

Chemistry: The flavor of life

Подготовительные задания

**46^{ая} Международная химическая олимпиада
(IChO - 2014)**

Редакционная коллегия:

Nguyen Tien Thao, Editor in Chief
Nguyen Minh Hai
Nguyen Van Noi
Truong Thanh Tu

Ханойский университет науки, Вьетнамский национальный университет,
Ханой

Tel: 0084 435406151; Fax: 0084 435406151 Email: icho2014prep@hus.edu.vn



18^{го} февраля 2014

Chemistry: The flavor of life

*Перевод на русский язык:
Головко Ю.С., Павлечко Е.В., Фомич М.А., Хвалюк В.Н.
БГУ, НАНБ, Минск-2014, Беларусь*



Авторы заданий:

Le Minh Cam, Hanoi National University of Education
Vu Viet Cuong, Hanoi University of Science, VNU-Hanoi
Pham The Chinh, Institute of Chemistry, VAST
Nguyen Huu Dinh, Hanoi National University of Education
Tran Thi Da, Hanoi National University of Education
Nguyen Van Dau, Hanoi University of Science, VNU-Hanoi
Dao Phuong Diep, Hanoi National University of Education
Pham Huu Dien, Hanoi National University of Education
Nguyen Hien, Hanoi National University of Education
Hoang Van Hung, Hanoi National University of Education
Nguyen Hung Huy, Hanoi University of Science, VNU-Hanoi
Tu Vong Nghi, Hanoi University of Science, VNU-Hanoi
Trieu Thi Nguyet, Hanoi University of Science, VNU-Hanoi
Do Quy Son, Vietnam Atomic Energy Institute
Ta Thi Thao, Hanoi University of Science, VNU-Hanoi
Nguyen Tien Thao, Hanoi University of Science, VNU-Hanoi
Lam Ngoc Thiem, Hanoi University of Science, VNU-Hanoi
Ngo Thi Thuan, Hanoi University of Science, VNU-Hanoi
Vu Quoc Trung, Hanoi National University of Education
Dao Huu Vinh, Hanoi University of Science, VNU-Hanoi

Благодарности

Мы выражаем глубокую благодарность членам рабочего комитета МХО за ценные замечания и предложения, а также докторам Vu Viet Cuong, Dr. Nguyen Hung Huy и Pham Van Phong за плодотворное сотрудничество.

Авторы заданий



Введение

Мы рады представить комплект подготовительных заданий к 46^{ой} Международной химической олимпиады. Задания комплекта включают все теоретические вопросы школьного курса химии, а также некоторые вопросы повышенной трудности, характерные для химических олимпиад. Вопросы повышенной трудности, выходящие за рамки школьного курса, перечислены в разделе “Вопросы повышенной сложности”, и их примеры даны в соответствующих задачах. Решения заданий будут высланы главным менторам национальных команд в феврале 2014 года и размещены на сайте www.icho2014.hus.edu.vn 31 мая 2014 года. Несмотря на то, что мы тщательно работали над данным буклетом, некоторые неточности и опечатки могут присутствовать в тексте. Мы будем рады любым замечаниям и комментариям, направленным на устранение этих погрешностей. С предложениями обращайтесь по адресу icho2014prep@hus.edu.vn.

Мы надеемся, что предложенные задания станут хорошим стимулом школьникам к участию в IChO-2014. Очень надеемся, что IChO-2014 станет не только соревнованием химиков, но и позволит узнать много нового о культуре Вьетнама

Мы будем рады видеть Вас в Ханое, в Ханойском университете науки и Вьетнамском национальном университете Ханоя.

Ханой, 31 Январь 2014 г.

