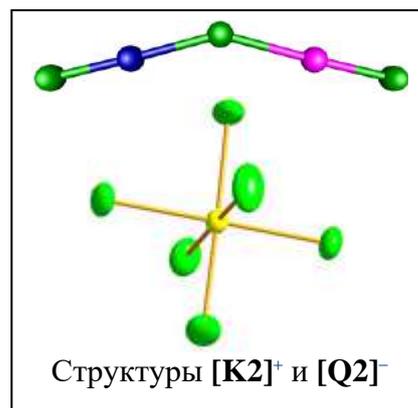


Одиннадцатый класс

Задача 11-1

Наручники для аниона – клетка для катиона?

Существуют ли действительно некоординирующиеся анионы? Разве не здорово было бы иметь возможность получать любые сумасшедшие, красивые или просто полезные катионы? В конденсированных фазах целевой катион должен быть связан с подходящим анионом. Это момент, когда возникают трудности и многие замечательные, волнующие идеи заканчивают в раковине из-за координации или разложения аниона. Однако, возможно, эти проблемы можно преодолеть с помощью новых слабокоординирующих анионов, часто такие анионы содержат в своём составе элемент **X**.



1. Приведите формулы двух слабокоординирующих анионов, не содержащих **X**, один из них точно содержится в таблице растворимости.

Заметим, что вещества **A** – **F** содержат в своем составе элемент **X**.

Соль, формулу которой можно записать в виде $[K_1^+][Q_1^-]$, синтезируют следующим образом: тетрагидридоалюминат лития смешивают с жидким веществом **A** ($\omega(H) = 0.427\%$), при этом образуется комплексная соль **B**. Затем вещество **B** вводят в реакцию со фторидом серебра, при этом получается вещество **C**. Наконец, соль **C** вводят в реакцию с эквимольным количеством бинарного вещества **Y** ($\omega(C) = 2.31\%$), при этом образуется соль $[K_1^+][Q_1^-]$. Для анализа навеску соли $[K_1^+][Q_1^-]$ массой 0.1023 г поместили в слой порошка оксида магния и нагревали в токе кислорода при 950 °C. Образовавшийся газ пропустили через серебряную сетку, затем охладили и последовательно пропустили через колонки с $CaCl_2$ и $Ca(OH)_2$. Масса колонки с гидроксидом кальция увеличилась на 56.3 мг.

Вещество **A** – одноосновная кислота с $K_a = 3.16 \cdot 10^{-6}$, раствор 0.771 г этой кислоты в 1.00 л воды имеет $pH = 4.00$.

2. Напишите формулы веществ **A** – **C**, **Y** и формулу соли $[K_1^+][Q_1^-]$. Ответ подтвердите расчётом.

Ещё одно интересное пятиэлементное соединение формулу которого можно записать в виде $[K_2^+][Q_2^-] \cdot 0.5E \cdot 2D$ ($\omega(As) = 13.33\%$, $\omega(D) = 7.12\%$), получают при взаимодействии трёхэлементной соли **F** ($\omega(As) = 22.09\%$) с бинарным веществом **E** в среде жидкого при -78 °C бинарного вещества **D**, которое играет роль растворителя. При -60 °C $[K_2^+][Q_2^-] \cdot 0.5E \cdot 2D$ в растворе в присутствии избытка **E** протекает окислительно-восстановительная реакция с образованием четырех продуктов, среди которых можно найти соль $[K_3^+][Q_2^-]$.

3. Запишите формулы веществ **D** – **F** и формулу четырёхэлементной соли

$[K_3^+][Q_2^-]$, если её можно представить как продукт реакции соединения веществ **F** и **E**. Напишите уравнение реакции $[K_2^+][Q_2^-] \cdot 0.5E \rightarrow 2D$ с избытком вещества **E** при $-60^\circ C$ и формулу соли $[K_3^+][Q_2^-]$.

4. Предложите способ синтеза простого вещества, образованного элементом **X**, используя в качестве единственного источника **X** вещество **D**, а также исходя из любых химических реагентов без использования электролиза. Напишите уравнение (-я) реакции(-й).

