

11 класс

Задача 11-1

Пропусканием газообразного соединения **A** (плотность по неону 3,52) над горячей стружкой из нержавеющей стали можно получить вещество **B**, нашедшее в середине XX века применение в ракетно-космической промышленности. В предварительно вакуумированный сосуд объёмом 0,100 м³ поместили **B** массой 1,000 г и измерили зависимость давления в сосуде от температуры:

t, °C	-80	0	80	120	200	280
p, Па	154,4	218,7	315,1	449,3	744,7	883,8

A вступает в реакцию соединения с кислородом под действием электрических разрядов при низкой температуре. Продукт этой реакции **B** при н.у. – газ, который не реагирует с водой, но медленно реагирует с водным раствором КОН с образованием смеси солей в мольном отношении 1:3. При взаимодействии **B** и **B** в эквимолярном соотношении образуются продукты **A** и **Г**, а взаимодействие **Г** с метанолом даёт газообразный (н.у.) сложный эфир и побочный продукт **Д**.

- Установите формулы веществ **A** – **Д**, учитывая, что в их составе есть общий элемент.
- Составьте уравнения упомянутых в условии задачи химических реакций.
- Приведите структурные формулы молекул **B** и **B**. Какая химическая связь в молекуле **B** является наименее прочной? Рассчитайте энергию этой связи (кДж/моль).
- В эксперименте по измерению давления взята небольшая порция **B**. Какие проблемы появятся в ходе эксперимента, если порцию вещества увеличить в 100 раз?

Задача 11-2

Явление комплексообразования успешно применяется в различных отраслях химии.

В аналитической химии, помимо комплексонометрии, комплексообразование используется для маскирования мешающих ионов. Так, широко известна способность ионов фосфорной кислоты маскировать ионы железа(III), что, к примеру, используется при перманганатометрическом определении железа(II). Эффективность маскирования можно наглядно проверить на примере исчезновения окраски кроваво-красных комплексов [Fe(SCN)₃]. Окраска данных комплексов малозаметна глазу при остаточной их концентрации около 10⁻⁶ М. Для проверки эффективности маскирования за счет образования комплексов [Fe(H₂PO₄)₃] взяли навеску тригидрата роданида железа(III) массой 28,4 г, к ней добавили

необходимые количества дигидрофосфата натрия и буферного раствора с $\text{pH} = 3$ и довели полученный раствор дистиллированной водой до объема 1 дм^3 .

- а) Поясните, в чем заключается мешающее влияние ионов железа(III) при перманганатометрическом определении железа(II).
- б) Рассчитайте, какую минимальную массу дигидрофосфата натрия необходимо было добавить в раствор, чтобы в конечном растворе объемом 1 дм^3 окраска роданидного комплекса железа не была заметна. Считайте, что в растворе присутствуют лишь два комплекса: $[\text{Fe}(\text{SCN})_3]$ и $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3]$, их константы нестойкости равны соответственно $2 \cdot 10^{-5}$ и $5 \cdot 10^{-10}$. Для фосфорной кислоты: $\text{pK}_{a1}=2,14$; $\text{pK}_{a2}=7,20$; $\text{pK}_{a3}=12,37$, $\text{pK}_a(\text{HSCN})=0,93$.
- в) Предложите вещество, добавка которого вместо дигидрофосфата натрия позволит провести маскирование железа(III) более эффективно. Свой ответ поясните.

В неорганической химии комплексообразование незаменимо при синтезе соединений различных элементов, в том числе в необычных степенях окисления. К примеру, анионный лиганд **X** часто используется в этих целях. Так, для получения экзотического соединения **Y** используют калиевую соль **M**. Анион соли **M** представляет собой комплекс переходного металла с **X**, в котором этот металл проявляет свою типичную степень окисления +2. Массовая доля лигандов **X** в **M** составляет 43,19%. При растворении 4,82 г соли **M** в жидком аммиаке и последующем добавлении в раствор небольшого избытка металлического калия наблюдается выпадение желтого осадка **Y** массой 6,38 г.

Очевидно, что как для целей маскирования, так и для синтеза новых соединений необходимо иметь данные об устойчивости комплексов. Термодинамически одними из наиболее устойчивых являются комплексы ртути(II) и палладия(II) с лигандом **X**, с точки зрения кинетики же наиболее инертными являются желтые аквакомплексы металла **Z**. При комнатной температуре обмен одной молекулы воды в координационной сфере этого комплекса происходит раз в сотни лет! Этот же аквакомплекс получен не только в растворе, но и в составе квасцов **W**, по структуре аналогичных алюмокалиевым. Массовая доля щелочного металла в квасцах **W** составляет 18,12%. Если к раствору квасцов добавить щелочь, будет наблюдаться выпадение темно-зеленого осадка **Q**, растворимого в кислотах.

- а) С помощью расчета установите формулы соединений **X**, **Y**, **M**, **Z**, **W**, **Q**. Приведите формулу инертного аквакомплекса металла **Z**. Парамагнитным или диамагнитным является этот ион?
- б) Устойчивость экзотического аниона **Y** и инертность желтого аквакатиона металла **Z** может быть объяснена одним и тем же правилом. Сформулируйте его.

