

Задания первого теоретического тура

Все ответы в Вашем решении должны быть обоснованы логически или подтверждены расчетами, формулы для расчета, если они не даны в условии, также должны быть приведены!!! Ответ без обоснования не оценивается!

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

«Матрёшка»

Неорганическая соль **X**, используемая в автомастерской при антикоррозийной обработке изделий из металлов, разлагается при температуре выше $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ с образованием только смеси газообразных при н.у. веществ **A** и **B**. Соль **X** хорошо растворима в воде. Приготовили её 0.04 M водный раствор, в котором определили содержание всех частиц (кроме воды и гидроксид-иона): молекул **A** 0.669 г/л и **B** 0.595 мкг/л , катионов **C** 0.722 г/л и **D** 0.641 мг/л , анионов **E** 0.660 г/л и **F** 0.231 г/л .

1. Определите зашифрованные вещества и частицы **A – F**, установите формулу соли **X**.
2. Напишите уравнение термического разложения **X** (*р-ция 1*) и уравнения трёх равновесных процессов, объясняющих появление всех частиц в растворе соли **X** (*р-ции 2 – 4*).
3. Рассчитайте константу равновесия реакции, приводящей к образованию **F**.
4. Объясните природу химической связи в анионе **F** и его симметричность.

Электролиз расплава **X** приводит к выделению на аноде газообразного бинарного вещества **V** (*р-ция 5*), нагревание которого с медью дает летучее вещество **W** (*р-ция 6*). Обработка **W** тиофенолом – метод синтеза **Y** (*р-ция 7*), которое под действием основания превращается в смесь изомеров **Z** (*р-ция 8*). Вещества **X** и **Y**, а также вещества **V**, **W**, **Z** имеют одинаковые качественные составы.

5. Составьте уравнения реакций **5 – 8**, в реакции **8** в качестве основания используйте KF .

Задача 11-2

Построим координационный полимер!

Белое кристаллическое соединение **A** в твёрдом виде построено из линейных неполярных молекул, которые сохраняются даже при его растворении в воде. При нагревании до $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ **A** полностью разлагается с образованием эквимольной смеси газообразных веществ **B** и **C** (*р-ция 1*), плотность которой составляет 2.433 г/л при давлении 1 атм и температуре разложения. Охлаждение продуктов разложения до $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ приводит к конденсации более тяжёлого из них. При пропускании более лёгкого компонента **C** через водный раствор едкого натра

протекает реакция диспропорционирования с образованием двух солей и воды (*р-ция 2*).

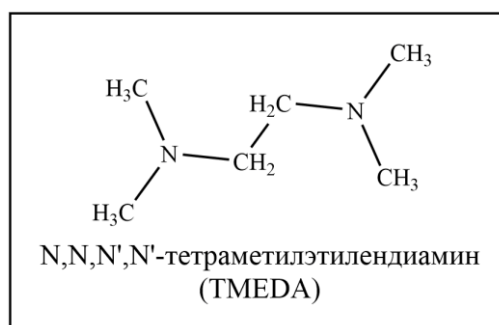
Синтез вещества **A** из его предшественника **B** осуществляют в две стадии. На первом этапе **B** растворяют в концентрированной серной кислоте до образования **D** (*р-ция 3*). Далее к **D** добавляют раствор неорганической соли **E** (*р-ция 4*), которая содержит 15.16 % железа по массе и встречается в большинстве химических лабораторий. Одним из продуктов протекающей реакции является соединение **A**.

В 2003 году из вещества **A** был получен один из первых координационных полимеров **F** со слоистым строением и очень сильной оптической анизотропией. Для его синтеза использовали реакцию взаимодействия **A**, зелёного хлорида **G**, содержащего 41.59 % хлора по массе, белого вещества **H** и TMEDA (N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин) в метаноле при комнатной температуре (*р-ция 5*). Белое вещество **H** можно обнаружить среди продуктов сгорания **B** в атмосфере жёлто-зелёного простого вещества (*р-ция 6*). Известно, что вещество **F** состоит из атомов шести элементов, причём массовые доли металлов равны 58.57 % и 6.19 % для более тяжёлого и более лёгкого соответственно, в то время как на атомы азота и углерода приходится 8.18 % и 11.69 % массы вещества.