Задача 11-2

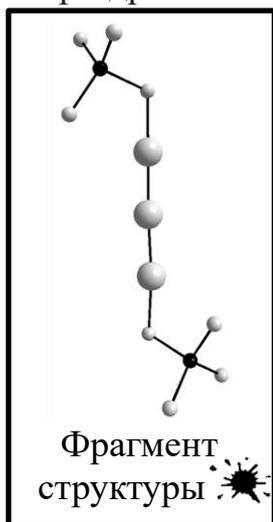
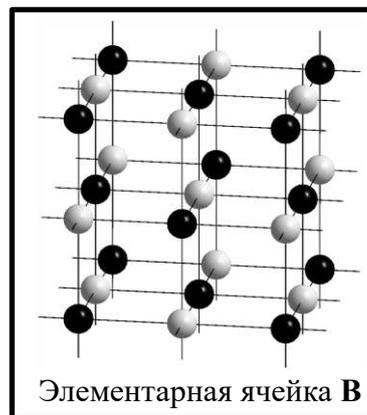
Студентка А. опять всё испортила и настаивала (совершенно случайно!) одинаковых класс: не сердитесь на неё, пожалуйста...

С уважением, доцент ☀

Серебро из глины и основатель Фив

B – токсичное соединение со структурой каменной соли является важным полупроводниковым материалом и используется как основное сырьё для производства соединений металла **C**. Для получения **D** вещество **B** ~~рируют~~ при $500-600^\circ C$, молярная масса выделяющегося в этой реакции газа примерно в 4 раза меньше молярной массы **B** (*р-ция 1*).

Гигроскопичное вещество **E** (соединение элемента **A**) растворяется в ацетонитриле, а в присутствии ~~рид-ионов~~ образует ~~комплексную~~ частицу **F**, фигурирующую в механизме ~~ацилирования~~ и ~~алкилирования~~ по Фриделю-Крафтсу. В частице **F** центральный атом имеет тетраэдрическое окружение.



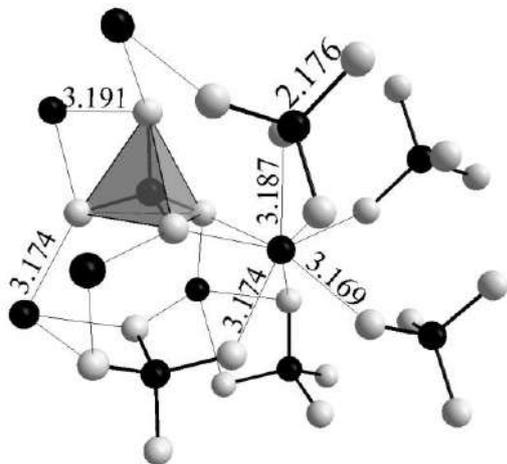
В 1890 году получено ~~черное~~ бинарное вещество **I** ($\omega(C) = \dots$ %), в котором, как считалось, металл **C** находится в необычной для него степени окисления. Но позже было доказано, что **I** – это смесь **D** и металла **C**.

В 1961 году из расплава, содержащего **D** и **E**, с добавлением **C** в присутствии влаги получили диамагнитные бледно-желтые иглы ионного вещества $[J][F]_2$, которое оказались первым соединением, действительно содержащим металл **C** в необычной для него степени окисления ☀

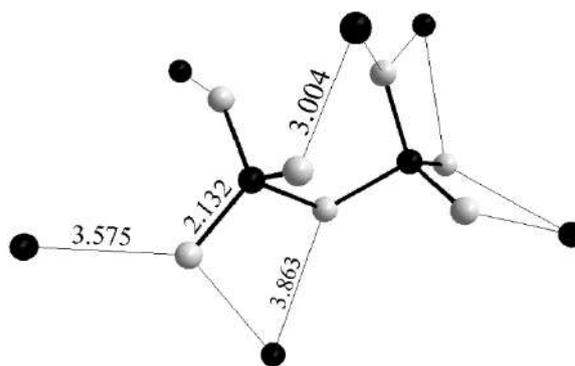
Образование катионов, подобных **J** более характерно для элемента **H**. ~~Безразличные~~ иглы соединения **O** сходного по строению с $[J][F]_2$ могут быть получены при охлаждении горячего раствора в бензоле смеси ~~ридов~~ **H** и **G**, взятых в мольном отношении 1:2. Если же в горячий бензольный раствор кроме упомянутых ~~ридов~~ поместить простое вещество **H**, то вместо бесцветных

кристаллов **O** образуются желтые кристаллы **N** (*p-ция 2*). Замена ~~рида~~ ряда **G** на вещество **E** даст вместо **N** гигроскопичное вещество **L**, содержащие комплексный анион **[F]** ($\omega(\mathbf{F}) = 35\%$).

