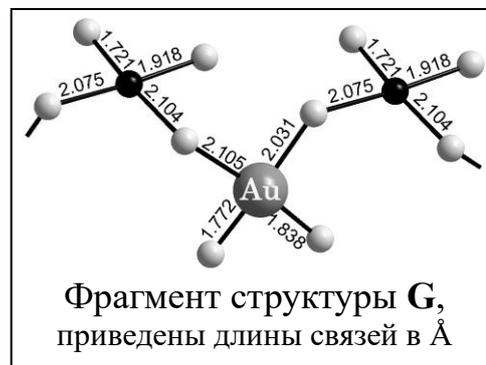
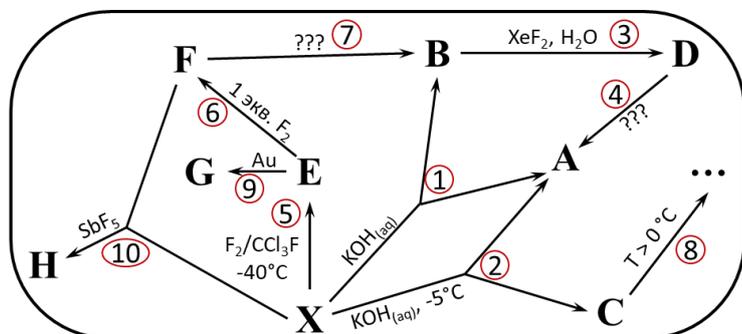


Одиннадцатый класс

Задача 11-1

На изображенной ниже схеме приведены превращения соединений **A – H**, содержащих в своем составе элемент **X**:



X – простое вещество, образованное элементом **X**. При его взаимодействии со щелочью при нагревании образуется смесь веществ **A** и **B** (*р-ция 1*), а если реакцию проводить при пониженной температуре ($-5\text{ }^\circ\text{C}$), то образуется смесь веществ **A** и **C** (*р-ция 2*). Пропускание дифторида ксенона через водный раствор **B** (*р-ция 3*) приводит к образованию вещества **D** с тем же качественным, но иным количественным составом. Вещество **D** в одну стадию можно превратить в вещество **A** (*р-ция 4*). При взаимодействии **X** со фтором в CCl_3F при $-40\text{ }^\circ\text{C}$ удается получить вещество **E** (*р-ция 5*), а дальнейшее фторирование 1 эквивалентом F_2 приводит к образованию вещества **F** (*р-ция 6*), причем его масса на 27,76 % больше массы **E**. Вещество **F** можно в одну стадию превратить в вещество **B** (*р-ция 7*). **E** – летучая жидкость соломенного цвета ($T_{\text{кип.}} = 125,8\text{ }^\circ\text{C}$), способная растворять золото (*р-ция 9*) с образованием соединения **G** (см. рисунок). Взаимодействие смеси **X** и **F** с избытком SbF_5 (*р-ция 10*) происходит без изменения степени окисления сурьмы и приводит к образованию ярко-красных кристаллов вещества **H** ($T_{\text{пл}} = 85,5\text{ }^\circ\text{C}$), содержащего два атома **X** на формульную единицу. Массовая доля **X** в **H** составляет $\omega(\text{X}) = 19,28\%$, а катион в 4,188 раза легче аниона. Кроме того, известно, что ни один из элементов не входит одновременно в состав катиона и аниона.

Вопросы:

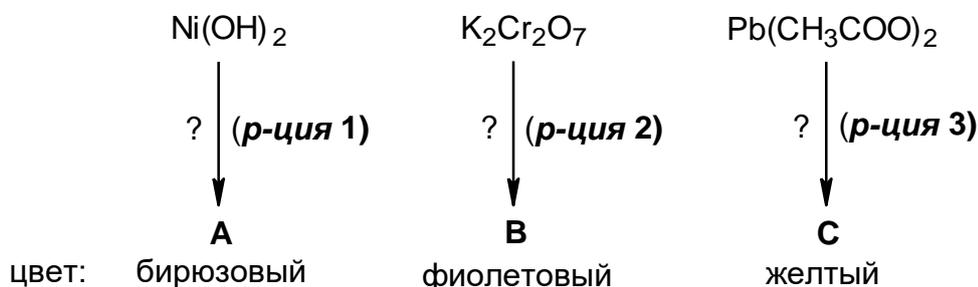
1. Определите неизвестные вещества **X** и **A – H**. Ответ обоснуйте, подтвердите расчетами. Изобразите строение аниона вещества **H**.
2. Напишите уравнения реакций 1–10.

