

Одиннадцатый класс

Задание 11-1

В 1815 году известный французский ученый Ж.Л. Гей-Люссак установил химическую формулу летучей жидкости **A**, имеющей характерный запах и кипящей при температуре 26 °С (пары **A** легче воздуха). Корень слова в русском и греческом названиях вещества **A** указывает на цвет красителя, из которого впервые было выделено **A**.

1. Запишите структурную формулу **A**. Определите геометрическое строение молекулы и укажите степени окисления всех элементов. Какое простое вещество изoeлектронно **A**, то есть содержит столько же электронов?

Вещество **A** – сильный яд (при содержании **A** в воздухе 300 частей на миллион (ppm) смерть наступает за 10 минут)!

2. За минуту человек вдыхает около 10 литров воздуха (25 °С). Какая масса яда **A** является смертельной?

Источником отравлений этим веществом нередко являются ядра абрикоса, содержащие *амигдалин*, способный под влиянием фермента эмульсина в организме человека гидролизироваться на вещества **A**, **B** и **C**. Интересно, что **B** является антидотом яда **A**. Небольшие количества вещества **B** постоянно присутствуют в крови человека, поэтому при медленном поступлении очень малых доз яда **A** происходит его обезвреживание. Раствор **B** применяется в медицинской практике как препарат общеукрепляющего действия. Вещество **C** обладает запахом, похожим на запах **A**.

3. Выведите молекулярную формулу *амигдалина*, если известно, что это четырехэлементное соединение содержит 52,5 % углерода, 5,9 % водорода и 38,5 % кислорода по массе. Молярная масса вещества составляет 457 г/моль.

4. Определите формулы веществ **B** и **C**, если известно, что их молекулы содержат 6 и 7 атомов углерода, соответственно, а массовая доля углерода равна 40,0 % и 79,2 %.

5. Напишите уравнение гидролиза амигдалина.

Известно довольно много антидотов вещества **A**, используемых для лечения отравлений. Одним из них является раствор тиосульфата натрия, который переводит **A** в вещество **D** – сильную бескислородную кислоту, состоящую из 4-х элементов.

6. Запишите формулу и название вещества **D** и схему реакции его получения из **A**.

Щелочи взаимодействуют с веществом **A**, образуя растворимые соединения. Взаимодействие с едким натром приводит к образованию соединения **E**, которое используется для извлечения золота из руд. В результате взаимодействия вещества **A** с едким кали образуется вещество **E₁**, чье название часто встречается в детективных романах, в которых описываются истории с применением смертельных ядов! В судебной практике известны случаи, когда препарат **E₁**, доставленный на анализ, при исследовании оказывался неядовитой солью **F**, т. к. хранился в открытом сосуде на воздухе.

7. Запишите формулы и названия веществ **E**, **E₁**, **F**.

8. Как вещество **E** используется для извлечения золота из руд? Запишите уравнения реакций.

9. Объясните, почему теряются ядовитые свойства вещества **E₁** при длительном хранении на воздухе. Запишите уравнения реакций.

Задание 11-2

Неорганическая средняя соль **A**, в таблице растворимости школьного учебника для которой указан знак «р» обладает следующими свойствами:

а) В водном растворе **A** ($\text{pH} = 9.248$) могут быть обнаружены 2 молекулы (**B**, **B**) и 3 иона (**X**, **Y** и **Z**), кроме ионов, образующихся при диссоциации воды. Концентрации молекул и ионов в растворе:

$$[\text{B}] = 10^{-0.998} \text{ M}; \quad [\text{B}] = 10^{-3.251} \text{ M};$$

$$[\text{X}] = 10^{-1.002} \text{ M}; \quad [\text{Y}] = 10^{-1.003} \text{ M}; \quad [\text{Z}] = 10^{-4.357} \text{ M};$$

б) Разложение сухой соли **A** при нагревании является обратимой реакцией и сопровождается только образованием двух газов (н. у.).

1. Определите химическую формулу соли **A** и всех упомянутых частиц. Составьте уравнения реакций в водном растворе, приводящих к образованию соответствующих ионов и молекул.

2. Предложите способ получения сухой соли **A**.

3. Определите концентрацию раствора соли **A**.

4. Приведите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии **A** с водными растворами:

а) AlCl_3 ; б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

5. Используя концентрации ионов и молекул, вычислите константы равновесий, установившихся в растворе соли **A**. ($K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14}$).

Задание 11-3

Разложение дихлорэтана

1,2-дихлорэтан $\text{ClCH}_2\text{—CH}_2\text{Cl}$ при быстром нагревании до 850°C разлагается, отщепляя 1 молекулу хлороводорода. Эта реакция является реакцией первого порядка. Скорость реакций первого порядка пропорциональна концентрации c вступающего в реакцию вещества: $v = kc$, где k – константа скорости, а изменение концентрации реагента со временем описывается уравнением $c_t = c_0 e^{-kt}$, где c_0 – концентрация в начальный момент времени, c_t – концентрация по прошествии времени t .

1. Напишите уравнение реакции разложения дихлорэтана.

В указанных условиях в качестве побочного продукта образуется соединение **X**. Поэтому в промышленности реакцию проводят при 500°C и давлении 1–3 МПа, чтобы минимизировать образование **X**.

2. Напишите формулу соединения **X**.

Молекула дихлорэтана имеет 2 наиболее устойчивые конформации.

3. Изобразите структуры этих двух конформеров. Какой из них имеет более низкую энергию и почему?