Бинарное вещество **E** образует молекулярные кристаллы, а для элемента **G** характерно образование ряда ионных ридов. На рисунке представлены фрагменты структур 2-х таких соединений:



фрагмент структуры **S**



фрагмент структуры **P**

При взаимодействии избытка простого вещества **A** с высшим ~~ридом~~ ридом **G** (*p-ция 3*) образуется соединение **R**, его строение подобно **S**.

Дополнительная информация:

1. Плотность **B** равна 8.240 г/см^3 , параметры эл. ячейки: $a = b = c = 4.695 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
2. Элементы **C** и **H** находятся в n -группе, а **A** и **G** в $(n + 1)$ -группе таблицы Д.И. Менделеева.
3. **I** приняли за индивидуальное соединенине, потому что его «формула» может быть записана как $m\mathbf{C} \cdot h\mathbf{D}$, где m и h – небольшие простые числа.
4. Ион **J** диспропорционирует в водном растворе. При помещении $976 \text{ мг } [\mathbf{J}][\mathbf{F}]_2$ в воду после завершения реакции образуется 195 мг осадка (*p-ция 4*).
5. **N** и **L** изоструктурны.
6. Массовая доля **H** в **O** и **N** различается на 10.05% .
7. Для фрагмента структуры **S** тонкими линиями указаны все ближайшие ионные связи отмеченных черного атома и тетраэдра. На фрагменте **P** указаны ближайшие ионные связи ковалентного аниона. Расстояния указаны в \AA .

Вопросы:

1. Определите элементы **A, C, G, H**, а также все зашифрованные в условии задачи соединения и частицы. Ответ обоснуйте и, если возможно, подтвердите расчетом. В решении заполните таблицу

B	D	E	F	I	J	L	N	O	P	R	S

2. Запишите уравнения реакций **1 – 4**.

3. Как и с какими элементами связано название задачи?

4. Почему $[J][F]_2$ диамагнитно?

Задача 11-3

«*In medias res*»

Соли **X, Y** и **W** представляют собой бесцветные кристаллические вещества. При растворении в воде эти соли количественно разлагаются с образованием многокомпонентных растворов. Для определения состава солей провели два эксперимента. Сначала в 100 мл воды растворяли по 4.00 г соли, а затем добавляли избыток раствора нитрата серебра. Выпадавшие осадки отфильтровывали, после чего взвешивали (**опыт I**).

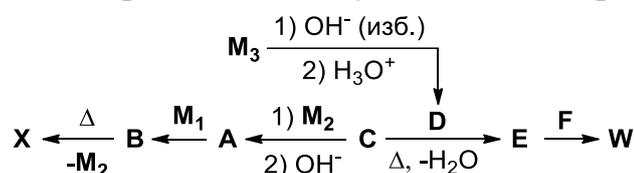
Полученные после **опыта I** фильтраты переносили в устойчивые к повышенному давлению ампулы, затем добавляли избыточное количество аммиачного раствора гидроксида серебра. Ампулы с полученным раствором запаивали и нагревали. При этом образовывалось некоторое количество тёмно-серого осадка; после прекращения образования осадка раствор остужали, затем осадок отфильтровывали и взвешивали (**опыт II**).

Массы осадков, полученных при проведении опытов, приведены ниже.

Соль	X	Y	W
Опыт I	... + AgNO ₃		
Масса осадка, г	5.076	6.129	8.960
Цвет осадка	жёлтый	белый	
Опыт II	... + [Ag(NH ₃) ₂]OH		
Масса осадка, г	9.331	18.45	6.744
Цвет осадка	тёмно-серый		

1. Определите состав солей **W – Y**, ответы подтвердите расчётом и объясните ход решения. Предложите структурные формулы катионов, входящих в состав этих солей.

Соли **X** и **W** можно синтезировать по следующей схеме превращений:



Буквами **M₁ – M₃** обозначены соединения, содержащие одни и те же три

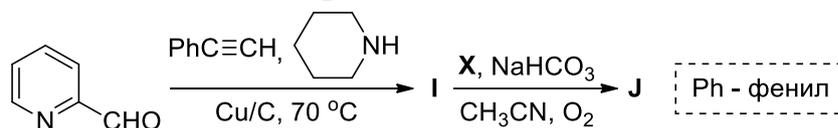
элемента. Побочные неорганические продукты реакций на схеме не приведены, везде, где не указано иное, вещества реагируют в мольном соотношении 1 : 1. При действии **F** на **E** также выделяется резко пахнущий газ **G** неорганической природы, при растворении в воде дающий кислую реакцию среды.

2. Напишите структурные формулы веществ **A – F** и молекулярные формулы веществ **M₁ – M₃** и **G**.