- е) Приведите уравнения реакций образования темно-зеленого осадка **Q**, а также уравнения реакций его растворения в водных растворах серной и хлороводородной кислот.

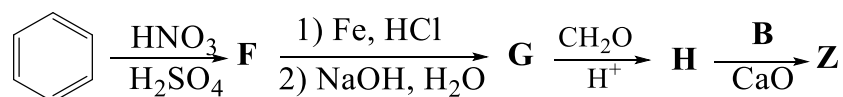
Задача 11-3

В 1984 году в индийском городе Бхопал произошла одна из крупнейших аварий в истории мировой химической промышленности. Завод производил популярный в то время инсектицид севин из 1-нафтола и соединения **X**. Утечка 42 тонн последнего и привела к крупнейшей по жертвам техногенной катастрофе.

В промышленности **X** получают из органического соединения **A** (массовая доля углерода 38,67%) обработкой эквимольным количеством ядовитого соединения **B** с запахом прелого сена. В результате реакции образуются равные количества соединений **C** и **D**. При действии оксида кальция **C** превращается в **X**, теряя еще одну молекулу **D**. Полный гидролиз **B** дает смесь веществ **D** и **E**. Эти же продукты наряду с водой и некоторым простым веществом образуются при полном сгорании **C** в кислороде.

- а) Приведите формулы зашифрованных соединений **A-E**, **X**. Кратко опишите ход своих рассуждений. Для соединений **A-C** и **X** приведите также структурные формулы и названия.
- б) Поясните роль оксида кальция в реакции получения **D**, предложите возможную органическую альтернативу этому реагенту.
- в) Приведите структурную формулу инсектицида севина.

Несмотря на свою токсичность соединения того же класса, что и **X**, незаменимы в промышленности до сих пор. В частности, представитель этого класса соединений **Z** используется в синтезе гетероцепного полимера **Y**, применяемого во всех сферах промышленности от производства изоляторов и защитных покрытий до изготовления подошв обуви. Получение такого полимера может осуществляться по схеме:



В реакции получения **F** используется избыток бензола, а в реакции получения **H** используется избыток **G**. Массовая доля углерода в **Z** составляет 71,99 %. Для получения полимера **Y** проводят реакцию сополимеризации **Z** и этиленгликоля.

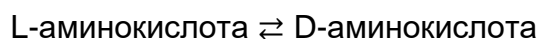
- г) Приведите структурные формулы соединений **F-H**, **Z**. Кратко опишите ход своих рассуждений.
- д) Приведите структурную формулу **Y**. Как называются полимеры типа **Y**?

Задача 11-4

Известно, что в абсолютном большинстве природные хиральные аминокислоты и моносахариды представлены в виде только одного оптического изомера из двух возможных. В частности, в состав белков входят практически исключительно L-аминокислоты, а нуклеотиды, составляющие ДНК и РНК, содержат D-углеводы. Причины, по которым происходит столь высокоселективный отбор энантиомеров для биомолекул, до сих пор остаются неизвестными.

а) *Приведите химическую формулу (эмпирическую и структурную) и название единственной из 20 природных аминокислот, молекула которой не является хиральной.*

Содержание того или иного энантиомера аминокислот в биологическом объекте позволяет оценить его возраст. В живых организмах отношение концентраций D- и L-изомеров составляет некоторую постоянную величину a ($[D]_0/[L]_0 = a$), тогда как при прекращении метаболических процессов постепенно происходит рацемизация аминокислот:



Реакция рацемизации – обратимая реакция первого порядка. В состоянии равновесия образуется рацемическая смесь энантиомеров. Решение кинетического уравнения для такой реакции может быть записано в следующем виде:

$$k_1 + k_{-1} = \frac{1}{t} \ln \frac{x_\infty}{x_\infty - x},$$

где k_1 и k_{-1} – константы скорости прямой и обратной реакции соответственно, t – время от начала реакции, x – концентрация L-энантиомера, вступившего в реакцию к моменту времени t , x_∞ – концентрация L-энантиомера, вступившего в реакцию к моменту достижения равновесия.

б) *Рассчитайте возраст биологического объекта, в котором отношение концентраций энантиомеров аспарагиновой кислоты составляет $[D]/[L] = 0,24$, если известно, что в живом объекте соотношение D- и L-форм аспарагиновой кислоты составляет $[D]_0/[L]_0 = 0,067$. Константа скорости прямой и обратной реакции рацемизации аспарагиновой кислоты одинакова и составляет $1,48 \cdot 10^{-5} \text{ год}^{-1}$.*

в) *Приведите структурную формулу аспарагиновой кислоты (2-аминобутандиовой). Укажите оптический центр в молекуле аспарагиновой кислоты. Изобразите структурные формулы ее L- и D-энантиомеров.*

