

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

«Ковалентный» металл

Металл **М** широко применяется в металлургии. Так его использование в качестве легирующего компонента обеспечивает одновременное увеличение коррозионной стойкости и прочностных свойств стали.

В промышленности металл **М** получают обжигом минерала **А**, содержащего 60.0% **М** по массе, при температуре 900 – 1000 °С (*р-ция 1*), в ходе этой реакции все элементы меняют свои степени окисления. Образующееся вещество **В** дополнительно очищают и восстанавливают водородом (*р-ция 2*).

Соединения этого металла в низких степенях окисления могут содержать связи металл-металл, т.е. являются кластерами. Примером такого соединения может служить вещество **Х**, получаемое путем нагревания карбонила металла **М** с уксусной кислотой (*р-ция 3*). При этом выделяется газ с относительной плотностью по воздуху 0.837. В ходе анализа комплексного соединения **Х** был получен следующий элементный состав (в масс. %): 44.9% **М**, 22,4% С, 2,8% Н, 29,9% О.

Соединение **Х** является отличным исходным реагентом для получения других **М**-содержащих кластеров. Например, обработка **Х** концентрированной соляной кислотой при температуре ниже комнатной приводит к образованию хлоридного комплекса **У** (обменная *р-ция 4*).

Интересно, что дихлорид металла **М** содержит в своей структуре кластерные группировки **З**. Лиганды, входящие в состав кластерного иона, связаны намного прочнее внешних, поэтому при действии спиртового раствора нитрата серебра не удается полностью осадить все хлорид-ионы. Так, при сливании 50 г 5%-ного раствора дихлорида металла **М** и 150 мл раствора нитрата серебра с концентрацией 0.1 моль/л выпадает осадок массой 1.43 г (*р-ция 5*).

Вопросы:

1. Определите металл **М**. Определите неизвестные вещества **Х**, **У**, **А** и **В**, ответ обоснуйте.
2. Предложите способ очистки вещества **В**.

3. Определите кратность связи металл-металл в соединениях **X** и **Y**, учитывая, что для этих комплексов правило Сиджвика не выполняется и они имеют 16 электронную конфигурацию.
4. Установите состав и заряд кластерного иона **Z**, если известно, что в него входят 6 атомов металла **M**. Ответ подтвердите расчетом. Какую часть хлорид-ионов удается осадить?
5. Напишите уравнения реакций **1 – 5**.

Задача 11-2

*Ближний сосед лучше дальней родни
Пословица*

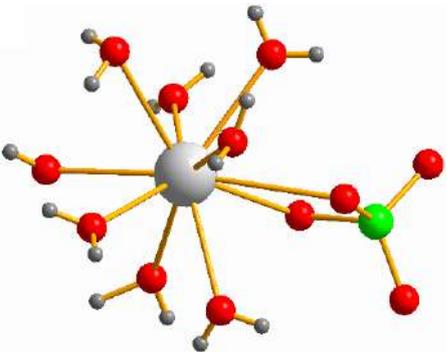
Структуру соединений в растворах исследовать достаточно сложно. Методами, позволяющими это делать, являются рентгеновская спектроскопия, в частности EXAFS, и рассеяние рентгеновских лучей под большими углами, которые позволяют определить на каком расстоянии находятся соседние атомы и оценить их количество. Эта информация не является полной, но позволяет высказывать обоснованные предположения о строении частиц в растворе.

Исследование водных растворов перхлората тория(IV) при различной кислотности среды дало следующие результаты, представленные в таблице. Приведены расстояния между атомами тория и его соседями, количество указано в пересчете на один атом тория, погрешность в измеренных расстояниях составляет ~5-10%.

p-p	pH [‡]	C(Th), M	Th - O		Th - Th	
			Расстояние, Å	Кол-во	Расстояние, Å	Кол-во
I	-0.70	1.06	2.45	9.0		
			4.59	12.0		
			6.85	10.0		
II	1.23	0.88	2.37	3.0	3.98	0.75
			2.47	5.0	4.72	0.13
			4.66	10.0	6.53	0.13
III	1.23	0.44	2.37	2.5	3.98	0.69
			2.47	5.5	4.72	0.10
			4.66	10.0	6.53	0.10
IV	2.35	0.53	2.39	4.67	4.02	1.33
			2.50	3.33	4.71	0.83
			4.63	8.0	6.52	0.33

[‡] Кислотность среды, водородный показатель $pH = -\log_{10}[H_3O^+] = -lg[H_3O^+]$

Из данных рентгеноструктурного анализа удалось уточнить структуру перхлората тория, на рисунке представлен фрагмент структуры, изображающий ближнее окружение иона металла, в таблице приведены некоторые межатомные расстояния.