Nguyen Tien Thao



Оглавление

<i>Вопросы повышенной трудности</i>	6
<i>Физические константы, обозначения и факторы пересчета</i>	7
Часть 1. Теоретический тур	
Задача 1. Полярные и неполярные молекулы	8
Задача 2. Расчет энергии кристаллической решетки ионных веществ	10
Задача 3. Лягушка в колодце	12
Задача 4. Частицы в двух- и трехмерных ящиках	14
Задача 5. Перетягивание каната	15
Задача 6. Радиохимия	16
Задача 7. Прикладная термодинамика	19
Задача 8. Комплексные соединения	20
Задача 9. Соединения свинца	24
Задача 10. Прикладная электрохимия	26
Задача 11. Фосфорная кислота	28
Задача 12. Химическая кинетика	28
Задача 13. Кинетика разложения пероксида водорода	31
Задача 14. Магнитные свойства комплексов переходных металлов	32
Задача 15. Структура и синтез Кегген-ионов алюминия	34
Задача 16. Сафорол	36
Задача 17. Имидазол	39
Задача 18. Малые гетероциклы	40
Задача 19. Витамин Н	42
Задача 20. Нет парфюма без жасмина	45
Задача 21. Вьетнамская корица	48
Задача 22. Коричная кислота	50



46^{ая} Международная химическая олимпиада
Подготовительные задания
Ханой, Вьетнам – 2014

Задача 23. Трис(триметилсилил)силан и азобис-изобутиронитрил	51
Задача 24. (-)-Ментол из (+)- δ -3-карена	54
Задача 25. Цефалотин	55
Задача 26. Гетероциклические соединения	56
Задача 27. Лотос	58
Задача 28. Спектры ЯМР	60
Задача 29. ИК спектры	61
Часть 2. Экспериментальный тур	
Задача 30. Конденсация ванилина с бензальдегидом	64
Задача 31. Синтез эфгеноксиуксусной кислоты	66
Задача 32. Комплексометрическое титрование	70
Задача 33. Определение цинка и свинца в оксиде цинка	73
Задача 34. Синтез ацетилацетоната меди(II)	78
Задача 35. Исследование кинетики гидролиза аспирина	81
Задача 36. Образование комплекса железа(III) с салициловой кислотой	87



Вопросы повышенной сложности

Теоретический тур

Кинетика: Интегрирование кинетических уравнений первого и второго порядка; анализ механизма не очень сложных реакций с использованием приближения стационарного состояния; использование уравнение Аррениуса.

Термодинамика: электрохимические ячейки; взаимосвязи константы равновесия с эдс и стандартной энергией Гиббса; зависимость константы равновесия от температуры.

Квантовая механика: расчеты частицы в ящике; перекрывание орбиталей; спин-орбитальное связывание.

Спектроскопия: Интерпретация ИК спектров, относительно простых ^1H , ^{13}C , ^{27}Al ЯМР спектров, химические сдвиги, мультиплетность, константы связывания и интегралы.

Неорганическая химия: Транс-эффект, простые примеры использования теории кристаллического поля для объяснения электронной конфигурации в тетраэдрических и октаэдрических комплексах; расчет магнитного момента по величине спина; структура твердых тел; виды упаковок.

Органическая химия: Стереоселективные реакции; нуклеофильное замещение в ароматическом ядре; полициклические ароматические соединения и гетероциклы.

Экспериментальный тур

Базовые методики: Тонкослойная хроматография, экстракция, фильтрование, высушивание, титрование.

УФ- и видимая спектроскопия.

Константы, обозначения и факторы пересчета

Постоянная Авогадро, $N_A = 6.0221 \times 10^{23}$ моль⁻¹

Постоянная Больцмана, $k_B = 1.3807 \times 10^{-23}$ Дж·К⁻¹

Универсальная газовая постоянная, $R = 8.3145$ Дж·К⁻¹·моль⁻¹ = 0.08205 атм·л·К⁻¹·моль⁻¹

Скорость света в вакууме, $c = 2.9979 \times 10^8$ м·с⁻¹

Постоянная Планка, $h = 6.6261 \times 10^{-34}$ Дж·с

Постоянная Фарадея, $F = 9.64853399 \times 10^4$ Кл/моль

Масса электрона, $m_e = 9.10938215 \times 10^{-31}$ кг

Стандартное давление, $P = 1$ бар = 10⁵ Па

Атмосферное давление, $P_{\text{atm}} = 1.01325 \times 10^5$ Па = 760 мм рт. ст. = 760 Торр

