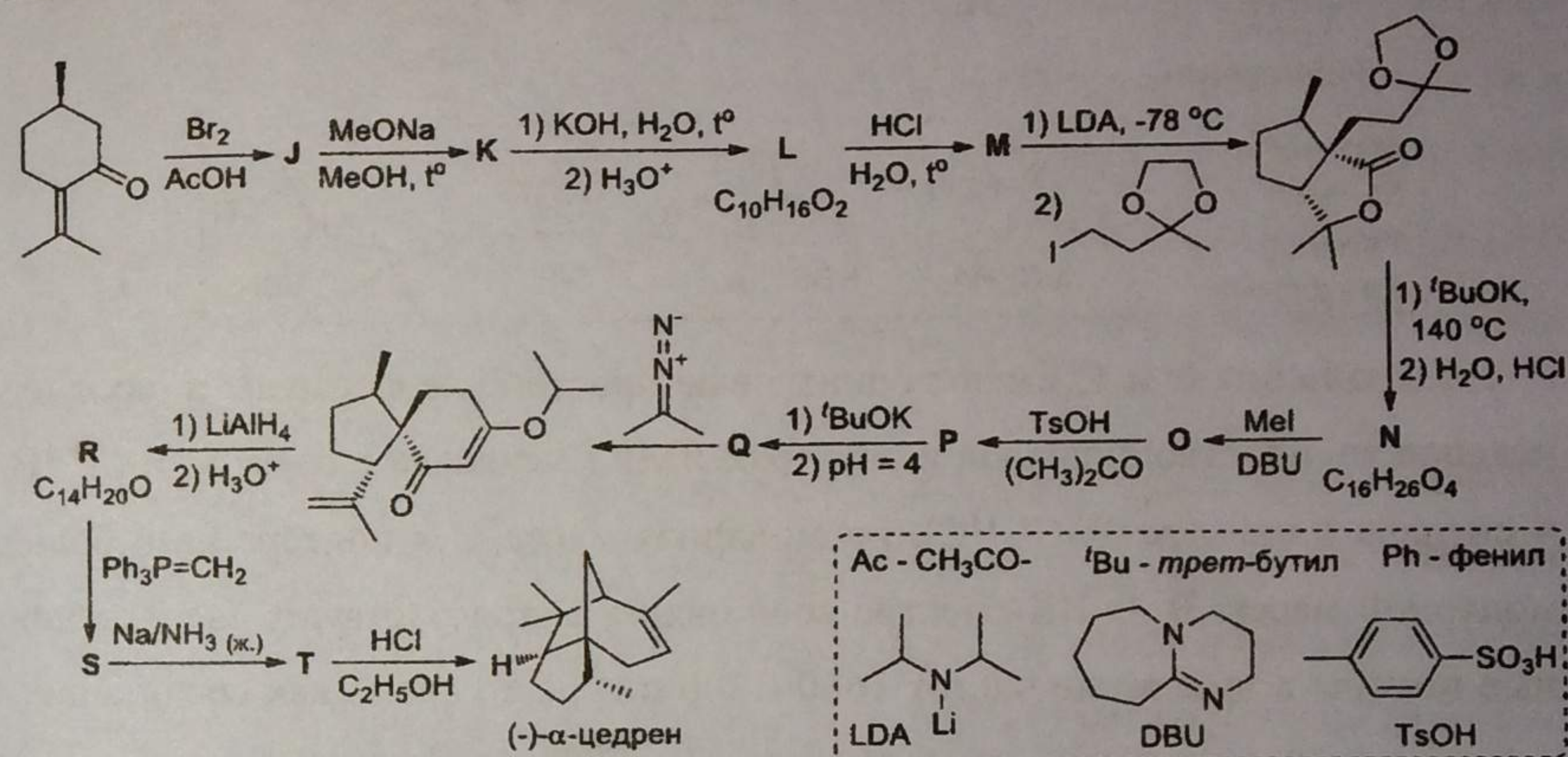
Задача 3

(-)- α -Цедрен – сесквитерпен, яркий представитель класса терпенов. Его получают из обрезков древесины виргинского кедра, произрастающего в северных штатах США, также он содержится в некоторых видах можжевельника. Первый полный синтез рацемического α -цедрена был проведён Сторком и Кларком в 1955 году. В последующие годы альтернативные способы синтеза α -цедрена были предложены другими химиками-синтетиками, включая будущего Нобелевского лауреата Элайаса Джеймса Кори. Ниже представлена схема одного из этих синтезов, проведённого в 1978 году канадскими учёными (для упрощения на схеме приведена структура природного энантиомера α -цедрена, хотя в действительности таким способом была получена рацемическая смесь энантиомеров).



1. Приведите структурные формулы соединений А – I.