Константы скорости процесса разложения для двух конформеров дихлорэтана различны и составляют в условиях реакции $k_1 = 690 \text{ c}^{-1}$ и $k_2 = 335 \text{ c}^{-1}$. Соотношение концентраций конформеров дихлорэтана при высокой температуре равно примерно 2 : 1 (больше того конформера, у которого константа скорости k_1). Оно не меняется в ходе реакции, так как равновесие между конформерами устанавливается очень быстро.

4. Через какое время половина начального количества дихлорэтана разложится?

5. Концентрация какого из конформеров, изображенных вами в ответе на вопрос 3, при высокой температуре больше и почему?

Задание 11-4

Положение полосы поглощения ($\lambda_{\text{макс}}$) хромофора $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$ для электронных $\pi \rightarrow \pi^*$ -переходов в УФ-спектрах α, β -непредельных карбонильных соединений можно рассчитать с использованием правил Вудворда-Физера: $\lambda_{\text{макс}} = \Sigma \Delta_i$, где Δ_i – вклад группы в значение $\lambda_{\text{макс}}$, а интенсивность поглощения D_i , согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, прямо пропорциональна концентрации вещества с коэффициентом пропорциональности ε (размерность $\varepsilon - \text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

Фрагмент	C=C-C=O _{альд}	C=C-C=O _{кет}	алкил в α-положении	алкил в β-положении
Δ_i , нм	207	215	10	12

С помощью УФ-спектроскопии исследовали реакции кротоновой конденсации буганона-2 (**I**) с алифатическими альдегидами **II** – **IV** в кислой среде:

Альдегид	Продукты	$\lambda_{\text{макс}}$, нм	D	$\lg \epsilon_{\text{макс}}$	
II	A	237	0,72	4,0	
	B	229	0,48	4,0	
III	C₁	227	0,45	4,0	
	C₂	237	0,90	4,0	
	C₃		185	0,03	3,3
			190		3,9
IV	D₁	237	0,57	4,0	
	D₂	227	0,19	4,0	

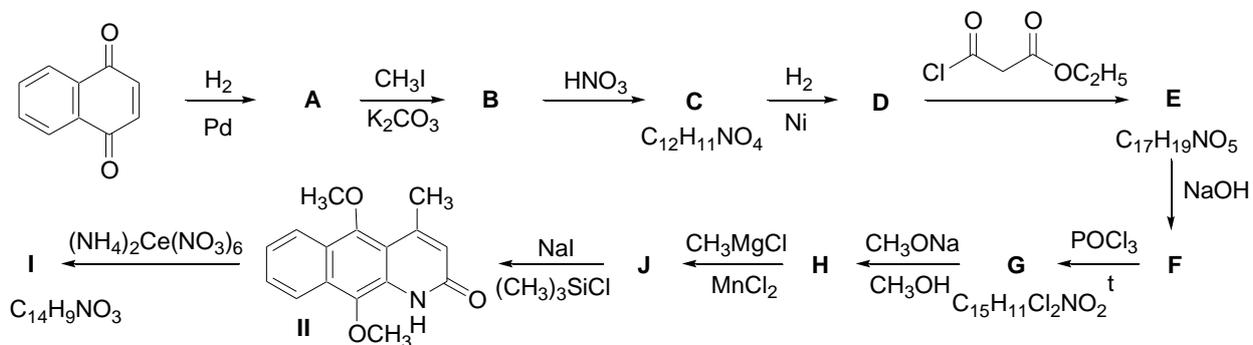
При решении полагайте, что рассчитанные $\lambda_{\text{макс}}$ **точно** совпадают с экспериментальными.

1. Установите состав смеси продуктов для реакций **I** с альдегидами **II** – **IV** в мольных %.
2. Рассчитайте интенсивность поглощения соединения **C₃** при 190 нм.
3. Для соединений с $\lambda_{\text{макс}}$ 227 нм, 229 нм и 237 нм дополните фрагменты C=C-C=O заместителями H (водород) или R (алкил).
4. Укажите, какой реагент (**I** или альдегид; группа CH, CH₂ или CH₃) выступало в роли карбонильной компоненты (реагировало по карбонильной группе), а какое – в роли метиленовой компоненты при образовании соединений с $\lambda_{\text{макс}}$ 227 нм, 229 нм и 237 нм.
5. Учитывая что $m(\mathbf{A})/m(\mathbf{B}) = 1,7$, рассчитайте отношение молярных масс $M(\mathbf{A})/M(\mathbf{B})$ и на основании этого установите структурные формулы **II**, **A** и **B**.
6. Определите структурные формулы **III**, **IV**, **C₁**–**C₃**, **D₁** и **D₂**, если:
 - вещества внутри серий **C₁**–**C₃** и **D₁**–**D₂** являются изомерами;
 - $M_{C_i} + M_{D_i} = 2M_A$;
 - для вещества **C₃** нет геометрических изомеров.

Задание 11-5

Азаантраценоны – природные соединения, представляющие значительный интерес с точки зрения их фармакологических свойств. Так, в 1999 г. из дерева «хао-лаам», растущего в Таиланде, был выделен марканин **A** (**I**), проявляющий антираковые и

противомалярийные свойства, а в 2000 г. из растения *Polyalthia suberosa* был впервые выделен каласинамид (**II**), являющийся предшественником марканина А как в лаборатории, так и, скорее всего, в природе. Простой синтез этих соединений из простого исходного – нафтохинона-1,4 – был описан в 2009 немецкими учеными.



Расшифруйте схему синтеза каласинамида (**II**) и марканина А (**I**) – вставьте в схему графические формулы веществ **A**, **B**, **C**, **D**, **E**, **F**, **G**, **H**, **J**, **I**, учитывая, что нитрат аммония–церия(IV), использующийся на последней стадии синтеза, является сильным окислителем.