Задача 11-2

Цветовая палитра

*«От рождения человеку дается вся палитра красок жизни,
а уж какие смешивать каждый сам решает.
Желаю всем сочных, ярких красок!»
с просторов сети «Интернет»*

Экраны современных смартфонов и телевизоров могут демонстрировать более 10 млн различных цветов и их оттенков. Данные цвета экранов могут быть воссозданы при помощи комбинации трех базовых цветов: красного, зеленого и синего. Вашему вниманию представляются одностадийные получения трех веществ **A**, **B** и **C**:



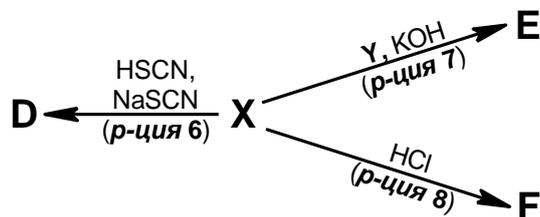
Цвета соединений **A**, **B** и **C** близки к цветам, которые получаются при попарном смешении красного, зеленого и синего света¹. Вещества **A**, **B** являются кристаллогидратами, а **C** – бинарное и не содержит кислород. Водный раствор вещества **A** реагирует с аммиачным раствором оксида серебра(I) (p-ция 4). Чистая соль **A** содержит 3,24 % водорода и 12,97 % углерода по массе. Вещество **B** является двойной солью, а при взаимодействии 50 г её 2,50 %-го раствора с избытком раствора нитрата бария выпадает белый осадок (p-ция 5) массой 1,165 г, не растворимый в кислотах и щелочах.

1. Напишите формулы веществ **A**, **B** и **C**. Состав вещества **B** подтвердите расчётом. Напишите уравнения реакций 1 - 5.

2. Для каждого из веществ **A**, **B** и **C** укажите световую пару (из указанных базовых цветов), при смешении которых на экране телевизора образуется цвет, соответствующий цвету этого вещества.

¹ Правила смешения цвета и света отличаются друг от друга!

При смешении же красок на палитре художника тремя чистыми цветами являются синий, желтый и красный. Вам представлена схема получения веществ **D**, **E** и **F**, водные растворы которых имеют близкие к указанным выше цветам.



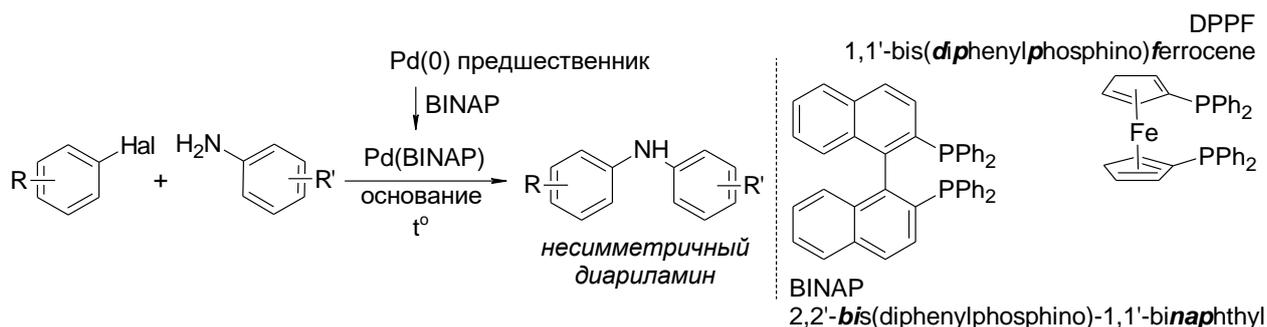
Железосодержащие вещества **X** и **Y** могут реагировать между собой (р-ция 9) с образованием нерастворимого в воде вещества **Z** синего цвета с $\omega(\text{Fe}) = 45,58\%$. При этом если из 1,000 г **Y** можно получить 1,327 г **Z**, то из такого же количества **Y** можно получить 1,42 г вещества **E**. Твердое вещество **F** является гексагидратом, его безводный вариант получают взаимодействием простых веществ (р-ция 10). Твердое вещество **D** при стоянии над концентрированной H_2SO_4 медленно теряет 9 молекул воды, что соответствует потере 23,51 % по массе.