	Расстояние, А	
Th - O (H ₂ O)	2.433 - 2.488	
Th - O (ClO ₄)	2.515(6); 2.757(7)	
Th - Cl	3.348(2)	
Th - Th	7.52 - 9.90	

Вопросы:

1. Определите кч[§] тория во всех частицах в растворе.
2. Предложите состав и строение всех частиц в растворе перхлората тория при различных рН, схематично изобразите строение частиц в растворах **I** и **II**. Ответы обоснуйте.
3. Качественный состав растворов при рН = 1.23 одинаковый, а количественный - разный, определите концентрации комплексов тория в растворах.
4. В каких условиях следует получать перхлорат тория? Выскажите предположение о составе осадка, образующегося при перекристаллизации перхлората тория из водного раствора. Ответ обоснуйте.

Задача 11-3

Каждое из соединений **A** – **G** образовано тремя элементами и содержит 44.4% углерода и 3.7% водорода по массе. Соединение **A** – бесцветная легкоподвижная жидкость с т. кип. 26.7 °С. Она смешивается во всех соотношениях как с протонными растворителями (водой, этанолом), так и с диметилловым эфиром, однако при длительном взаимодействии с водой медленно разлагается, образуя сперва олигомер **B**, а затем при длительном

[§] к.ч. – координационное число, число ближайших соседей, в структуре перхлората тория к.ч. металла равно 10.

стоянии соль **H**. Было выдвинуто предположение, что превращение **A** в ациклическое соединение **B**, обладающее дипольным моментом 7.8 D, является постадийным процессом, включающим последовательное образование в качестве интермедиатов соединений **C** и **D**. Однако все попытки зафиксировать **C** при обычных условиях были безуспешны; это соединение удалось лишь частично охарактеризовать в аргоновой матрице. Напротив, соединение **D** относительно стабильно, а его соль с 4-метилбензолсульфоновой кислотой коммерчески доступна. Реакция **D** с **A** приводит к образованию **B**. При взаимодействии с формамидом (HC(=NH)NH_2) **B** подвергается изомеризации с образованием производного имидазола **E**, реакция которого с одним эквивалентом **A** приводит к образованию продукта **F**.

Соединение **G**, изомер **A**, было детектировано астрономами в межзвёздном пространстве, но никогда не фиксировалось на Земле ввиду его значительной нестабильности по отношению к **A**. Считается, что соединение **A**, также найденное в межзвёздном пространстве, а также в атмосфере Юпитера и Титана (спутника Сатурна), сыграло основную роль в происхождении жизни на Земле, будучи предшественником и аминокислот, и нуклеиновых кислот. Однако для человека и многих животных оно является очень сильным ядом. Соединение **F**, напротив, играет важнейшую роль в жизни человека, являясь одним из азотистых оснований, входящих в состав РНК и ДНК.

1. Напишите структурные формулы соединений **A–G**.

При растворении в водном растворе KOH **A** образует соль **I**, которая при длительном хранении в воде разлагается с образованием соли **J** и бинарного газа **K**, которые также образуются из **H** при действии KOH .

2. Напишите формулы соединений **H–K**.

Многие растения для защиты от животных в период, когда плоды ещё не созрели, генерируют соединение **A**, а из него – производные с различными альдегидами, в первую очередь сахарами. С альдегидами эффективно реагируют также соединения **B**, **D**, **E** и **F**, причём в случае **B**

возможно образование как ациклического, так и циклического продуктов.

3. Напишите структурные формулы продуктов реакции соединений **A** и **B** (оба возможных продукта) с бензальдегидом.

Соединение **B** при кипячении с бинарным веществом **L** в ледяной уксусной кислоте образует другое бинарное вещество **M**, молекулы которого имеют плоское строение и ось симметрии третьего порядка. В свою очередь, вещество **L** (содержит 42.9% углерода по массе) можно получить окислением динатриевой соли тетрагидрокси-*пара*-бензохинона 25%-й азотной кислотой.

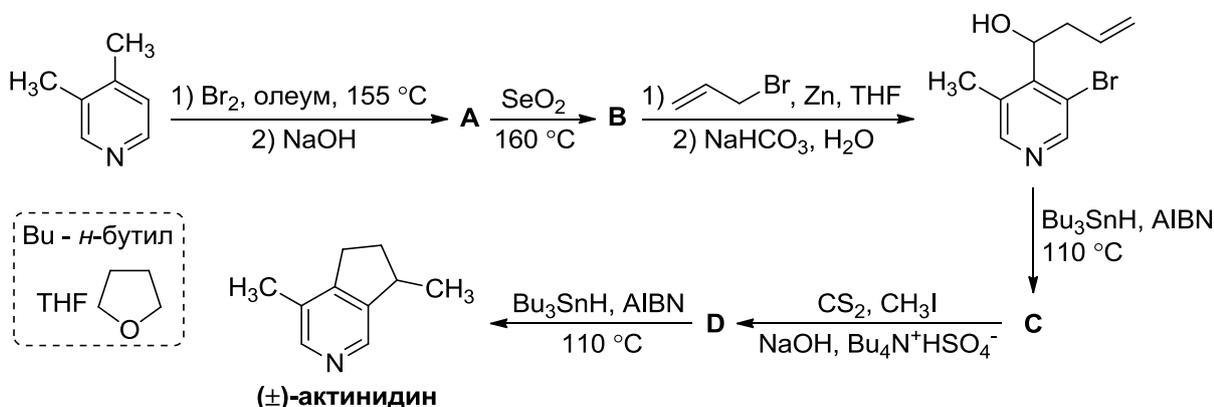
4. Напишите структурные формулы соединений **L** и **M**.