В октаэдрическом окружении атомов более лёгкого металла в структуре **F** присутствуют TMEDA и мостиковые лиганды **A**, объединяющие структуру в катионный каркас. В его полостях расположены пятиатомные тетраэдрические анионы.

Вопросы и задания:

1. Установите состав соединений **A** – **H**.
2. Установите состав ионов, входящих в состав координационного полимера **F**.
3. Напишите уравнения *реакций 1 – 6*.
4. Приведите тривиальное название вещества **E**.
5. В чём заключается суть явления оптической анизотропии?



Задача 11-3

Тайна девятой планеты

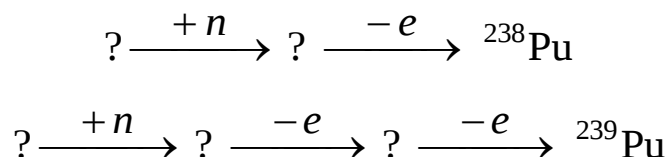
Результатом ядерной программы СССР стало создание первой советской атомной бомбы РДС-1 на основе плутония. Энергия деления плутония затем

использовалась и в мирных целях, например, в радиоизотопных генераторах для космических аппаратов.

1. Запишите уравнения α -распада плутония-239, используемого в ядерном оружии, и плутония-238, используемого в радиоизотопных генераторах и непригодного для создания ядерной бомбы.

Содержание плутония в земной коре ничтожно мало, в микроскопических количествах плутоний-239 образуется в урановой руде. Основным источником плутония являются искусственные ядерные реакции.

2. Заполните пропуски в схемах образования изотопов плутония в ядерном реакторе:



Разделение изотопов представляет собой сложную техническую задачу. Изотопы урана разделяют с помощью центрифугирования летучего гексафторида UF_6 . Данный метод потенциально применим и для PuF_6 , кипящего при 62.3°C . Однако гексафторид плутония менее устойчив, чем гексафторид урана, поэтому в центрифуге может протекать осложняющая разделение обратимая реакция:



3. Запишите выражение для константы равновесия этой реакции.

Для исследования равновесия реакции пробу гексафторида плутония и известное количество фтора помещали в никелевый реактор и выдерживали при различных температурах. Затем смесь пропускали через охлаждаемую до -73°C трубку, в которой конденсировался оставшийся после разложения PuF_6 . По изменению массы трубки определяли отношение равновесных количеств гексафторида плутония и фтора, которое приведено в таблице:

№ опыта	$t, ^\circ\text{C}$	$v(\text{PuF}_6)/v(\text{F}_2) \cdot 10^4$
1	395	55.6
2	336	33.5
3	251	15.1
4	150	4.55

4. По приведённым данным рассчитайте стандартные изменения энтальпии и энтропии реакции, считая, что они не зависят от температуры.

5. Гексафторид плутония частично разлагается уже при температуре кипения. Оцените равновесную долю неразложившегося газообразного PuF_6 (в процентах от исходного количества) при 62.3°C .

При изучении кинетики разложения PuF_6 была установлена зависимость его давления p от времени t в интервале температур $130\text{--}180^\circ\text{C}$ при небольших степенях разложения:

$$p(t) = p_0 e^{-k_1 t} + \frac{k_0}{k_1} e^{-k_1 t} - \frac{k_0}{k_1},$$

где k_0 – константа скорости разложения на поверхности сосуда; k_1 – константа скорости разложения в газовой фазе, p_0 – начальное давление PuF_6 .

6. Запишите выражение, связывающее скорость разложения PuF_6 с его давлением p .

Ниже приведены результаты исследований при двух температурах в одном и том же сосуде:

Температура, $^\circ\text{C}$	Время опыта, мин	Парциальное давление PuF_6 , Торр	
		начальное	конечное
140.1	120	1018	868
		414	313
173.1	60	1087	742
		222	60

7. Определите значения констант скорости k_0 и k_1 при каждой температуре. Используя уравнение Аррениуса, найдите их значения при 70°C .