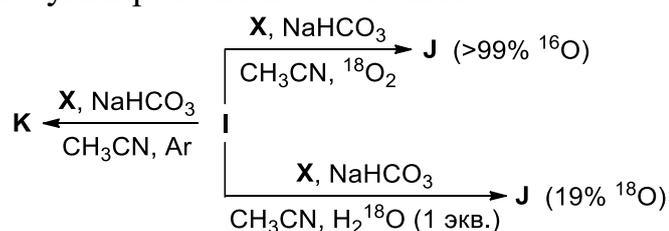
Соль **W** является весьма реакционноспособной, например, она может реагировать с анизолом (метоксибензолом). Обработка полученного после этой реакции раствора водой приводит к образованию вещества **H** с пряным запахом в качестве основного продукта.

3. Напишите структурную формулу вещества **H**.

Соль **X** можно использовать как реагент в органическом синтезе для самых разных приложений. В 2022 году исследователи из университета Аликанте (Испания) сообщили об использовании **X** (его генерировали *in situ*) для функционализации некоторых ароматических систем по приведённой ниже схеме.



Для исследования механизма последней стадии была предпринята попытка провести реакцию в атмосфере аргона, однако при этом продукт **J** практически не образовался (вместо него был получен продукт **K**). На воздухе реакция прошла успешно, однако при проведении реакции в атмосфере изотопно обогащённого кислорода $^{18}\text{O}_2$ продукт **J** не оказался обогащён изотопом ^{18}O . При добавлении же небольшого количества изотопно обогащённой воды H_2^{18}O в реакционную смесь на воздухе продукт оказывается в значительной степени обогащён изотопом ^{18}O . Описанные превращения суммированы на схеме ниже.



4. Напишите структурные формулы веществ **I – K**. На основании вышеописанных данных предложите механизм превращения **I** → **J** (можно изобразить схему или подробно описать словами). Для вещества **I** известны спектральные данные:

- ЯМР ^1H : δ 1.44 (квинтет, 2H), 1.70 (м, 4H), 2.98 (т, 4H), 6.03 (т, 1H), 6.34 (т, 1H), 6.75 (с, 1H), 7.08 (т, 1H), 7.14–7.24 (м, 2H), 7.37 (д, 2H), 7.55 (д, 1H), 7.93 (д, 1H) (с – синглет, д – дублет, т – триплет, м – мультиплет);

- ЯМР ^{13}C : δ 24.9, 27.1, 55.7 (соответствуют атомам углерода CH_2 -групп), 106.6, 111.0, 114.6, 118.5, 121.8, 126.8, 128.2, 129.2 (соответствуют атомам углерода CH -