3. Напишите формулы веществ **D**, **E**, **F**, **X–Z** и уравнения реакций 6 - 10. Какого цвета индивидуальные вещества **D**, **E** и **F**? Молярные массы всех зашифрованных веществ считайте целыми.

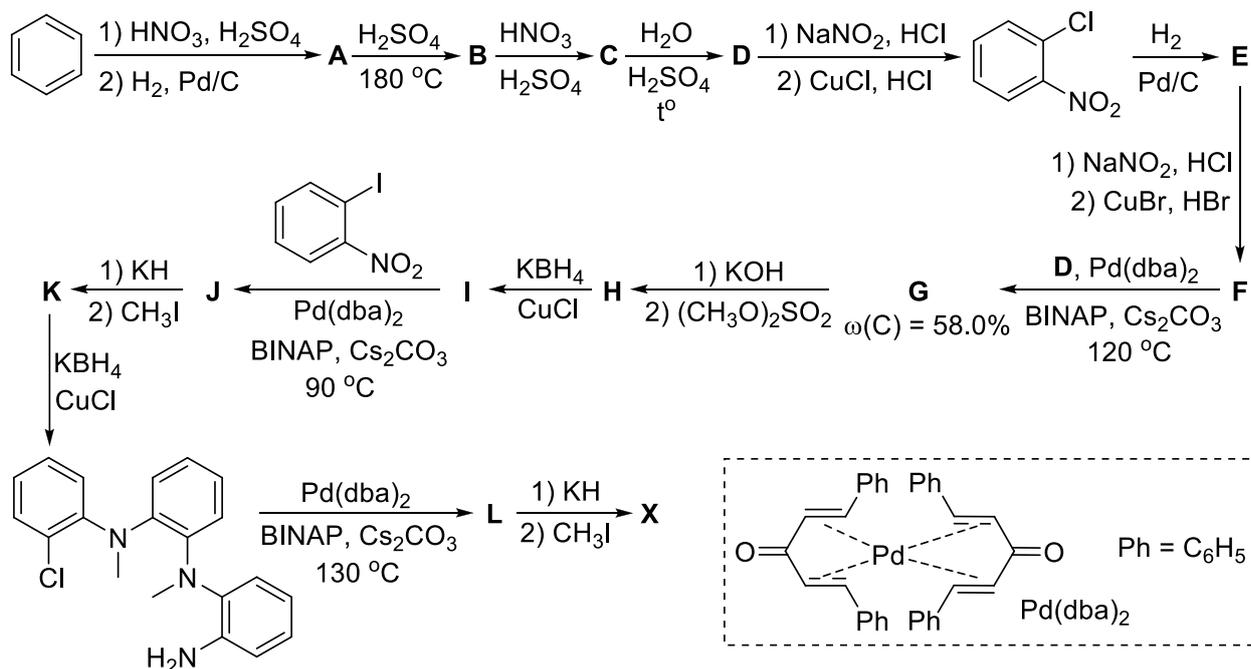
Задача 11-3

Одним из главных прорывов органической химии 1960-х годов стало использование в синтезе комплексов переходных металлов. Сегодня это направление исследований стало одним из приоритетных, и ни один номер научного журнала по органической химии не обходится без статей данной тематики. Использование переходных металлов в органическом синтезе позволило решить множество ранее нерешаемых задач и получить труднодоступные классическими методами соединения. Объединение двух фрагментов с разнообразной молекулярной сложностью с использованием комплексов переходных металлов получило название «кросс-сочетание» (дословно с англ. *перекрестное объединение*). Современным американским ученым Стивену Бухвальду и Джону Хартвигу удалось решить проблему

введения азотных заместителей в ароматические кольца и синтезировать разнозамещенные диариламины. Ими независимо было найдено, что в качестве катализатора этой реакции может быть использован комплекс Pd(0) со стерически нагруженными бидентатными фосфинами BINAP или DPPF. Активный катализатор обычно образуется непосредственно в реакционной смеси из коммерчески доступного предшественника – комплекса Pd(0) с очень лабильным лигандом (например, дибензилиденацетоном, dba), который легко замещается на бидентатный фосфин.