8. Сколько процентов PuF_6 разложится через 10 часов после начала реакции в том же сосуде при температуре 70°C и начальном давлении 0.9 атм ?

9. Оцените, за какое время степень разложения PuF_6 составит 25% при условиях, указанных в пункте 8.

Полезная информация:

Энергия Гиббса $\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$.

Уравнение Аррениуса $k = Ae^{\frac{-E_A}{RT}}$.

$1\text{ атм} = 760\text{ Торр}$.

Задача 11-4

LOST

Хлорид X_1 реагирует с углеводородом Y_1 с образованием печально известного жидкого вещества X_2 . Ввиду токсичности X_2 искали множество способов его нейтрализации. Среди них:

- 1) показавший малую эффективность гидролиз, приводящий в большей части к смеси олигомеров и мицеллообразованию вместо желаемого превращения в соединение X_3 . X_3 также можно получить по реакции двух газов: X_4 и Y_2 . Взаимодействием X_3 с PCl_3 или X_5 можно снова получить X_2 ;
- 2) дегидрогалогенирование в присутствии основания, приводящее к веществу X_6 . По реакции X_6 с оксидом серебра был впервые получен простой эфир Y_3 (уравнение этой реакции выглядит так: $1X_6 + 1Ag_2O \rightarrow 1Y_3 + 1\dots$), быстро гидролизующийся в присутствии разбавленной кислоты до двух молекул ацетальдегида;
- 3) окисление с присоединением одного (продукт X_7) или двух (продукт X_8) атомов кислорода. Однако, если X_7 достаточно безвредно, то X_8 быстро превращается в токсичное вещество X_9 . Его опасность связана с возможностью вступать в реакцию Михаэля в качестве акцептора. Кроме того, оно также может присоединять цикlopentadiен с образованием X_{10} .

Интересные аддукты образуются при взаимодействии X_6 или X_9 с галогенидом A ($\omega(Hal) = 66.93\%$). Например, если реакцию X_6 с A проводить при $-50\text{ }^\circ\text{C}$, то образуется гетероцикл X_{11} , который уже при комнатной температуре изомеризуется в X_{12} , содержащий 4 типа атомов углерода. Механизм этой изомеризации включает образование циклического катиона. Примечательно, что X_9 в реакции с A даёт продукт X_{13} – тоже гетероциклический, но с иным размером цикла, чем X_{11} .

Другой хлорид Z_1 реагирует с другим углеводородом Y_4 с формированием другой печально известной жидкости Z_2 . Антидотом при его отравлении является хелатирующий агент X_{14} ($\omega(C) = 29.01\%$), производное глицерина. Оно нейтрализует Z_2 , превращая его в соединение B . В этой реакции органический

фрагмент Z_2 остаётся нетронутым. Z_2 способен реагировать с ещё двумя молекулами Y_4 с образованием последовательно Z_3 и Z_4 ($\omega(C) = 27.78\%$).

Все вещества X_i и Z_i содержат элементы X и Z , соответственно, а B – их оба. Элемент, содержащийся в A , является соседом в длиннопериодном варианте Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева как для X , так и для Z . Все молекулы X_i , кроме X_{12} и X_{14} , – симметричные. Соединения $Y_1 - Y_4$ содержат только углерод, водород и (часть из них) кислород. Y_2 можно получить в одну стадию из Y_1 , а Y_1 – в одну стадию из Y_4 .

1. Определите состав и изобразите структурные формулы соединений $X_1 - X_{14}$, $Y_1 - Y_4$, $Z_1 - Z_4$, A и B . *Стереоизомерию не учитывайте.*
2. Изобразите структуру интермедиата превращения X_{11} в X_{12} . Объясните различия в селективности присоединения A к X_6 и X_9 .

Токсичность X_2 определяется его связыванием с молекулами ДНК и РНК, а Z_2 – с ферментами.