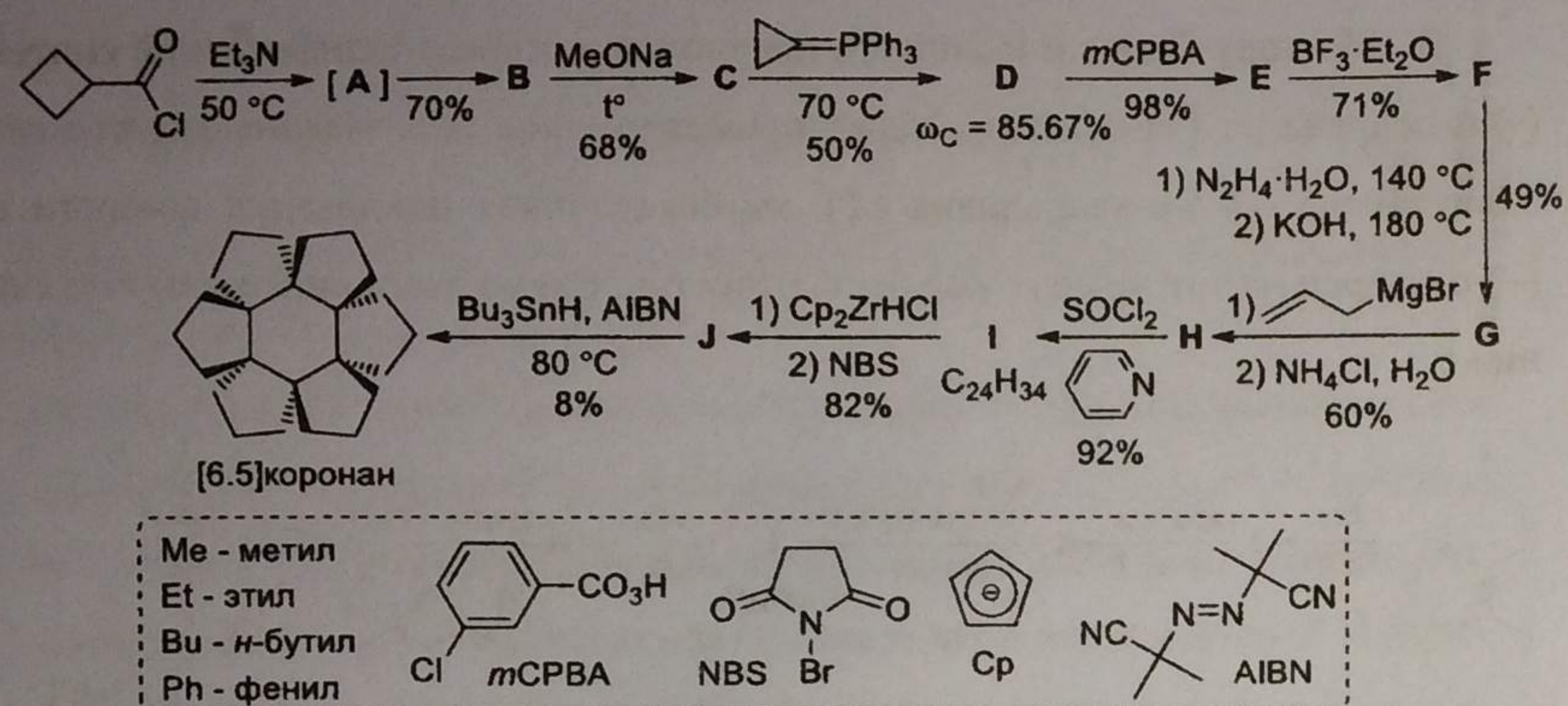
В 1983 году Солас и Волински предложили стереоспецифический синтез (-)- α -цедрена из (+)-пулегона через промежуточное образование другого сесквитерпена – (-)- α -акорадиена (Т), карбокатионная циклизация которого в (-)- α -цедрен на тот момент уже была известна. Схема этого синтеза приведена ниже.



2. Приведите структурные формулы соединений *J* – *T*. Учтите, что все зашифрованные на схеме вещества, кроме соединения *J*, содержат в своей структуре хотя бы один пятичленный цикл. Соединения *L*, *M* и *N* дают в спектре ЯМР ^1H следующие сигналы с химическими сдвигами более 3 м.д.: *L* – один сигнал при 11.6 м.д., *M* – ни одного сигнала, *N* – четыре сигнала при 9.7, 4.8, 4.75 и 3.9 м.д. Соединения *L* и *M* являются изомерами.

Задача 4

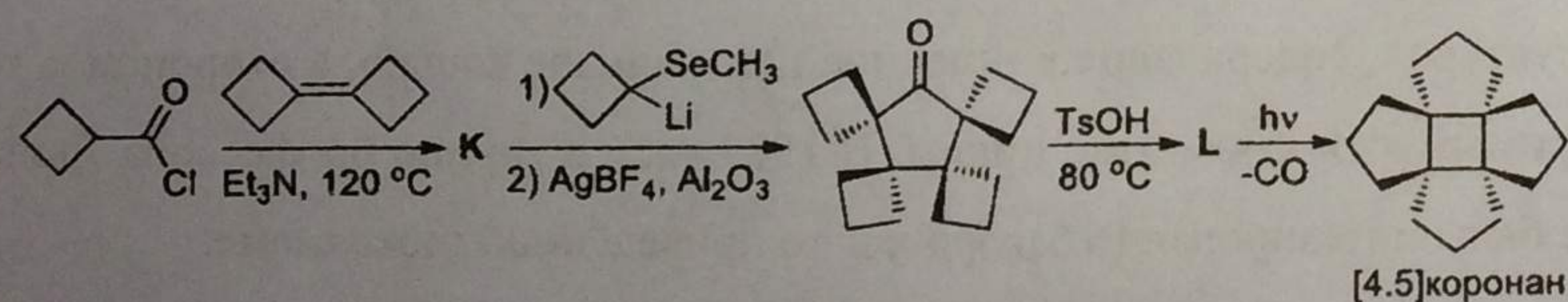
[*m.n*]Коронаны – это полициклические углеводороды с интересной структурой, содержащие *m*-членное центральное кольцо, к сторонам которого «примыкают» *n*-членные циклы. В 1987 году в группе профессора Люца Фитце был синтезирован [6.5]коронан по приведённой ниже схеме.



Соединения В и С имеют одинаковые простейшие формулы и дают одинаковое количество сигналов в спектрах ЯМР (2 сигнала в спектре ЯМР ^1H и 4 сигнала в спектре ЯМР ^{13}C), но молярная масса С в полтора раза больше молярной массы В. В ИК-спектре соединения F присутствуют две интенсивные полосы в диапазоне частот $1650\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, в то время как соединение G даёт только одну полосу в этой области. Ни одно из представленных на схеме соединений А – J не содержит сопряжённых двойных связей и циклов большего размера, чем шестичленные; при этом I и J содержат шесть циклов, ни один из которых не является четырёхчленным. Перегруппировки с расширением циклов происходят только на двух стадиях синтеза [6.5]коронана.

1. Приведите структурные формулы соединений А – J.
2. Рассчитайте выход [6.5]коронана по приведённой выше схеме.

