

Одиннадцатый класс

Проверке подлежит только лицевая сторона бланка ответа! Все численные результаты должны быть подтверждены расчетом, хотя бы коротким. Все качественные ответы должны иметь обоснование, хотя бы короткое. В противном случае оценка 0 баллов.

Задача 11-1

«Цепи и кольца»

В реакции ионных при н.у. неорганических веществ **X** и **Y** в эквимольном соотношении основными продуктами являются вещества, имеющие циклическое строение, состоящие из повторяющихся звеньев, включающих три элемента **A**, **B** и **C**. Для синтеза цикла нужного размера подбирают условия реакции (растворитель/температура). Если для реакции брать небольшой избыток **X**, образуются вещества линейного строения, их цепь состоит из тех же звеньев, а начало и конец цепи не замыкаются вследствие присоединения к ним фрагментов молекулы **X**. Если же взять небольшой избыток вещества **Y**, то возможно образование трициклического продукта.

Состав представителя каждого вида продуктов (веществ):

П

Р

Р

р Вещество **3** содержит на четыре атома **B** больше, чем вещество **1**.

я Вещества **1-3** при нагревании с водным раствором КОН образуют смесь неорганических солей **4** (содержит **A**) и **5** (содержит **C**) и газ **6** с резким запахом (содержит **B**). Гидролиз **1** в нейтральной среде протекает ступенчато, без разрушения цикла вплоть до вещества **7** (четырёхэлементное соединение, не содержит **A**). В соли **4** анион тот же, что и в **Y**.

(Каждое из веществ **X** и **Y** способно обратимо разлагаться при нагревании, не давая твёрдого остатка.

Р

и

В

Б

Вопросы:

1. Определите элементы **A**, **B**, **C** и формулы веществ **X**, **Y**, **1** - **7**. Ответ подтвердите расчётом.
2. Для вещества **1** запишите уравнения реакции синтеза и взаимодействия с избытком **KOH**.
3. Приведите формулу вещества, содержащего **n** атомов **B**, принадлежащего к
а) линейных продуктов (в избытке **X**), б) трициклических продуктов (в избытке **Y**).
4. Изобразите структурные формулы веществ **1**, **2**, **3** и **7**.

о

м Задача 11-2

о В очередной раз оказавшись в Стране Чудес,

Л Алиса спешила на чаепитие к своим друзьям. Путь

О ей преградил столик с тремя баночками с потёртыми

Г наклейками, надписи на которых были одинаковы –

И «Хлорид молибдена», а рядом нарисованы буквы – **X**, **Y**

И или **Z**. На бумажке рядом с баночками было написано:

Ч «Хлориды содержат одинаковые структурные мотивы.

е Чтобы попасть на чаепитие к Шляпнику, тебе надо

с определить состав и строение хлоридов **X – Z**». Рядом стояли уже знакомый

К ей бутылёк с уменьшающей жидкостью, увеличивающая булочка и лежала

О мерцающая линейка.

М – И что мне со всем этим делать? – задумалась Алиса. Химию она знала

У прилично, но проводить качественное определение хлоридов молибдена

без дополнительных реагентов и данных она не могла никак. Рядом с ней

Р материализовалась улыбка Чеширского Кота, который промурлыкал: «EXAFS».

я – А что такое EXAFS? – спросила Алиса. Её пугали такие

Д аббревиатуры – они никогда до добра не доводили.

У _____

‡

‡ Гомологический ряд - группа химических соединений одного структурного типа,

отличающихся друг от друга по составу на определённое число повторяющихся

структурных единиц



– Это метод, в котором по поглощению рентгеновских лучей можно измерить расстояния между атомами в кристаллах, жидкостях и даже газах! Так можно понять качественный и количественный состав индивидуальных веществ и смесей.

Поглядев на линейку и бутылёк, Алиса придумала план. Взяв в руки линейку, она выпила порцию жидкости из бутылка, уменьшилась и попала в наномир. Всё резко потемнело, она видела лишь очертания атомов и электронных облаков. Наконец она сориентировалась, достала линейку и начала измерять расстояния между атомами в структуре. Расстояния получились такие:

Типы расстояний в X	Mo – Mo [§]	Mo – Cl
Межатомные расстояния, Å	8	4–2.26 4

Рассчитайте координационное число атомов молибдена в хлориде X. Определите формулу X; **приведите рассуждения** (они будут оцениваться!). Изобразите структурную формулу формульной единицы хлорида X.

Предложите условия синтеза X из молибдена, напишите уравнение реакции.