Задача 11-4

«Кошачьи секреты»

У всех есть свои маленькие слабости, даже у котов! Все мы знаем, что они просто не могут устоять перед флакончиком с валерианкой или мешочком с кошачьей мятой. Почувствовав их запах, наши пушистые друзья становятся очень ласковыми и игривыми, трутся и катаются по полу, ощущая полное наслаждение. На данный момент установлено несколько веществ, которые дают такой эффект на представителей кошачьих, в том числе и крупных.

В корнях валерианы лекарственной (*Valeriana officinalis*) содержится **актинидин** – производное пиридина. Получить его в виде рацемической смеси можно из 3,4-лутидина по следующей ниже схеме, где ключевой стадией является замыкание пятичленного цикла по радикально-цепному механизму.

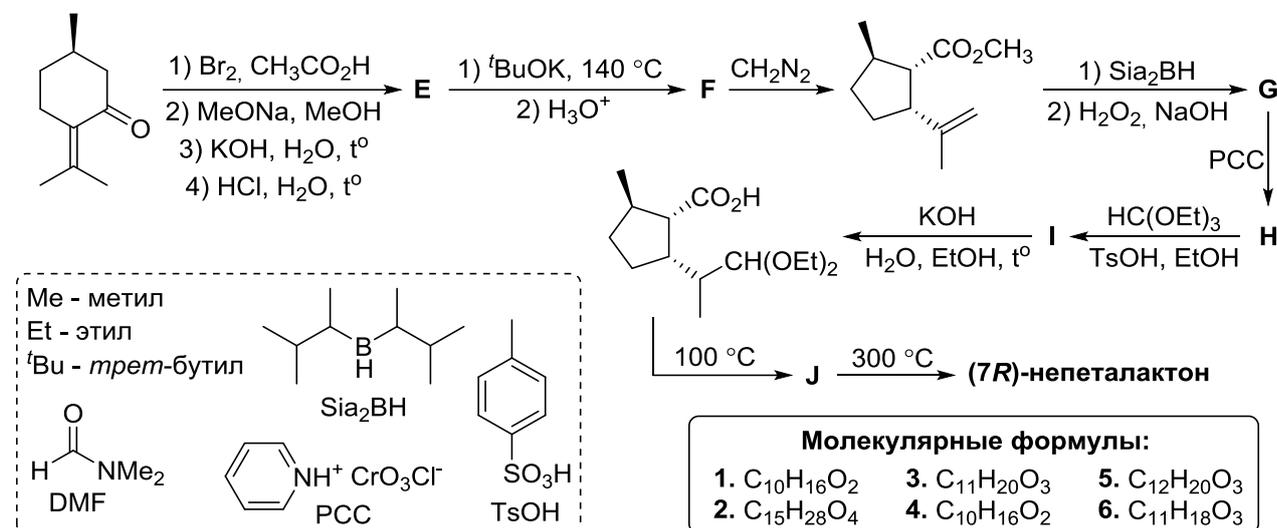


1. Приведите структурные формулы соединений **A–D**.

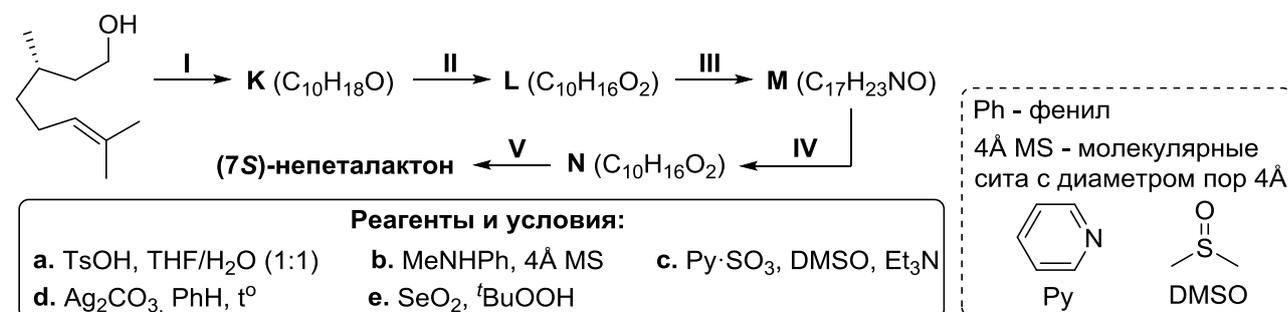
2. Описанным эффектом на кошек обладает лишь (*S*)-энантиомер **актинидина**. Приведите его структурную формулу.