Вскоре после синтеза [6.5]коронана в группе профессора Фитье из того же предшественника (хлорангирида циклобутанкарбоновой кислоты) был синтезирован [4.5]коронан по следующей схеме:



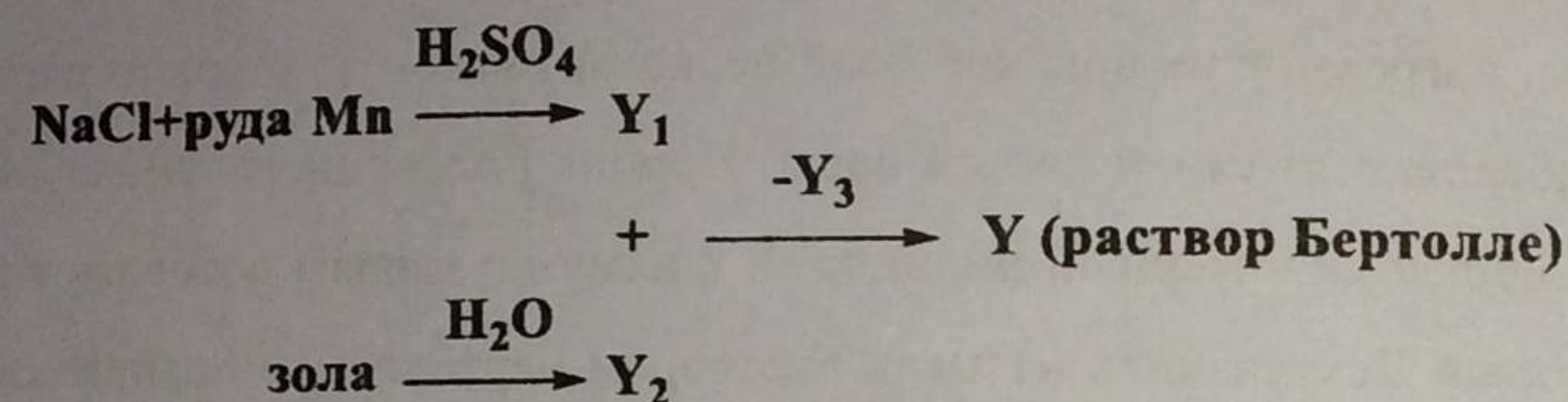
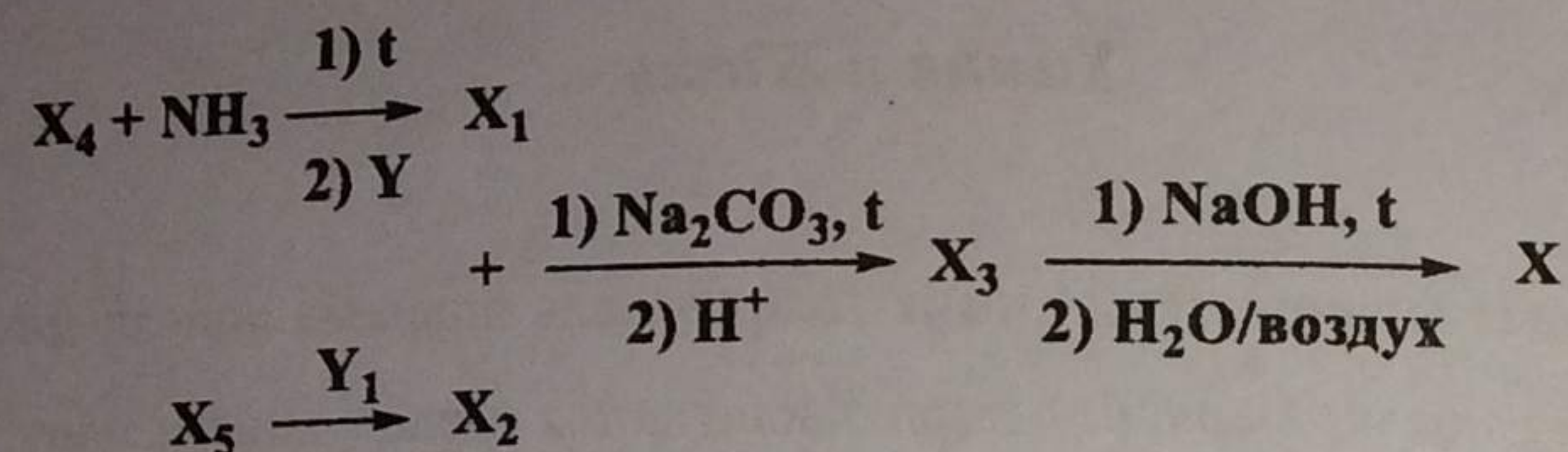
3. Приведите структурные формулы соединений K и L. Учтите, что соединение L не содержит ни одного четырёхчленного цикла.

Задача 1

В 1780-х годах французский химик Декруазилль впервые описал метод, названный им *бертоллиметрией*. Метод заключается в следующем: одну весовую часть вещества X растворяют в восьми частях концентрированной серной кислоты, нагревают на водяной бане несколько часов до полного растворения и разбавляют тысячей частей воды. Порция полученного фиолетового раствора помещается в мерный цилиндр, и к нему по каплям добавляют раствор Y, который Декруазилль называл раствором Бертолле, до полного обесцвечивания.

Раствор Бертолле получали пропусканием газа Y_1 через водный раствор Y_2 , образующийся при промывании растительной золы (*p-ция 1*). При этом выделяется газ Y_3 . Для получения газа Y_1 добавляли концентрированную серную кислоту к смеси поваренной соли и окисной марганцевой руды (*p-ция 2*). Крепость раствора Бертолле обычно выражалась в градусах, число которых равнялось объёму Y_1 в литрах при н.у., необходимому для получения 1 л раствора. Самым крепким и широко используемым был сорокаградусный раствор, 1 мл которого мог бы обесцветить 236 мл приготовленного по вышеописанной методике фиолетового раствора.

Хотя вещество X было известно с древних времен как краситель, во времена Бертолле никто не пытался его синтезировать. Позже было предложено несколько способов синтеза X, в одном из которых смесь натриевых солей двух кислот X_1 и X_2 нагревают с карбонатом натрия в водном растворе. Затем раствор подкисляют и выделяют кислоту X_3 , которую сплавляют с гидроксидом натрия. Плав растворяют в воде. Из раствора при стоянии на воздухе постепенно выпадает осадок вещества X. В свою очередь, кислота X_1 может быть получена действием раствора Y на продукт взаимодействия двухосновной кислоты X_4 с аммиаком при нагревании, а кислота X_2 – действием Y_1 на кислоту X_5 .