Ноль по шкале Цельсия, 273.15 К

1 пм = 10⁻¹² м; 1 Å = 10⁻¹⁰ м; 1 нм = 10⁻⁹ м

1 эВ = 1.6 × 10⁻¹⁹ Дж

Периодическая таблица элементов с относительными атомными массами

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.941	4 Be 9.012											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.07	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.64	33 As 74.92	34 Se 78.96	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.96	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr (223)	88 Ra 226.0	89 Ac (227)	104 Rf (261)	105 Ha (262)													

58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm (145)	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.05	71 Lu 174.97
90 Th 232.04	91 Pa 231.04	92 U 238.03	93 Np 237.05	94 Pu (244)	95 Am (243)	96 Cm (247)	97 Bk (247)	98 Cf (251)	99 Es (254)	100 Fm (257)	101 Md (256)	102 No (254)	103 Lr (257)

ЧАСТЬ 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ ТУР

Задача 1. Полярные и неполярные молекулы

В химии молекула считается неполярной, если центр тяжести всех положительных зарядок и центр тяжести всех отрицательных зарядов совпадают, т.е. заряды в молекуле распределены симметрично. Если молекула имеет отдельные центры суммарного положительного и суммарного отрицательного зарядов, то она считается полярной.

Распределение зарядов в молекуле характеризуется величиной, дипольного момента, который равен произведению величины заряда q на расстояние между зарядами l :

$$\vec{\mu} = q\vec{l}$$

Дипольный момент является вектором, направленным от положительного заряда к отрицательному.



Часто дипольный момент выражают в Дебаях (D). Связь между величиной дипольного момента в Дебаях и в Кл·м (в СИ) следующая:

$$1 \text{ D} = 3.33 \times 10^{-30} \text{ Кл}\cdot\text{м}.$$

1. Величина дипольного момента молекулы тесно связана с ее пространственной геометрией. Для того, чтобы рассчитать дипольный момент μ многоатомной молекулы необходимо найти векторную сумму дипольных моментов всех химических связей. Отдельные химические связи имеют собственные дипольные моменты, которые называются моментами



связей.

Для трехатомной нелинейной молекулы ABC суммарный дипольный момент μ равен векторной сумме векторов $\vec{\mu}_1$ и $\vec{\mu}_2$, являющихся моментами химических связей AB и AC, угол между которыми равен α . Выведите уравнение для расчета дипольного момента молекулы ABC.

2. Рассмотрим направления дипольных моментов связей.

2.1 Молекула CO₂ является линейной. Рассчитайте суммарный дипольный момент этой молекулы.

2.2 Нелинейная молекула A₂B, например H₂S, имеет дипольный момент $\mu \neq 0$. Рассчитайте μ для H₂S, если $\mu_{\text{SH}} = 2.61 \times 10^{-30}$ Кл·м, а угол связи равен $\alpha = 92.0^\circ$.

3. Угол связи HCH в формальдегиде по экспериментальным данным примерно равен 120° ; дипольные моменты связей C–H и C–O соответственно равны $\mu_{\text{C-H}} = 0.4$ D и $\mu_{\text{C=O}} = 2.3$ D.

3.1 Определите вид гибридизации атомов C и O и изобразите схему перекрывания орбиталей в молекуле формальдегида.

3.2 Рассчитайте суммарный дипольный момент (μ) молекулы формальдегида (в D), приняв во внимание величины электроотрицательности $\chi_{\text{O}} > \chi_{\text{C}} > \chi_{\text{H}}$. (подсказка: электроотрицательность характеризует способность атома притягивать к себе общую электронную пару связи).

4. Дипольные моменты молекул воды и диметилового эфира в газообразном состоянии соответственно равны 1.84 D и 1.29 D. Валентный угол в молекуле воды равен 105° , а угол между связями O–C в молекуле диметилового эфира равен 110° .