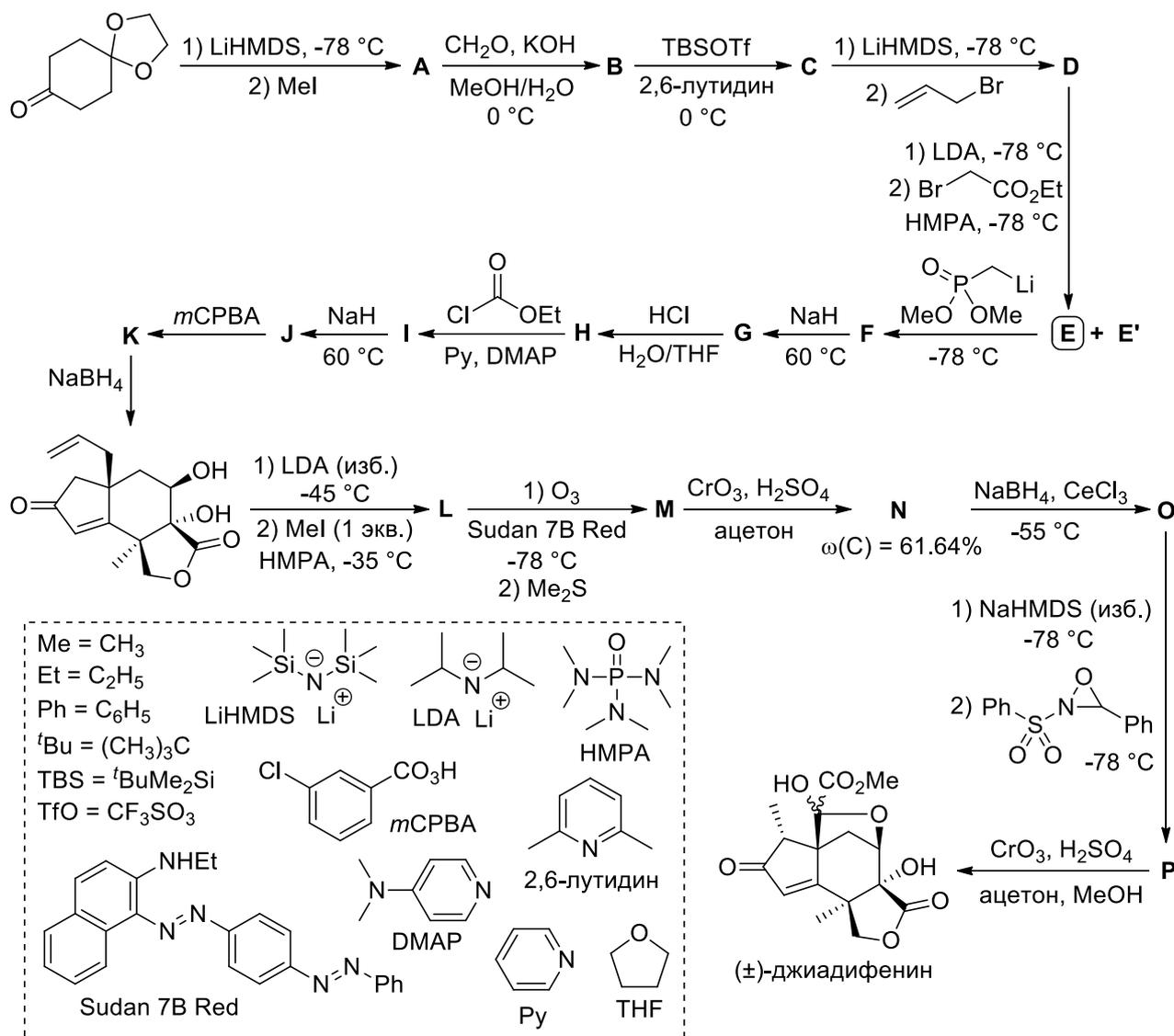
групп), 122.8, 126.1, 132.1, 133.3 (соответствуют четвертичным атомам углерода);

- по данным масс-спектрометрии высокого разрешения масса молекулярного иона 276.1593 г/моль.

Задача 11-4

Нейротрофины – вещества, поддерживающие жизнеспособность нейронов, а также индуцирующие их развитие, активность и апоптоз. Присутствующие в организмах нейротрофины представляют собой белковые молекулы. Снижение активности естественных нейротрофинов в организме человека приводит к прогрессированию ряда нейродегенеративных заболеваний, таких как болезнь Альцгеймера, болезнь Паркинсона и болезнь Гентингтона. Однако некоторые органические вещества небелкового происхождения также могут проявлять нейротрофическую активность, благодаря чему их можно использовать для поддержания нормальной жизненной активности у людей с вышеуказанными заболеваниями. В частности, такими свойствами обладает (–)-джиадифенин, впервые выделенный группой профессора Фукуямы из *Illicium jiadifengpi* – растения рода бадьянов. Первый синтез рацемического (±)-джиадифенина был проведён группой известного специалиста по полному синтезу сложных органических соединений профессора Сэмюэла Данишефски (Институт исследования рака им. Слоана-Кеттеринга и Колумбийский университет, Нью-Йорк). Ниже представлена схема этого синтеза.

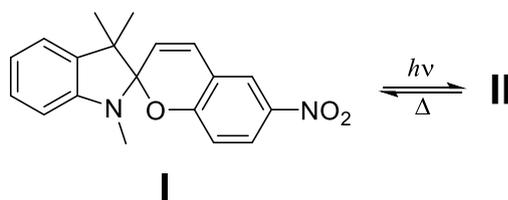
1. Напишите структурные формулы соединений **A – P** с учётом стереохимии там, где для этого достаточно данных. Вещества **E** и **E'** являются диастереомерами, которые были разделены на этой стадии (в последующем превращении было использовано только вещество **E**). В спектре ЯМР ¹³C вещества **F** присутствуют только два сигнала в области химических сдвигов более 150 м.д. (при 215.2 и 199.6 м.д., соответственно).



Задача 11-5

Цвет при освещении

Некоторые бесцветные вещества при освещении изомеризуются, превращаясь полностью или частично в окрашенные вещества. Это явление называют фотохромизмом, оно имеет многочисленные применения. Пример фотохромного соединения – спиропиран **I**



При освещении одна из связей углерод-гетероатом разрывается и образуется вещество, представляющее собой цвиттер-ион **II**, в составе которого есть двойная связь в *транс*-конфигурации.