1. Определите формулы Y_1 , Y_2 и Y_3 и состав раствора Y , запишите уравнения реакций их получения.
2. Определите, какие кислоты зашифрованы как X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и X_5 , если известно, что на полную нейтрализацию 1.00 г каждой из них требуется соответственно 14.9, 21.6, 20.9, 24.6 и 34.0 мл 0.490 М раствора гидроксида натрия.
3. Определите вещество X и нарисуйте структуру его молекулы, в которой есть центр симметрии. Каким образом его получали во времена Бертолле?
4. Для чего применялся метод *бертоллиметрии*? Как бы мы назвали его сейчас? Запишите уравнения всех реакций, протекавших в ходе опыта Декруазилля. Почему раствор Y добавлялся к фиолетовому раствору, а не наоборот?
5. Декруазилль любил выдумывать новые слова. В его статье помимо бертоллиметрии упоминались *бертоллирование*, *рабочие-бертолливовщики* и *бертоллячная*. Попробуйте объяснить значение этих слов.
6. В каких из прижившихся терминов увековечено имя Бертолле и что они означают?

Задача 2

Супероксид-анион.

С точки зрения химической термодинамики, многие органические биомолекулы могут быть окислены кислородом, то есть живым организмам термодинамически выгодно «гореть» в атмосфере Земли. Вследствие этого, очень важны взаимодействие кислорода и его активных форм (супероксид-анион, перекись водорода, гидроксил) с органическими молекулами в клетке и биохимические механизмы защиты от окислительного повреждения этими частицами.

Продуктом одноэлектронного восстановления O_2 является супероксид-анион O_2^- , который может нарушать структуру липидных мембран, содержащих ненасыщенные жирные кислоты, такие как линолевая кислота. При ее взаимодействии с супероксид-анионом и последующих стадиях радикального процесса образуются гидроперекиси, циклические перекиси, а при фрагментации происходит деструкция линолевой кислоты с образованием 4-гидрокси-2-ноненаля. Последний может присоединить по Михаэлю боковую аминогруппу аминокислотного остатка лизина белковой молекулы (**продукт 1**). Образовавшийся **продукт 1** также может присоединиться к аминогруппе другой белковой молекулы (**продукт 2**), образуя сшивку между белками, нарушая их конформацию.

1. Приведите структурные формулы 4-гидрокси-2-ноненаля, **продукта 1** и **продукта 2**. Белок, вступающий в реакции, изобразите в виде $R-NH_2$.

Одноэлектронное восстановление кислорода с образованием O_2^- — процесс термодинамически невыгодный. Это уменьшает опасность кислорода для клетки, поскольку большинство элементарных стадий восстановления одноэлектронные. В таблице ниже приведены стандартные электродные потенциалы восстановления кислорода для $pH = 7$.

Полуреакция	E°, V
$O_2 + 4e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$	+0.815
$O_2 + 1e^- \rightarrow O_2^-$	E_1°

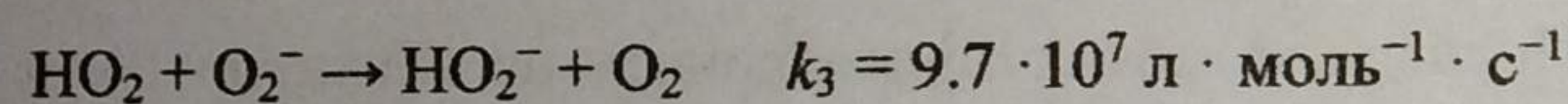
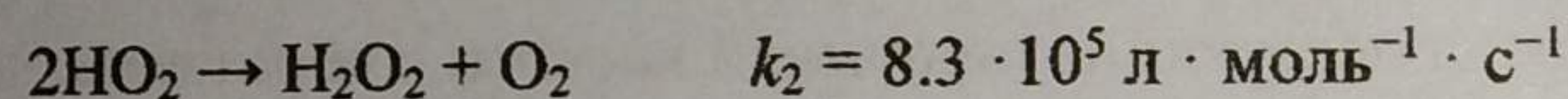
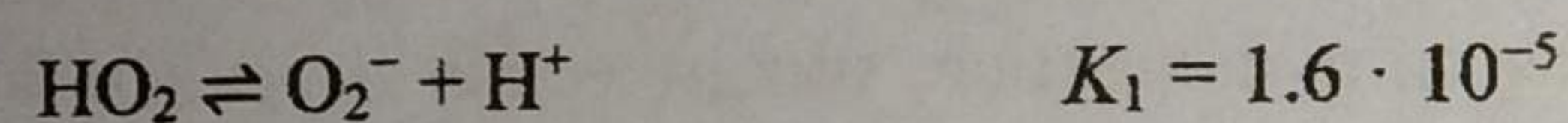
$O_2^- + 1e^- + 2H^+ \rightarrow H_2O_2$	E_2°
$H_2O_2 + 1e^- + H^+ \rightarrow OH\cdot + H_2O$	+0.380
$OH\cdot + 1e^- + H^+ \rightarrow H_2O$	+2.31
$O_2^- + 3e^- + 4H^+ \rightarrow 2H_2O$	+1.19

2. Определите стандартные потенциалы E_1° и E_2° при $pH = 7$.

Супероксид-анион в водном растворе самопроизвольно диспропорционирует на перекись водорода и молекулярный кислород.

3. Определите стандартное изменение энергии Гиббса реакции диспропорционирования O_2^- при $pH = 7$. Если Вы не смогли решить п.2, то запишите формулу для расчета энергии Гиббса.

Диспропорционирование O_2^- происходит по следующему механизму, включающему быстро устанавливающееся равновесие протонирования супероксид-аниона и две необратимых окислительно-восстановительных стадии:



4. Определите общую скорость образования кислорода при биологическом $pH = 7.4$ и общей концентрации протонированной и непротонированной формы супероксид-аниона $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ М}$. Ответ приведите с точностью до двух значащих цифр и не забудьте про единицы измерения.

5. При каком pH скорость образования кислорода при общей концентрации протонированной и непротонированной формы супероксид-аниона $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ М}$ максимальна?

Диспропорционирование O_2^- в живых клетках катализируют ферменты – супероксиддисмутазы (SOD). Принцип работы медьсодержащего фермента Cu-SOD заключается в окислении O_2^- окисленной формой фермента (содержащей Cu^{2+}) и восстановлении – восстановленной (содержащей Cu^+). Интересно, что экспериментально наблюдаемая константа скорости обеих реакций одинакова.

Cu-SOD содержит воронкообразный канал шириной 24 \AA , который на «входе» сужается до 4 \AA , внутри канала находится медь(II) (в окисленной форме фермента) или медь(I) (в восстановленной). Строение этого канала для восстановленной и окисленной Cu-SOD почти одинаково. Реакцию O_2^- с ферментом можно описать последовательностью стадий:

- 1) перенос O_2^- через воронкообразный канал фермента;
- 2) перенос электрона;
- 3) координация воды к иону меди вместо отщепившегося продукта окисления.