Справившись с X, Алиса отправилась мерить расстояния в Y. Он состоял из крупных молекул; расстояния между атомами молибдена и хлора в их составе оказались следующие:

Типы расстояний в Y	Mo – Mo	Mo – Cl
Межатомные расстояния, Å		– 2.51

Определите формулу хлорида Y, **приведите рассуждения** (они будут оцениваться!). Нарисуйте структурную формулу молекул Y (или опишите её словами).

[§] Здесь и далее приведены только ближайшие межатомные расстояния каждого типа. Справа от расстояний приведено их количество на один атом молибдена. При измерении Алиса выбирала в молекуле один атом молибдена и измеряла ближайшие расстояния каждого типа в пределах данной молекулы (расстояния и их количества приведены в таблицах). Вещества X - Z содержат по одному типу атомов молибдена.

Для вещества **Y** характерен полиморфизм^{**}. С учётом регулярного полимерного строения второго полиморфа **Y**, предложите возможные структуры для него (укажите строение возможных мономерных звеньев).

Предложите способ получения **Y** из **X**, напишите уравнение реакции.

Баночка с веществом **Z** стояла в кристаллизаторе с ацетоном и сухим льдом. Чтобы не замёрзнуть, Алиса быстренько промерила все ближайшие расстояния в **Z**; Mo – Cl были равны ~2.3 Å, Mo – Mo были равны ~6.0 Å. Съев припасённую увеличивающую булочку, Алиса вернулась на столик. В траве рядом она нашла лежащие рядом обрывки записей, описывающие процедуру синтеза **Z**, которые помогли окончательно понять картину:

Во фторопластовой ампуле охладили жидким азотом 3.0 г трихлорида бора, после чего добавил 0.3 г фторида молибдена. После нагревания смеси до – (газовыделения) удалось выделить **Z**».

Разрешив задачку, Алиса смогла добраться до друзей и выпить с ними вкусного чая.

Напишите формулу фторида молибдена, который был использован для синтеза реакции синтеза **Z**. Предложите метод синтеза этого фторида молибдена из простых веществ, напишите уравнения реакций.

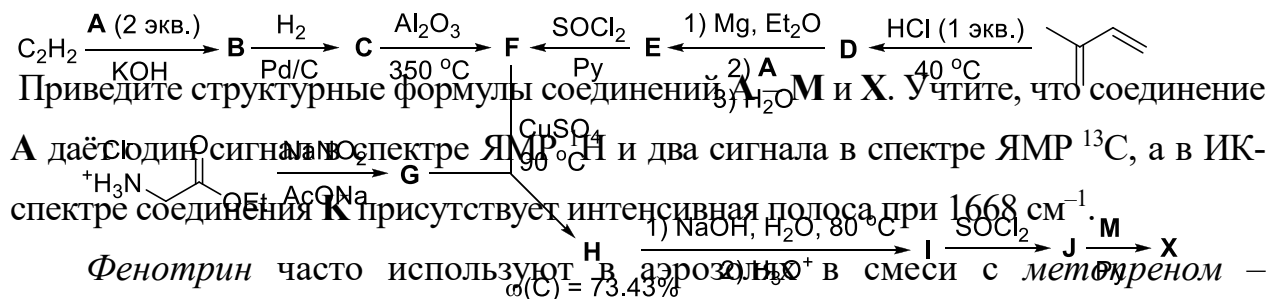
Задача 11-3

Инсектициды – химические препараты, применяющиеся для уничтожения различных видов насекомых, – массово начали использоваться в конце первой половины XX века. В настоящее время известно большое количество классов и поколений инсектицидов.

Фенотрин, также называемый сумитрином – один из первых инсектицидов, получивший широкое распространение в быту. Он представляет собой синтетический пиретроид первого поколения, который убивает взрослых

^{**} Полиморфизм – способность вещества существовать в различных кристаллических структурах. Простейшим примером полиморфизма является аллотропия фосфора или серы.

блех и клещей, проникая в организм насекомого через кожу. Также он использовался для уничтожения головных вшей у людей. *Фенотрин* применяется как компонент аэрозольных инсектицидов и в наши дни, год за годом подтверждая свою эффективность. *Фенотрин (X)* может быть получен согласно приведённой ниже схеме.