Оцените угол между связями O–H и C–O в молекуле метанола, если ее дипольный момент равен 1.69 D. Считайте, что дипольные моменты одинаковых связей в различных молекулах одинаковы.

Задача 2. Расчет энергии кристаллической решетки ионных веществ

1. Литий – самый легкий металл. Он не встречается в природе в свободном виде из-за высокой реакционной способности по отношению к воде, кислороду. В реакциях с неметаллами литий легко образует однозарядные катионы. Запишите уравнения следующих реакций при комнатной температуре:

1.1 лития с водой;

1.2 лития с галогенами, на примере Cl₂;

1.3 лития с разбавленной и концентрированной серной кислотой;

2. Энтальпия процесса не зависит от того протекает он в одну стадию или через несколько последовательных стадий (закон Гесса). В дальнейших расчетах используйте следующие данные:

энтальпия сублимации Li(тв), $\Delta_S H = 159 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

энергия ионизации Li(г), $I = 5,40 \text{ эВ}$;

энтальпия диссоциации Cl₂, $\Delta_D H = 242 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

средство к электрону Cl(г), $E = -3,84 \text{ эВ}$;

энтальпия образования LiCl(тв), $\Delta_f H = -402,3 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$;

$r_{Li^+} = 0.62 \text{ \AA}$; $r_{Cl^-} = 1.83 \text{ \AA}$; $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

2.1 Составьте цикл Борна-Габера для кристаллического хлорида лития.

2.2 С использованием этого цикла рассчитайте энергию решетки LiCl



U_0 (кДж·моль⁻¹).

3. Кроме цикла Борна-Габера для расчета энергии кристаллической решетки можно использовать экспериментальные данные. Для расчета энергии U_0 кристаллической решетки ионного соединения Капустинский предложил следующую полуэмпирическую формулу:

$$U_0 = -287.2 \frac{Z_+ Z_- \sum v}{r_+ + r_-} \left(1 - \frac{0.345}{r_+ + r_-} \right)$$

где: v - число ионов в эмпирической формуле вещества,

r_+ и r_- - радиусы катиона и аниона соответственно, выраженные в Å,

Z_+ и Z_- - зарядовые числа катиона и аниона соответственно,

U_0 – энергия решетки, в ккал·моль⁻¹.

Рассчитайте U_0 (в кДж·моль⁻¹) кристалла LiCl по формуле Капустинского.

1 кал = 4,184 Дж.

4. На основании результатов двух расчетов выберите верное утверждение:

И цикл Борна-Габера, и формула Капустинского для LiCl приводят к значениям энергии решетки близким к эксперименту.

Только цикл Борна-Габера для LiCl приводит к значению энергии решетки близкому к эксперименту.

Только формула Капустинского для LiCl приводит к значению энергии решетки близкому к эксперименту.

Дано: Экспериментальная величина энергии решетки LiCl 849,04 кДж/моль.

5. В кристалле LiCl радиус катиона меньше радиуса аниона. Поэтому катионы лития занимают октаэдрические пустоты, образованные шестью окружающими хлорид-ионами. Длина ребра кубической элементарной ячейки LiCl составляет 5,14 Å. Примите, что ионы Li⁺ по размеру в точности



отвечают октаэдрической пустоте в плотнейшей упаковке хлорид-анионов.

5.1 Рассчитайте ионные радиусы Li^+ и Cl^- .

5.2 Сравните рассчитанные (теоретические) радиусы с приведенными ниже экспериментальными и выберите верное утверждение:

Рассчитанные радиусы обоих ионов близки к экспериментальным.

Только рассчитанный радиус катиона лития близок к экспериментальному.

Только рассчитанный радиус хлорид-аниона близок к экспериментальному.

Экспериментальные ионные радиусы Li^+ и Cl^- равны 0,62 Å и 1,83 Å, соответственно.