В 2010 году американские ученые из университета Лойолы в Чикаго и государственного университета Янгстауна, воспользовавшись методом Бухвальда и Хартвига, синтезировали триазациклофан **X**, который может использоваться для селективного распознавания ионов некоторых металлов за счет наличия в структуре трех атомов азота. Для синтеза **X** реакция аминирования была использована 3 раза! Схема синтеза соединения **X** представлена ниже.



Установите структуры соединений **A – L** и **X**. Известно, что соединение **X** относится к точечной группе симметрии C_{3v} (имеет поворотную ось симметрии 3-го порядка и три плоскости симметрии).

Задача 11-4

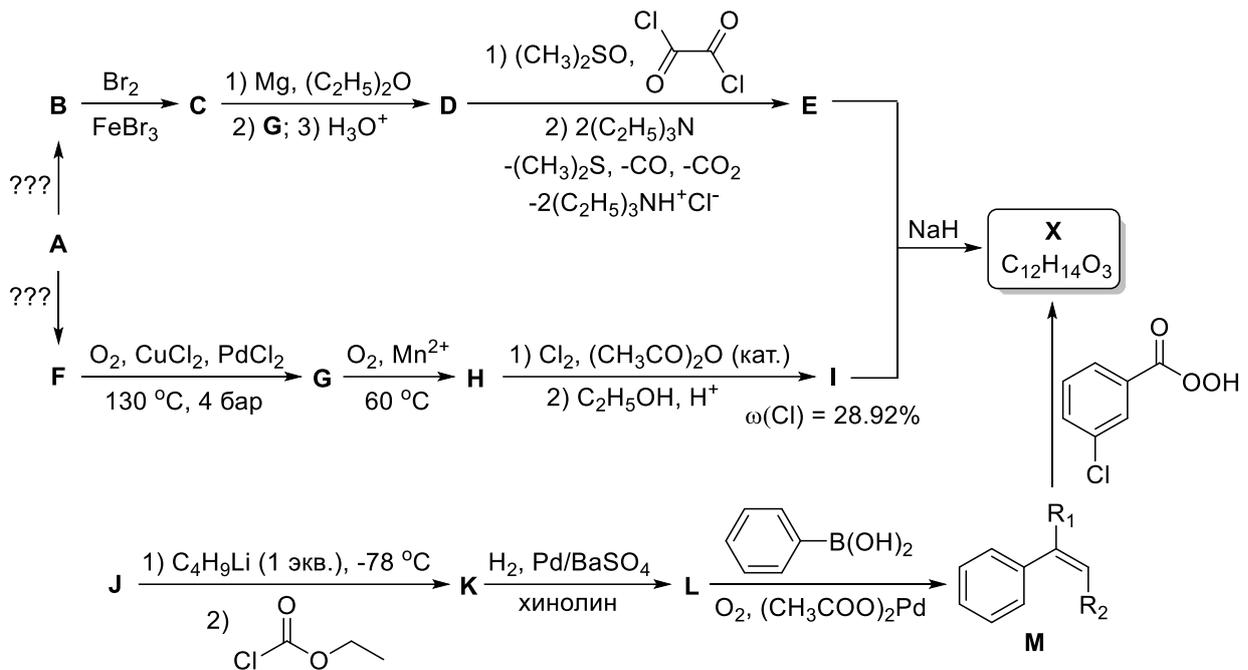
– Дорогая, где сахар?

– В банке из-под кофе с надписью «соль».

В XIX веке было открыто и выделено вещество **X**, которое носит тривиальное название «земляничный альдегид» из-за соответствующего запаха, а также поскольку тогда же по качественным реакциям был определён класс этого соединения. Оно и поныне используется в парфюмерной и пищевой промышленности для придания продуктам запаха земляники. Сейчас для его производства используется реакция веществ **E** и **I**, протекающая под действием гидрида натрия.