3. Объясните данный факт, приведя схемы реакций X_2 и Z_2 с функциональными группами соответствующих биомолекул (обозначайте их, например, как $R-OH$).
4. Расположите $Z_2 - Z_4$ в порядке увеличения их токсичности. Объясните свой выбор.

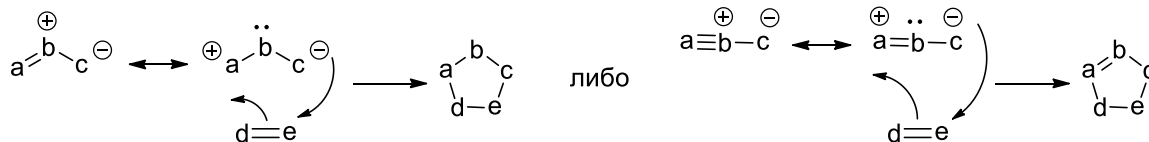
Цис- и *транс*-изомеры Z_2 по-разному реагируют с растворами щелочей. В обоих случаях продуктами являются две соли и газ, однако в случае *цис*-изомера плотность газа выше.

5. Напишите уравнения реакций для *цис*- и *транс*-изомеров Z_2 .

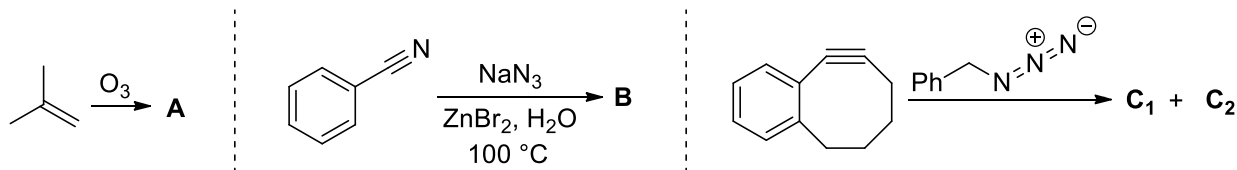
Задача 11-5

Around the World

Реакции 1,3-диполярного присоединения – мощный инструмент в синтезе разнообразных пятичленных гетероциклических соединений. В таких реакциях диполярофил ($d=e$) присоединяется к разноименно заряженным концам 1,3-диполя (abc):

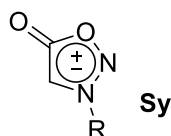


Ниже приведены примеры реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения.



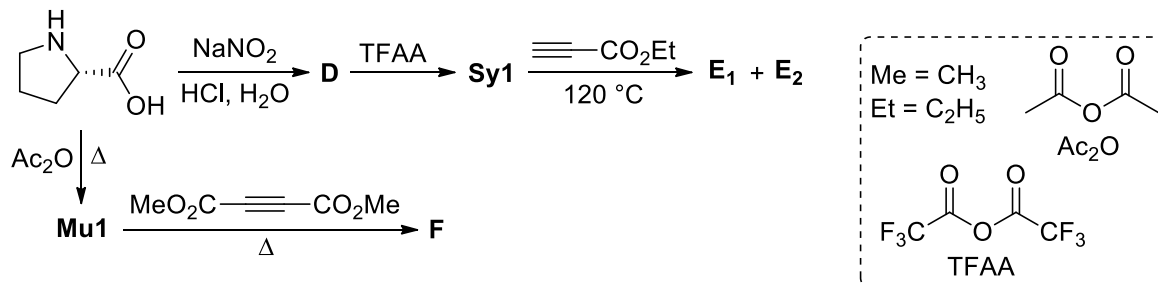
1. Приведите структуры продуктов реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения **A**, **B**, **C₁** и **C₂**.

Мезоионные соединения – диполярные гетероциклические соединения, в которых положительный и отрицательный заряды делокализованы, и их структуры невозможно изобразить без разделения зарядов. Представители одного из подклассов таких соединений были названы сиднонами (**Sy**).