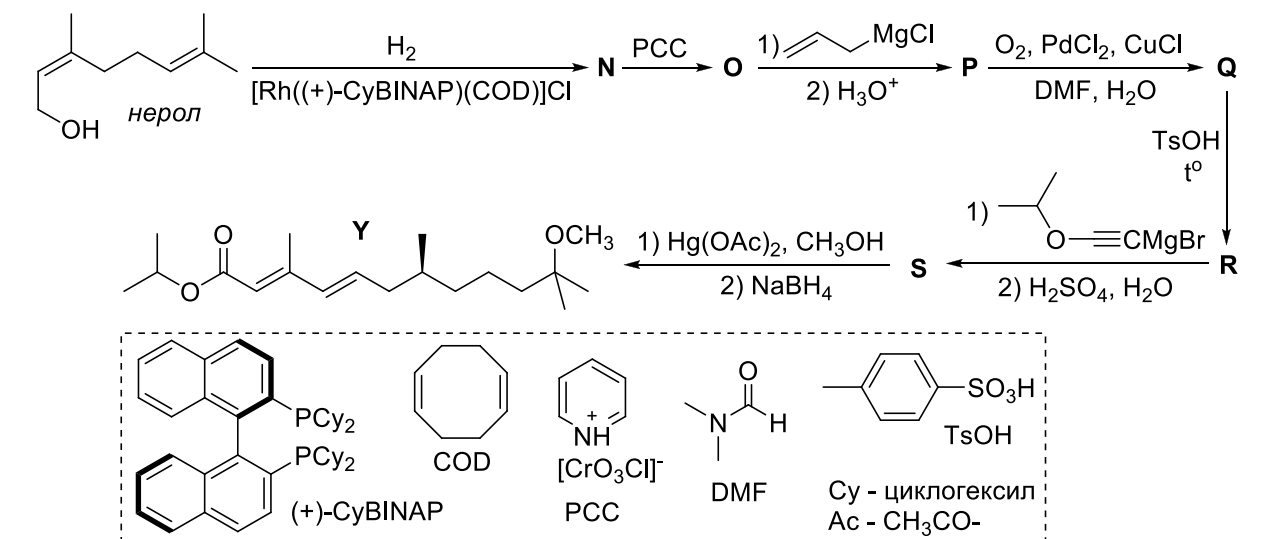
$H \xrightarrow[1) NaOH, H_2O, 80^\circ C]{CuSO_4} G \xrightarrow[AcONa]{OEt} K$

$H \xrightarrow[1) NaOH, H_2O, 80^\circ C]{CuSO_4} I \xrightarrow[2) A]{SOCl_2} J \xrightarrow{M} X$

$K \xrightarrow[100^\circ C]{DMSO, HBr} L \xrightarrow[2) Ph_2I^+ OTf^-]{1) t-BuOK} M \xrightarrow[NaBH_4]{DMSO} N$

$N \xrightarrow{PCC} O \xrightarrow[2) H_3O^+]{1) \text{алкен}, MgCl} P \xrightarrow[DMF, H_2O]{O_2, PdCl_2, CuCl} Q \xrightarrow[TsOH]{t^\circ} R \xrightarrow[2) H_2SO_4, H_2O]{1) \text{алкин}, CMgBr} S \xrightarrow[2) NaBH_4]{1) Hg(OAc)_2, CH_3OH} Y$

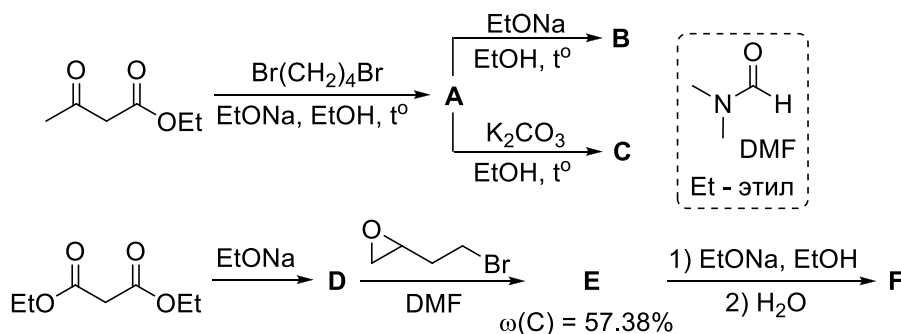
Et - этил
 Ph - фенил
 Py - пиридин
 DMSO - диметилсульфоксид
 TfO⁻ = CF₃SO₂⁻



Приведите структурные формулы соединений **N – S**.