X можно синтезировать по методам, приведённым на схеме ниже. Оба стартовых вещества на верхней части схемы, **B** и **F**, можно в одну стадию получить из распространённого вещества **A**, которое является газообразным при н.у.

Альтернативный метод синтеза земляничного альдегида на своей ключевой стадии включает реакцию кросс-сочетания с участием **L** и фенилбороновой кислоты, в ходе которой образуется производное стирола **M**. Стартовое вещество **J** является ближайшим гомологом **A**.



Вещества **E** и **G** образуются в мольном соотношении 1 : 1 при мягком озонлизе алкена **Y**, содержащего 90,83 % углерода по массе и имеющего E-конфигурацию двойной связи, и дальнейшей обработке озонида цинковой пылью в уксусной кислоте. Если же обрабатывать полученный озонид водным раствором H_2O_2 , то продуктами будут вещества **E** и **H**.

1. Изобразите структурные формулы веществ **A** – **M**, **X** и **Y** (для **M** обязательно укажите строение заместителей R_1 и R_2). Предложите условия для проведения реакций **A** \rightarrow **B** и **A** \rightarrow **F** (см. обозначения « $???$ »).

2. Земляничный альдегид имеет некое сходство с некоторыми другими веществами – среди них есть вещества с тривиальными названиями кальцинированная сода, серный эфир и карбонильное железо. Приведите формулы каждого из этих соединений (для органических веществ используйте структурные формулы). Почему каждое из них носит именно такое тривиальное название? Причины для каждого из этих веществ приведите отдельно.

Примечание: в расчётах используйте молярные массы с точностью до сотых долей г/моль.

Задача 11-5

Способы поглощения углекислого газа

Многих (но не всех) людей на Земле беспокоит растущее содержание углекислого газа в атмосфере. Чтобы с этим бороться, надо или сокращать эмиссию, или поглощать избыток. Рассмотрим второй способ.

1. Десятки миллиардов тонн CO_2 ежегодно поглощаются мировым океаном. Концентрация газа в воде прямо пропорциональна его парциальному давлению. В настоящее время мольная доля CO_2 атмосфере составляет 400 м. д. (миллионных долей). Как и на сколько изменится рН мирового океана, если эта доля увеличится до 500 м. д.? Считайте, что содержащиеся в морской воде соли не влияют на равновесие диссоциации угольной кислоты.

Подсказка. Для ответа на этот вопрос значение константы кислотности не требуется.

2. а) Хорошими адсорбентами углекислого газа служат цеолиты – природные или синтетические алюмосиликаты натрия и кальция. В одном из цеолитов – равное число атомов натрия и алюминия, кальция нет, а содержание диоксида кремния равно 61,7 % по массе. Установите формулу цеолита, если дополнительно известно, что он не содержит воды.

б) Часть ионов натрия в цеолите заместили ионами кальция, при этом масса изменилась на 1,12 %. Увеличилась или уменьшилась масса? Сколько процентов ионов натрия заместилось?

Указание. В расчетах используйте целые относительные атомные массы.

3. Зависимость количества адсорбированного газа $n_{\text{адс}}$ от давления газа P хорошо описывается уравнением Ленгмюра:

$$n_{\text{адс}} = n_{\text{max}} \frac{KP}{1 + KP},$$

где K – константа равновесия между веществом в газовой фазе и адсорбированным веществом, а n_{max} – предельное количество вещества, которое может поглотить данный адсорбент. Один грамм синтетического цеолита поглощает 2,4 ммоль при давлении 10 кПа и 3,6 ммоль при давлении 30 кПа. Сколько килограммов цеолита минимально необходимо для поглощения 1 кг CO_2 ?

4. Адсорбция всегда сопровождается выделением теплоты. Как зависят

от температуры свойства цеолита:

- а) скорость адсорбции газа;
- б) количество адсорбированного газа при фиксированном давлении;
- в) предельное количество адсорбированного газа?

Обязательно дайте объяснение в каждом случае, можно кратко. Считайте, что структура цеолита при нагревании не изменяется, а уравнение Ленгмюра справедливо при любых обстоятельствах.