6. Какая стадия реакции O_2^- с описанной супероксиддисмутазой является лимитирующей? Ответ кратко обоснуйте на основании данных задачи.

Дополнительная информация:

$\Delta G = -nFE$, где n – количество электронов, передаваемых от восстановителя окислителю в реакции, $F = 96485 \text{ Кл/моль}$ – постоянная Фарадея, E – разность потенциалов окислителя и восстановителя.

Задача 1

451 °F

Порошок, не входит

В последнее время значительное внимание уделяется пожарной безопасности помещений. Так, сотрудники предприятий и учреждений повсеместно проходят пожарный инструктаж, где наряду с другими навыками проверяют умение пользоваться огнетушителем. При этом в зависимости от типа возгорания используются огнетушители с различными действующими веществами. Наиболее распространенными огнетушителями являются порошковый и углекислотный.

При срабатывании порошкового огнетушителя происходит выброс порошка (обычно минеральной соли; в задаче считайте, что порошок – это хлорид натрия) за счет энергии сжатого газа (не поддерживающий горение газ, например, CO₂). Углекислотный огнетушитель представляет собой баллон, содержащий сжиженный CO₂, который при срабатывании устройства выбрасывается наружу и охлаждается до -78 °C. Ниже представлена таблица с характеристиками двух используемых на практике огнетушителей.

Огнетушитель	Огнетушащее вещество (ОТВ)	Масса ОТВ	Плотность ОТВ	Вместимость корпуса	Максимальное давление
ОП-4	Порошок	4 кг	NaCl _(тв.) 2.16 г/см ³	5 л	9.1 МПа
ОУ-4	CO ₂	3.8 кг	CO _{2(ж.)} 0.771 г/см ³ (25 °C)	5.4 л	14.7 МПа

1. Какой процент от вместимости ОУ-4 составляет газообразный CO₂ при 25 °C?
2. Оцените, какую максимальную массу CO₂ можно поместить в ОУ-4, чтобы его можно было эксплуатировать при 25 °C? При какой максимальной температуре можно будет эксплуатировать такой огнетушитель?
3. а) Оцените, какое минимальное давление CO₂ должно было бы быть в

ОП-4, чтобы весь порошок мог быть вытеснен из огнетушителя. (Кинетическую энергию порошка в момент выброса примите равной нулю).

б) В реальном ОП-4 порошок вылетает со скоростью 300 км/ч. Какое давление понадобится в этом случае? Считайте, что огнетушитель не обменивается теплом с окружающей средой, а потерями тепла можно пренебречь.

4. При какой максимальной температуре можно эксплуатировать реальные ОП-4 и ОУ-4?

5. Какой огнетушитель вы бы выбрали для тушения: а) выключенного MacBook, б) книги «Физическая химия» П. Эткинса, в) возгорания в очень маленьком помещении, г) лабораторного халата на студенте, д) металлического натрия? Аргументируйте свой ответ.

6. Назовите автора произведения, о котором идет речь в заголовке задачи. Чему соответствует указанная температура?

Дополнительно известно:

1. В данной задаче при $p < 100$ атм CO₂ можно считать идеальным газом.

2. Плотность CO₂ при $p = 145$ атм и $t = 31, 40, 50$ °C составляет $\rho = 0.855, 0.809, 0.704$ г/см³ соответственно.

3. При постоянстве механической энергии и при отсутствии обмена теплотой с окружающей средой изменение внутренней энергии газа $\Delta U = 28.1(\text{Дж/моль} \cdot \text{K}) \cdot n(T_2 - T_1)$ равно работе расширения W газа против постоянного давления p_0 : $W = -p_0(V_2 - V_1)$.

4. Равновесное давление насыщенного пара CO_{2(г.)} над CO_{2(ж.)} в диапазоне температур от -56.6 до +31 °C описывается зависимостью $\lg p(\text{атм}) = 4.707 - \frac{861.8}{T(\text{K}) - 1.267}$.

Задача 2

Автокатализ

Один из интереснейших классов реакций – автокаталитические реакции, в которых один из продуктов реакции является ее катализатором. Классический пример автокаталитической реакции – иодирование ацетона в кислой и нейтральной среде.

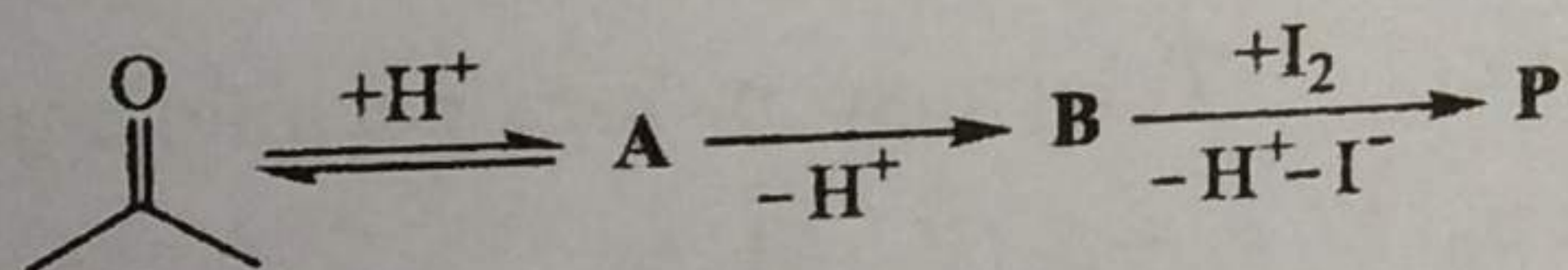
1. Напишите уравнения реакций ацетона с иодом в щелочной и в кислой среде *в ионном виде*. Для обнаружения каких функциональных групп используется реакция в щелочной среде?

Для определения вида кинетического уравнения в кислой среде измеряли начальную скорость реакции (r_0) при различных начальных концентрациях веществ в растворе. Результаты измерений представлены в таблице.