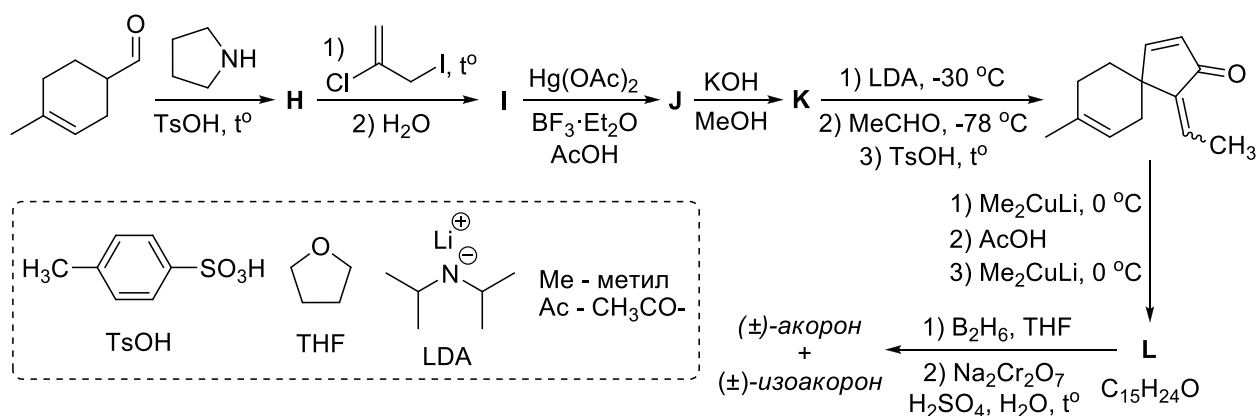
Задача 11-4

В органическом синтезе существует много методов построения функционализированных циклопентановых систем. Первые такие методы основывались на модификации ацетоуксусного и малонового эфиров. Примеры использования этих методов приведены ниже. Учтите, что при нагревании вещества **C** в щелочном растворе иода выпадает жёлтый осадок **G**.



Расшифруйте представленные схемы, изобразив структурные формулы веществ **A – G**.

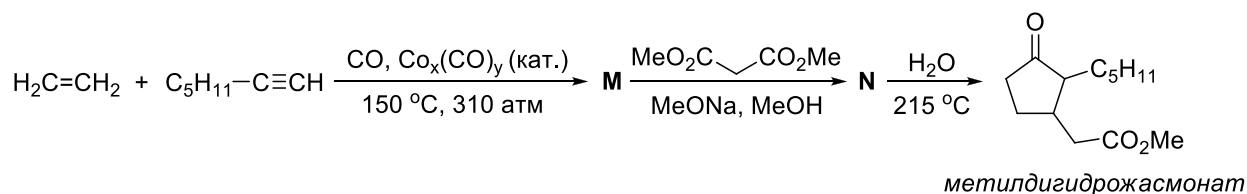
Более популярный метод получения циклопентановых систем основан на замыкании дикетонов с помощью реакций конденсации. Такой подход использовался при синтезе диастереомерных сесквитерпенов (\pm)-акорона и (\pm)-изоакорона из 4-метилциклогекс-3-енкарбальдегида американскими учёными в 1978 году. Схема этого синтеза приведена ниже.



Изобразите структурные формулы веществ **H – L** и (\pm)-акорона без учёта стереохимии.

В начале 1970-х годов Посоном и Кхандом были проведены исследования аддуктов алкинов с простейшим карбонилем кобальта $\text{Co}_x(\text{CO})_y$. Из таких аддуктов можно получать важные соединения по реакции, названной в честь этих исследователей. Например, из этилена и гептина-1 с выходом 48% можно

получить вещество **M**, содержащее пятичленный цикл – предшественник важного для парфюмерной промышленности душистого вещества *метилдигидрожасмоната*.



Определите индексы *x* и *y* в формуле простейшего карбонила кобальта, зная, что он удовлетворяет правилу 18 электронов.

Изобразите структурные формулы веществ **M** и **N**.

Задача 11-5

Активированный уголь против парниковых газов

Один из способов связывания парниковых газов – адсорбция на активированном угле. Последний представляет собой высокопористое вещество, получаемое из природного сырья путем карбонизации и активации. При карбонизации (пиролизе) происходит удаление кислорода и водорода из органических веществ, а оставшиеся атомы углерода образуют конденсированные ароматические фрагменты, имеющие плоское строение. Эти фрагменты перекрываются и накладываются друг на друга, образуя многочисленные поры (рис. 1).

Предположите, какие газы из перечисленных – водород, метан, угарный газ, углекислый газ, фтор – хорошо адсорбируются активным углем? Кратко объясните.

Будем считать, что активированный уголь имеет структуру графита, искаженную многочисленными порами.