3. Что такое AIBN и для чего его добавляют в приведённые выше реакции? Приведите его структурную формулу, название и уравнения реакций, объясняющие его использование.

Другим веществом, которое содержится в эфирном масле кошачьей мяты (*Nepeta cataria*), является **непеталактон**. Данное природное соединение представляет собой бициклический монотерпеноид, а в названии содержится информация о классе химического соединения. Известно множество способов синтеза его энантиомеров. Ниже приведены два из них, использующие оптически активные природные вещества (*R*)-пулегон и (*S*)-цитронеллол в качестве предшественников.



4. Соотнесите молекулярные формулы 1–6 с соединениями E–J и приведите их структурные формулы. Учтите, что одно из соединений с формулой C₁₀H₁₆O₂ имеет бициклическое строение. Соотнесение без объяснений или структурных формул не оценивается.



5. Соотнесите реагенты и условия проведения реакций I–V с предложенными в списке а–е. Приведите структурные формулы продуктов K–N. Учтите, что M

и **N** имеют бициклическое строение (без учёта фенильного заместителя). Соотнесение без объяснений или структурных формул продуктов не оценивается.

6. Нарисуйте структурные формулы энантиомеров (**7R**)- и (**7S**)-непеталактона и укажите абсолютную конфигурацию всех хиральных центров в этих соединениях.

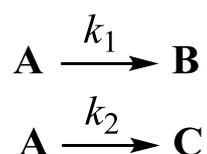
Задача 11-5

Параллельные реакции одинакового и разного порядка

Углеводород **A** – один из продуктов димеризации бутадиена. Это циклическое соединение, имеющее плоскость симметрии и два третичных атома углерода.

1. Установите структуру **A**.

При небольшом нагревании в ксилоле **A** изомеризуется параллельно в два углеводорода неразветвленного строения, **B** и **C**, которые являются геометрическими изомерами и имеют изолированные двойные связи:



Кинетические параметры для обеих реакций приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Реакция	Предэсп. множитель $A, \text{с}^{-1}$	Энергия активации E_a , кДж/моль
A → B	$1.2 \cdot 10^{11}$	110
A → C	$4.8 \cdot 10^{10}$	100

2. а) Сколько процентов **A** превратится в **C** при температуре 70 °С по окончании реакций?

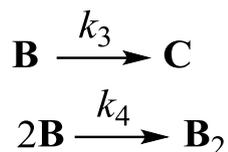
б) Изобразите структуры **B** и **C**, если известно, что **C** имеет плоскость симметрии.

в) Чему равен период полупревращения **A** при 70 °С? Сколько процентов **A** изомеризуется за 1 ч при этой температуре?

г) Предложите способ определения эффективной энергии активации для суммарного превращения **A** и, используя этот способ, рассчитайте её значение.

В газовой фазе при температурах выше 100 °С углеводород **B** также вступает

в параллельные реакции – он изомеризуется в С и одновременно димеризуется:



В таблице 2 приведены некоторые кинетические данные для этой системы при 120 °С.

Таблица 2

$t, \text{с}$	Суммарная скорость расщепления \mathbf{B} , $r_{\mathbf{B}}, \text{М / с}$	Скорость образования \mathbf{C} , $r_{\mathbf{C}}, \text{М / с}$	$c(\mathbf{B}), \text{М}$	$c(\mathbf{C}), \text{М}$	$c(\mathbf{B}_2), \text{М}$
0	$8.2 \cdot 10^{-9}$	$7.7 \cdot 10^{-9}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$	0	0
∞				$6.7 \cdot 10^{-4}$	

3. а) Изобразите возможную структуру \mathbf{B}_2 (без учёта стереохимии).
 б) Рассчитайте константы k_3 и k_4 .
 в) Заполните пустые места в нижней строке таблицы.
 г) Оцените любым разумным способом кинетический порядок x для суммарной реакции расщепления \mathbf{B} :

$$r_{\mathbf{B}} = k_{\text{эксп}} (c(\mathbf{B}))^x.$$

Дополнительная информация

Зависимость концентрации c реагента от времени для реакций 1-го порядка: $kt = \ln \frac{c_0}{c}$,

уравнение Аррениуса: $k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$.