$[I_2]_0, M$	$[C_3H_6O]_0, M$	$[HCl]_0, M$	$r_0, M \cdot \text{мин}^{-1}$
0.012	0.110	0.70	$1.05 \cdot 10^{-4}$
0.017	0.130	0.30	$5.30 \cdot 10^{-5}$
0.023	0.250	0.90	$3.06 \cdot 10^{-4}$
0.012	0.270	0.45	$1.65 \cdot 10^{-4}$

2. Используя данные таблицы, определите порядки реакции иодирования по I_2 , H^+ и ацетону. Рассчитайте константу скорости реакции.

3. Дополните механизм иодирования ацетона в кислой и нейтральной среде структурными формулами интермедиатов А и В и продукта Р:



4. Качественно изобразите графики зависимости а) концентрации продукта реакции от времени и б) скорости реакции от времени, если реакцию проводят в нейтральной среде.

5. Исходя из полученных Вами данных, определите, какая стадия является лимитирующей (то есть самой медленной) в этом механизме.

6. Как изменится скорость галогенирования ацетона при замене иода на бром в кислой среде (увеличится, уменьшится или почти не изменится)? От-

вет объясните. Считайте, что механизм реакции для обоих галогенов – одинаковый.

Зависимость концентрации ацетона и H^+ от времени можно описать следующим уравнением:

$$\frac{1}{[H^+]_0 + [C_3H_6O]_0} \ln \frac{[C_3H_6O]_0 \cdot [H^+]}{[C_3H_6O] \cdot [H^+]_0} = kt.$$

7. В какой момент времени скорость реакции иодирования ацетона окажется максимальной, если начальные концентрации иода, ацетона и соляной кислоты составляют 0.25, 0.50 и 0.05 М, соответственно? Если Вы не смогли найти константу скорости в п. 2, то определите концентрации веществ, при которых скорость максимальна.

Задача 3

Димеризация нитрозосоединений

Нитрозосоединения – соединения с общей формулой RNO . Они являются промежуточными продуктами восстановления нитросоединений слабыми восстановителями. Одно из интереснейших свойств ароматических нитрозосоединений – способность к обратимой димеризации с образованием ациклических димеров: $RN(O)N(O)R$. Из-за наличия двойной связи $N=N$ молекулы димеров существуют в виде двух геометрических изомеров.

1. Приведите структурные формулы нитрозобензола (C_6H_5NO) и двух изомеров его димера (C_6H_5NO)₂. Молекулы какого из изомеров более полярны?

Равновесие димеризации нитрозобензола изучалось в растворе $CDCl_3$ методом ЯМР. Раствор объемом 0.400 мл, изначально содержащий 13.60 мг C_6H_5NO , в состоянии равновесия при 290 К содержит нитрозобензол, цис-изомер димера и транс-изомер в мольном соотношении 1.089 : 1.000 : 3.678.

2. Определите молярные концентрации всех веществ в растворе в состоянии равновесия.

3. Рассчитайте константу равновесия реакции изомеризации цис-димер \rightleftharpoons транс-димер при температуре 290 К.

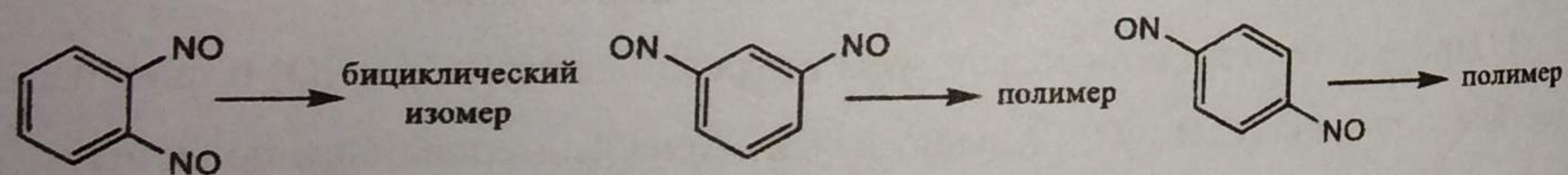
4. Определите энтальпию реакции изомеризации, если известно, что константа равновесия этой реакции уменьшается в 1.42 раза при увеличении температуры от 290 К до 310 К.

При исследовании кинетики параллельных реакций димеризации нитрозофенола были получены значения энергий активации реакций превращения в цис-изомер (90.8 кДж/моль) и в транс-изомер (96.7 кДж/моль). При малых степенях превращения (в начале прохождения реакции) можно считать обе реакции необратимыми, а соотношение между количествами изомеров равным отношению скоростей реакций их образования.

5. Считая, что предэкспоненциальные множители обеих реакций одинаковы, рассчитайте отношение концентраций цис- и транс-изомера при малых степенях превращения при температуре 290 К. Какого изомера больше в начале реакции и при равновесии?

В аналогичных условиях динитрозоарены ведут себя совершенно иначе. Так, три изомерных динитрозобензола образуют вместо димеров полимеры (в случае мета- и пара-изомеров) и бициклический изомер динитрозобензола (в случае орто-динитрозобензола). Последнее превращение стало новым подходом получения пятичленных гетероциклов.

6. Приведите структурные формулы продуктов реакций полимеризации и изомеризации трех изомерных динитрозобензолов.



Дополнительная информация:

Зависимость константы равновесия от температуры: $\ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + const$,

где $const$ – не зависящая от температуры постоянная.

Зависимость константы скорости реакции от температуры $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$, где A – предэкспоненциальный множитель, E_a – энергия активации реакции.

Задача 4

Вода в нанотрубках

В 2011 г. физики из Кореи попытались объяснить интересный феномен – самопроизвольное заполнение молекулами воды углеродных нанотрубок, несмотря на гидрофобность поверхности последних. Оказалось, что процесс поглощения воды нанотрубками термодинамически выгоден, причем в зависимости от их диаметра это объясняется вкладом либо энтальпии (для трубок диаметром 1.1 – 1.2 нм), либо энтропии процесса (для трубок диаметром 0.8 – 1.0 нм).

Термодинамическая выгодность процесса определяется знаком изменения энергии Гиббса процесса: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

1. Каков знак изменения энтропии при поглощении воды нанотрубками диаметром 0.9 нм?

2. Каков знак изменения энтальпии при поглощении воды нанотрубками диаметром 1.2 нм?

Жидкая вода содержит в среднем 3.5 водородных связи на одну молекулу при стандартных условиях. Эта величина уменьшается при поглощении воды нанотрубками по стерическим причинам.