1. Изобразите структурную формулу **II**. Сколько π -электронов содержит сопряженная система в молекуле этого вещества?

Навеску вещества **I** массой 3.22 мг растворили в 20 мл этанола. Полученным раствором заполнили кювету спектрофотометра объемом 5 мл с длиной пути света 1.00 см. Раствор облучали светом с длиной волны 365 нм, мощность поглощённого излучения составила 6.8 мВт. В результате облучения бесцветный изначально раствор приобрел устойчивую пурпурную окраску.

2. Сколько времени необходимо облучать раствор для полного превращения находящегося в кювете вещества **I** в **II**? Примите, что все излучение расходуется только на реакцию, а побочных процессов нет.

3. Сразу после окончания облучения начинается обратная темновая реакция $\text{II} \rightarrow \text{I}$, в ходе которой раствор постепенно обесцвечивается. За ходом реакции можно следить, измеряя оптическую плотность на длине волны, соответствующей максимуму поглощения **II**. Чему равна эта длина волны? Предложите диапазон шириной 50 нм.

4. В таблице приведена зависимость оптической плотности раствора A от времени при температуре 25 °С. За начало отсчета времени принят момент окончания облучения.

t , мин	0	10	20	30	200
A	0.680	0.493	0.358	0.260	0.002

а) Определите порядок реакции $\text{II} \rightarrow \text{I}$ (подтвердите расчётом) и найдите время полупревращения вещества **II**.

б) При температуре 35 °С за время, определенное в п. а), прореагировало 95 % **II**. Найдите энергию активации реакции.

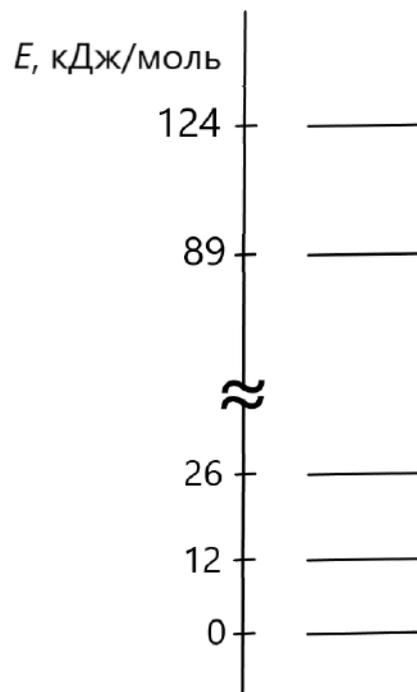
5. Весь эксперимент повторили, используя в качестве растворителя толуол, остальные условия эксперимента не изменились. После облучения бесцветный раствор приобрел голубой цвет. Обратная реакция в толуоле идет значительно быстрее, а время полупревращения **II** при нагревании от 25 до 35 °С уменьшается с 13 с до 5.7 с. Константа равновесия $\text{I} \rightleftharpoons \text{II}$ при 25 °С в толуоле в 340 раз меньше, чем в этаноле.

На энергетической диаграмме ниже за точку отсчета взята энергия вещества **I** в этаноле и в толуоле. Остальные неизвестные уровни энергии отнесите к 4 состояниям (при 25 °С):

- вещество **II** в толуоле
- вещество **II** в этаноле
- переходное состояние (ПС) реакции **II** → **I** в толуоле
- переходное состояние (ПС) реакции **II** → **I** в этаноле

Энтропийным фактором можно пренебречь. Ответ обязательно обоснуйте с помощью рассуждений и/или расчетов.

6. Оцените, каким может быть время полупревращения **II** → **I** при 25 °С, если в качестве растворителя взять эквимольную смесь этанола и толуола.



Физические константы, формулы и уравнения

Постоянная Авогадро $N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$

Скорость света $c = 2.998 \times 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$

Постоянная Планка $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$

Закон Ламберта–Бера $A = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon l c$

Энергия кванта света $E = \frac{hc}{\lambda}$

0-й порядок: $kt = c_0 - c$

Зависимость концентрации от времени 1-й порядок: $kt = \ln \frac{c_0}{c}$

2-й порядок: $kt = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0}$

Уравнение Аррениуса $\ln k = \text{const} - \frac{E_a}{RT}$

Константа равновесия и энергия Гиббса $\ln K = -\frac{\Delta G^\circ}{RT}$