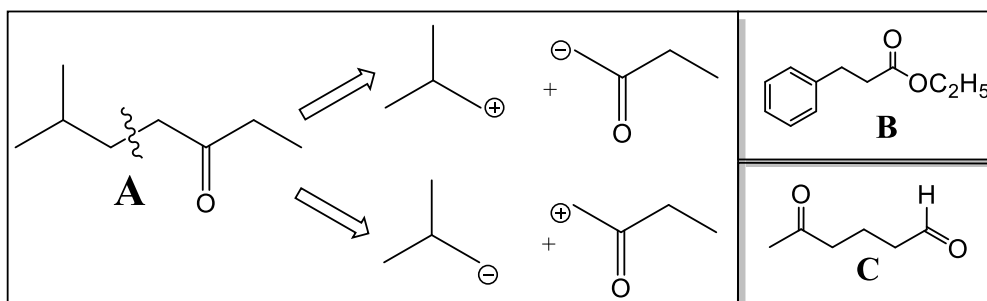
Аминокислоты могут выступать в качестве лигандов для различных ионов металлов, благодаря чему осуществляется их транспорт в живых организмах. Многие медицинские

препараты, призванные восполнять дефицит того или иного металла в организме, также выпускаются в виде аминокислотных металлокомплексов.

- г) Изобразите возможные структуры комплексных солей кобальта(III), в которых лигандами являются остатки аспарагиновой кислоты.

Задача 11-5

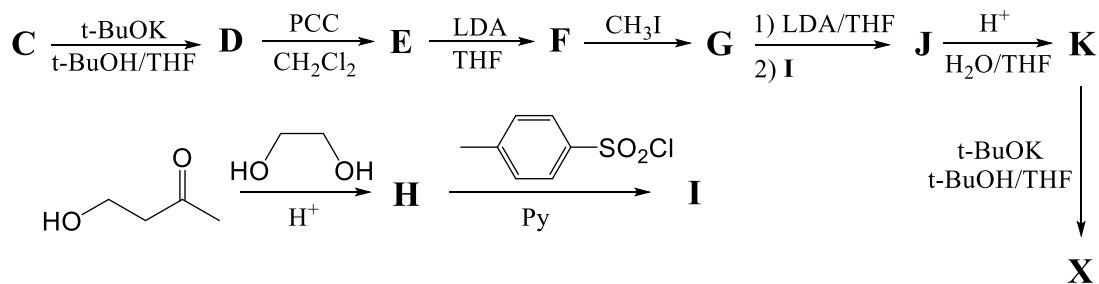
Ретросинтетический анализ — подход в органической химии, предназначенный для планирования синтезов сложных органических соединений. В основе метода лежит пошаговое упрощение структуры исходной молекулы вплоть до простых и доступных исходных соединений. В ходе анализа в молекуле мысленно разрывают одну или несколько связей, полученные фрагменты называют синтонами. Естественно, что разбиение молекулы на фрагменты можно сделать несколькими путями и получить различные синтоны, однако при разбиении обычно обращают внимание на возможность замены синтона (в реальном синтезе) на какой-то реагент, который ему эквивалентен в плане распределения электронной плотности. Так, например, синтетическим эквивалентом карбанионного синтона может являться соответствующее металлоорганическое соединение.



- а) На рисунке представлено два пути разбиения вещества **A** на синтоны. Для одного из двух путей предложите структурные формулы реальных устойчивых синтетических эквивалентов этих синтонов, по реакции между которыми можно получить вещество **A** в одну стадию. Приведите соответствующую реакцию.
- б) Предложите наиболее рациональное разбиение на синтоны для одностадийного синтеза соединения **B**, а также соответствующие получившимся синтонам доступные синтетические эквиваленты. Укажите условия проведения синтеза.
- в) Иногда простого расчленения одной C-C связи бывает недостаточно, и синтетикам приходится прибегать к реакциям окисления-восстановления и/или защиты функциональных групп. Проанализируйте оба пути разбиения соединения **C** на синтоны с одинаковым числом атомов углерода и предложите соответствующие реальные схемы его синтеза. Поясните, почему не удастся

провести синтез из синтетических эквивалентов в одну стадию без дополнительной модификации структуры.

Соединение **C** используется в синтезе кетона Виланда-Мишера **X** по нижеприведенной схеме. Данный кетон является стартовым для синтеза более 50 биологических веществ в энантиомерно чистом виде.



Аббревиатурой PCC в схеме обозначен популярный окислитель – хлорхромат пиридиния, а LDA – сильное основание литий диизопропиламид. Известно, что:

- соединение **E** симметрично;
- массовая доля серы в соединении **I**, полученном из **H** по реакции тозилрования, составляет 11,21%;

- на стадии получения **X** из **K** происходит реакция аннелирования по Робинсону.

е) Приведите структурные формулы зашифрованных веществ **D-K** и **X**.

д) На структурной формуле соединения **X** отметьте связи (как на рисунке с расчленением молекулы **A**), по которым проводилось расчленение структуры **X** при планировании приведенной схемы синтеза.