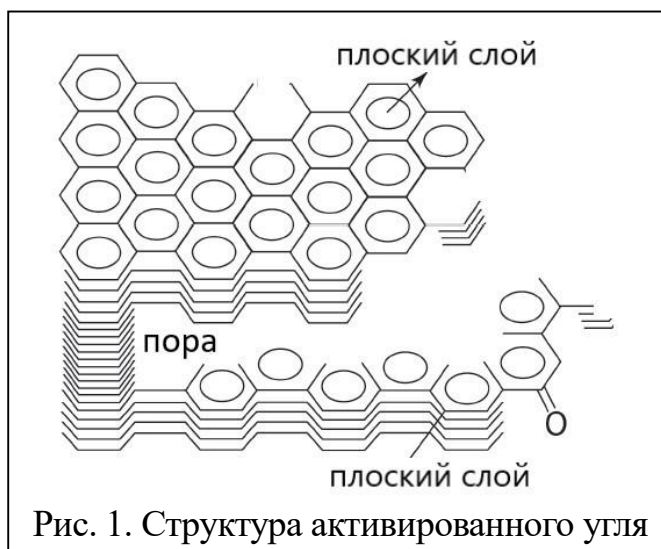


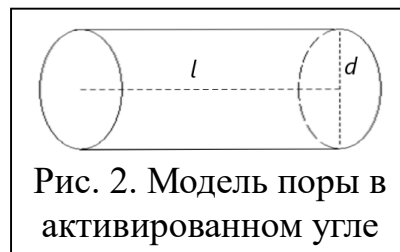
Рис. 1. Структура активированного угля

Плотность графита 2.23 г/см^3 , плотность угля 0.80 г/см^3 .

Рассчитайте общий объем пор в одном грамме угля.

Удельная поверхность угля – очень большая, около 1600 м²/г. Эта величина практически равна внутренней поверхности пор. Считая, что все поры представляют собой одинаковые цилиндры диаметра d и длины $l \gg d$ (рис. 2), рассчитайте диаметр пор.

Активированные угли довольно быстро адсорбируют углекислый газ. Процесс



хорошо описывается кинетикой первого порядка:

$$n_{\text{адс}}(t) = n_{\text{max}} \cdot (1 - e^{-kt}), \quad (\text{г}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{адс}) \quad n_{\text{адс}} - \text{количество}$$

адсорбированного газа, n_{max} – предельная адсорбция при данном давлении, k – опытная константа скорости. На одном из активированных углей за 20 с адсорбировалось 40 % газа при 298 К и 55 % при 343 К.

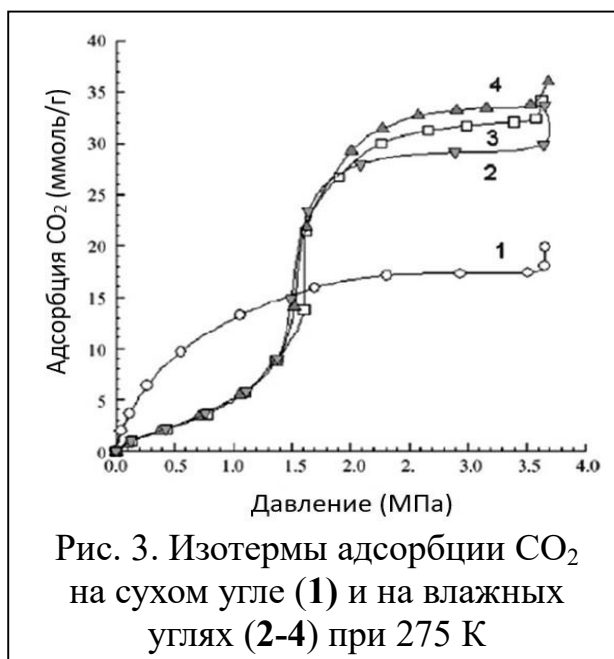
а) Рассчитайте энергию активации адсорбции.

б) За какое время выход адсорбции составит 99 % при 298 К?

в) Равновесие $\text{CO}_{2(\text{г})} \rightleftharpoons \text{CO}_{2(\text{адс})}$ при нагревании смещается влево. Сравните

между собой энергии активации адсорбции и десорбции и объясните результат.

Интересное влияние на адсорбцию углекислого газа на угле оказывает вода. При низких давлениях газа она затрудняет адсорбцию, а при высоких – усиливает ее (рис. 3). Дайте разумное объяснение обоим эффектам.



Дополнительная информация:

Объем цилиндра: $V = \pi d^2 l / 4$

Площадь поверхности длинного цилиндра ($l \gg d$): $S = \pi d l + \pi d^2 / 2 \approx \pi d l$

Уравнение Аррениуса: $k(T) = A e^{-E_a / (RT)}$