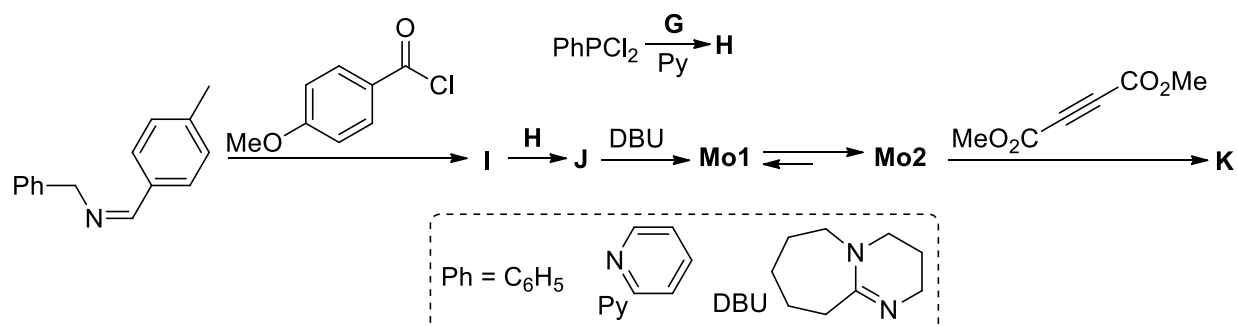
2. Приведите все возможные резонансные структуры для сиднона **Sy**, в которых заряды несут не более двух атомов. Укажите те из них, что демонстрируют возможность сиднона выступать в качестве 1,3-диполя в реакциях 1,3-диполярного присоединения. *Примечание: в системе оценивания предусмотрен штраф за неверные резонансные структуры при ответе на первый вопрос и выбор «лишних» резонансных структур при ответе на второй вопрос.*

Стандартный способ получения сиднонов проиллюстрирован на приведённой ниже схеме на примере вещества **Sy1**, получаемого из *L*-пролина. Примечательно, что аналогичным способом также можно получить другие мезоионные соединения схожего строения – мюнхноны **Mu**. Оба класса мезоионных соединений можно использовать для синтеза различных ароматических гетероциклов.



3. Приведите структурные формулы веществ **D**, **E₁**, **E₂**, **F**, **Sy1** и **Mu1**.

В 2007 году был открыт родственный мюнхнонам класс мезоионных соединений – монреалоны (**Mo**). Ниже приведена схема получения первого представителя этого класса соединений и пример его использования в синтезе гетероциклов. Интересно, что монреалоны могут существовать в двух таутомерных формах: ациклической и циклической (в схеме обозначены как **Mo1** и **Mo2** соответственно). По данным спектроскопии ЯМР, при использовании в синтезе реагента **H** полученный продукт находится преимущественно в циклической форме, в то время как если **H** заменить на широко распространённый в органическом синтезе фосфорсодержащий реагент **H'**, то образуется ациклический продукт, не вступающий в дальнейшую реакцию с диметилацетилендикарбоксилатом.



4. Установите структуры **G** – **K**, **H'**, **Mo1** и **Mo2**, если известны следующие спектроскопические данные:

- Для соединения **H'**: ЯМР ^1H (CDCl_3): δ (м.д.) 7.38–7.32 (м). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ (м.д.) 133.76 (д), 128.72, 128.53, 128.48. ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ (м.д.) –5.40 (д – дублет, м – мультиплет);

- Для соединения **H**: ЯМР ^1H (CDCl_3): δ (м.д.) 7.59 (2H), 7.45 (1H), 7.39 (2H), 7.15 (2H), 7.00 (2H). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ (м.д.) 146.5, 141.7 (д), 131.7, 128.5, 128.4, 122.7, 113.0. ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ (м.д.) 180.1. В масс-спектре **H** пик молекулярного иона наблюдается при $m/z = 216.03$.

5. В какой широко используемой в органическом синтезе реакции применяются реагенты, содержащие ту же функциональную группу, что возникает на стадии **J** → **Mo1**?

6. Назовите объекты, в честь которых получили названия сидноны, мюнхноны и монреалоны. Попробуйте объяснить, почему именно эти объекты были выбраны для названия этих классов соединений.