В таблице ниже приведены некоторые данные об энтальпии поглощения воды нанотрубками (ΔH), энтропии воды (S), поглощенной нанотрубками, изменении энергии Гиббса процесса поглощения (ΔG) и количестве водородных связей n , в образовании которых участвует одна молекула воды в нанотрубках соответствующего диаметра. Все данные приведены для температуры 300 К.

Диаметр нанотрубок, нм	ΔH , кДж/моль	S , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль	n
0.8	9.0		-4.0	
1.1		65.9	-1.4	

3. Заполните таблицу недостающими данными. В ходе решения учтите, что:

1) энтальпия поглощения воды нанотрубками обусловлена только изменением количества водородных связей в ее структуре;

2) средняя энергия водородных связей равна 21 кДж/моль;

3) в образовании каждой водородной связи участвует две молекулы воды;

3) энтропия чистой жидкой воды составляет 70.0 Дж/(моль·К).

Поглощение воды нанотрубками разного диаметра различается не только термодинамическими характеристиками, но и плотностью упаковки воды. Так, например, нанотрубки длиной 10 нм и диаметром 0.96 нм поглощают по 102 молекулы воды. При поглощении воды нанотрубками такой же длины и диаметром 1.10 нм плотность воды в нанотрубках равна плотности жидкой воды (1.0 г/мл). При этом объем, занимаемый водой, в обоих случаях меньше объема нанотрубок, поскольку слой толщиной 0.15 нм у стенок нанотрубки (ван-дер-ваальсов радиус углерода) остаётся незанятым.



4. Определите плотность воды в (г/мл) в нанотрубках диаметром 0.96 нм и число молекул воды (с точностью до целых) в нанотрубке диаметром 1.10 нм.

Задача 5

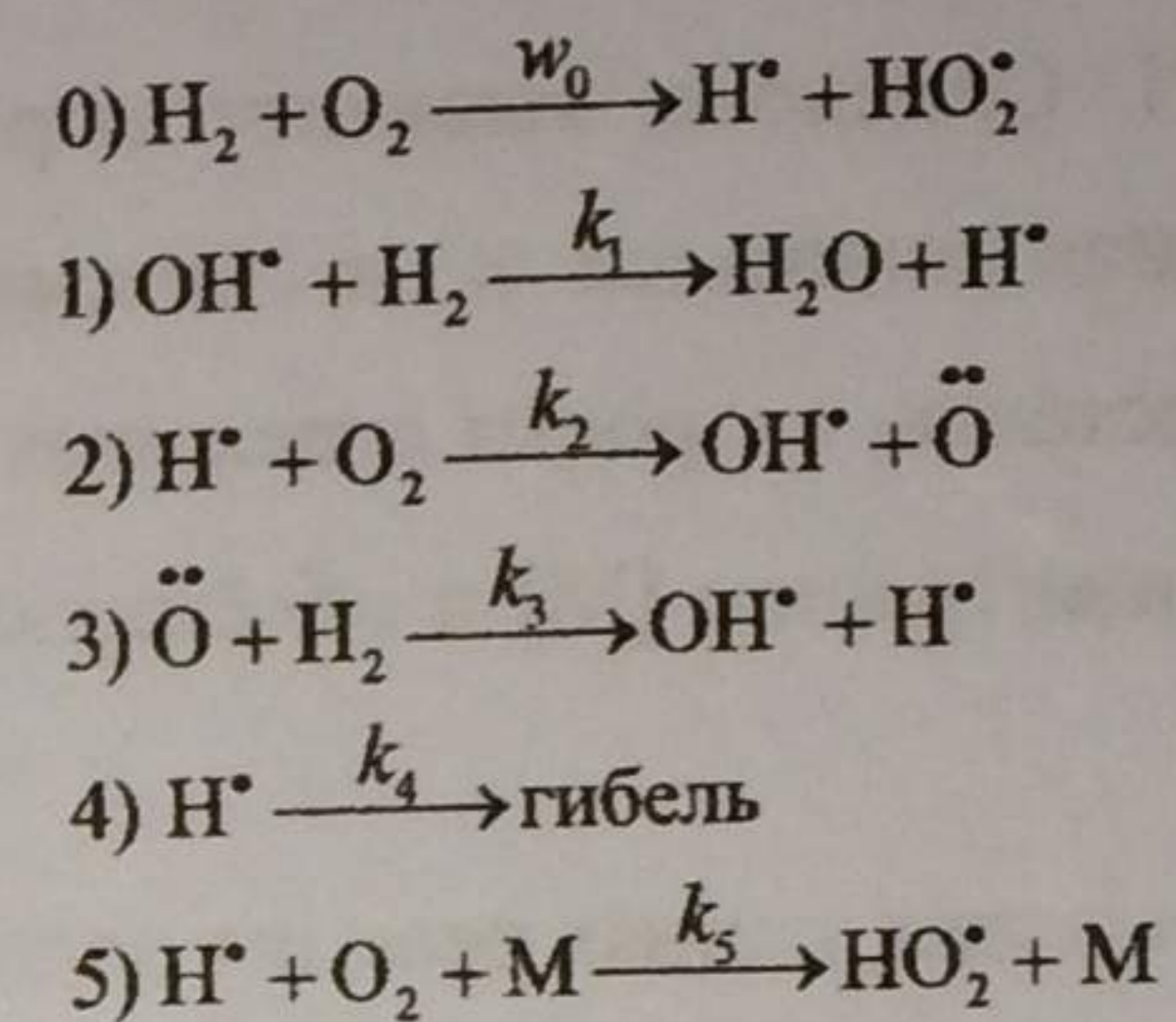
Горение водорода – плавно или со взрывом?

Единственная российская Нобелевская премия по химии была присуждена Николаю Николаевичу Семёнову «за исследование механизмов химических реакций», в частности, реакции горения водорода. В присутствии кислорода водород способен в широком диапазоне концентраций самопроизвольно воспламениться с последующим взрывом. Однако, при очень низких и очень высоких давлениях взрыва не наблюдается (см. рисунок).

Н.Н.Семёнов предположил, что процесс происходит по цепному разветвленному механизму за счёт накопления в системе свободных радикалов.



Простейший механизм, объясняющий экспериментальные данные, состоит из 6 стадий:



где w_0 – скорость стадии 0, поддерживается постоянной, радикалы H^\bullet , OH^\bullet и бирадикал $\ddot{\text{O}}$ – высокорреакционноспособные частицы, «ведущие» цепную реакцию; HO_2^\bullet – малоактивная частица, не участвующая в продолжении цепи; H^\bullet – самый стабильный (долгоживущий) радикал из тех, что участвуют в цепной реакции, M – любая частица реакционной смеси.

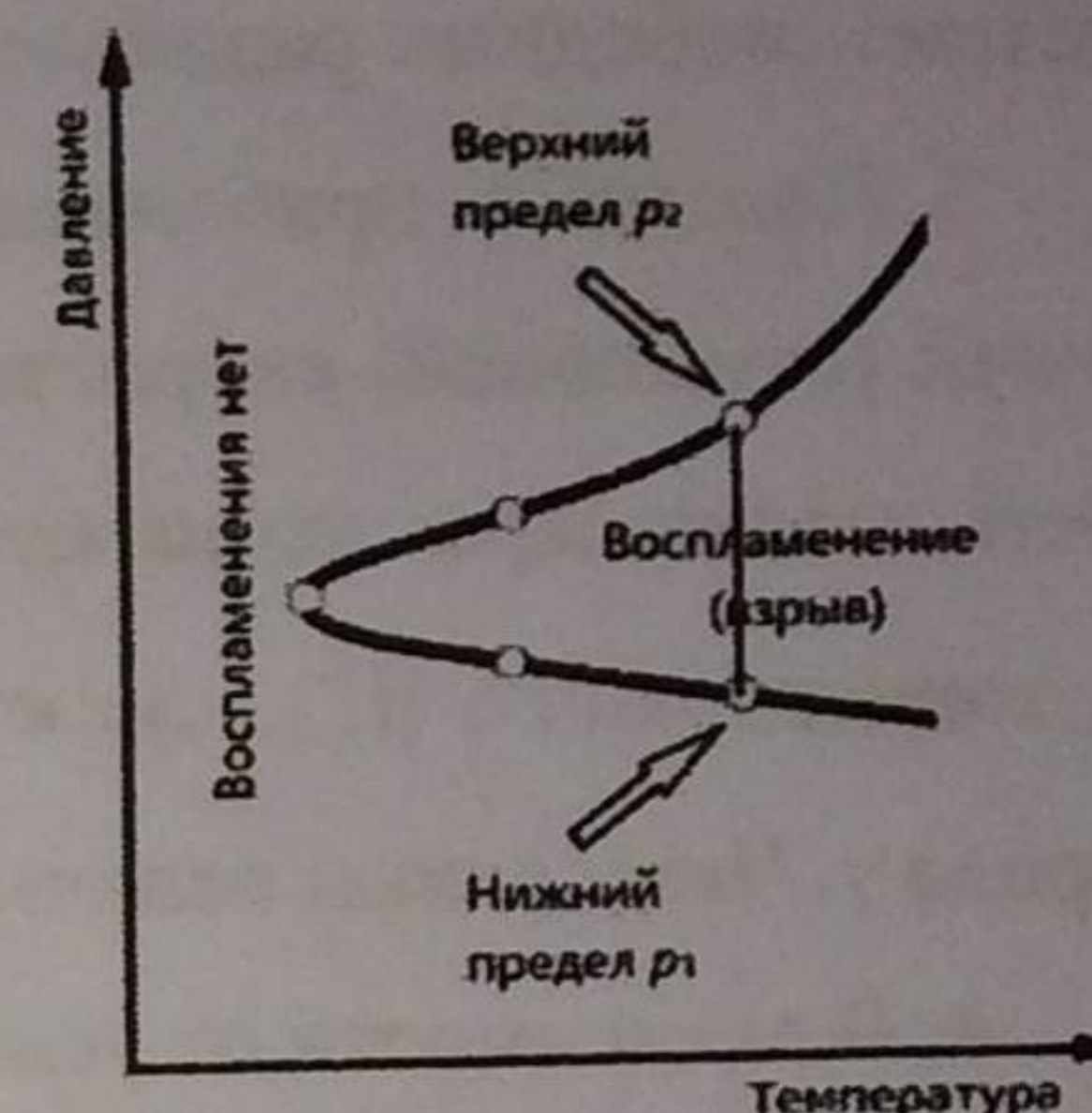
Возможность накопления в системе свободных радикалов в данной реакции обусловлена стадией *разветвления цепи*, в которой при наличии радикалов среди реагентов происходит увеличение числа свободных валентностей.

1. Укажите в приведенной схеме стадии зарождения, продолжения, разветвления и обрыва цепи.

Для анализа цепных разветвленных схем используют полустационарное приближение Н. Н. Семёнова: принимается, что концентрации всех радикалов, участвующих в цепи, кроме самого долгоживущего, *стационарны*, т.е. скорость их образования равна скорости расходования. Пользуясь данным приближением, для скорости накопления радикалов в системе можно получить выражение вида

$$w_R = a + \phi[\text{R}^\bullet],$$

где a – положительная величина, $[\text{R}^\bullet]$ – концентрация самого долгоживущего радикала, участвующего в цепной реакции, ϕ – коэффициент, который зависит от давления.



2. При каких значениях ϕ происходит неконтролируемое накопление в системе свободных радикалов?

3. Пользуясь приближением Н. Н. Семёнова, выведите выражение для общей (суммарной) скорости накопления радикалов H^\cdot в системе через скорость стадии зарождения цепи w_0 , константы скорости отдельных стадий k_1 – k_5 , концентрацию $[H^\cdot]$, суммарную концентрацию $[M]$ и объёмную долю кислорода γ . Чему равны величины α и ϕ ?

4. В зависимости от условий проведения, цепная реакция водорода с кислородом может протекать в различных режимах:

- а) самовоспламенение смеси в диапазоне концентраций $[M]$;
- б) самовоспламенение при единственной концентрации $[M]$;
- в) стационарное протекание реакции (без самовоспламенения).

Качественно изобразите график зависимости величины ϕ от общей концентрации $[M]$ для каждого из описанных случаев.

5. Используя ответы на вопросы 3 и 4, определите значения концентрации $[M]$ на верхнем и нижнем пределе воспламенения (взрыва). Примите, что в верхнем пределе $[M]$ очень велика, а в нижнем – мала.

6. Какие выводы о соотношениях между энергиями активаций отдельных стадий можно сделать из экспериментальных данных, приведенных на рисунке?