Задача 3. «Лягушка в колодце»

Уровни энергии электрона в одномерном потенциальном ящике задаются выражением:

$$E_n = n^2 \frac{h^2}{8mL^2} \quad n: 1, 2, 3 \dots$$

где h – постоянная Планка, m – масса электрона, L – длина ящика.

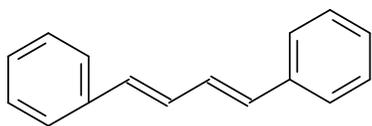
1. π электроны в линейной сопряженной молекуле можно рассматривать независимо как частицы в одномерном ящике. Примите, что π электроны делокализованы по системе π связей длины, соответствующей их числу N , а их распределение по уровням энергии отвечает основополагающим принципам квантовой механики.

1.1 Получите общее выражение для энергии перехода $\Delta E_{\text{LUMO-HOMO}}$ электрона с ВЗМО на НСМО.

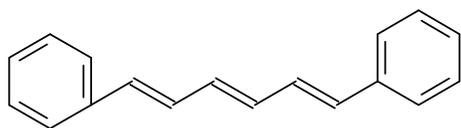
1.2 Свет какой длины волны λ поглощается при переходе с ВЗМО на

НСМО?

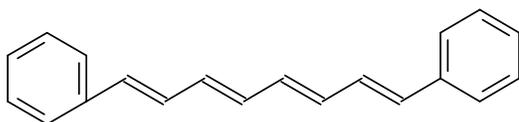
2. Примените модель «частица в одномерном ящике» к π электронам в молекулах следующих красителей (структуры ниже). Считайте, что π электроны находятся в пространстве между двумя фенильными группами, длина которого L примерно равна $(2k + 1)(0,140)$ нм, где k – число двойных связей.



а) 1,4-дифенил-1,3-бутадиен
(сокращенно **BD**)



б) 1,6-дифенил-1,3,5-гексатриен
(сокращенно **HT**)



в) 1,8-дифенил-1,3,5,7-октатетраен
(сокращенно **OT**)

2.1 Для каждого красителя найдите длину ящика L (Å).

2.2 Определите длину волны λ (нм) поглощаемого света для каждой из молекул.

3. Уточните длину ящика L (Å) для всех трех веществ, полагая что π электроны делокализованы вдоль прямой линии, соединяющей две фенильные группы (структуры выше). Угол связи $C - C - C$ равен 120° , а средняя длина связи $C - C$ 0,140 нм.

4. В эксперименте найдены следующие максимумы поглощения красителей λ .

Вещество	BD	HT	OT
----------	-----------	-----------	-----------



λ (нм)	328,5	350,9	586,1
----------------	-------	-------	-------

4.1 Рассчитайте длину ящика L (Å) для линейной сопряженной системы всех трех красителей из этих данных.

4.2 Сведите в таблицу результаты расчетов длины ящика L по всем трем методам. Выберите тот из них, который дает наилучшее согласие с экспериментом.

Задача 4. Частицы в двух- и трехмерных ящиках

1. В задаче 3 было показано, что энергия E частицы в одномерном потенциальном ящике задается выражением:

$$E = n^2 \frac{h^2}{8 mL^2}$$

где h – постоянная Планка, m – масса частицы, L – длина ящика, n – квантовое число ($n = 1, 2, 3, \dots$)

При возбуждении из основного состояния электрон в ящике длины 10 нм поглощает фотон с длиной волны $1,374 \times 10^{-5}$ м.

1.1 Какова разница в энергии (ΔE) уровней, между которыми происходит переход?

1.2 Определите квантовое число конечного состояния системы.

2. Задача о частице в ящике может быть распространена на два измерения. При этом если размеры ящика составляют L_x и L_y , то выражение для энергии уровней имеет вид:

$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} \right)$$

Оба квантовых числа независимо принимают одно из натуральных значений.



Рассмотрим электрон, находящийся в двумерном ящике размера $L_x = 8,00$ нм по оси x и $L_y = 5,00$ нм по оси y .

2.1 Какие сочетания квантовых чисел отвечают первым трем энергетическим состояниям? Расположите эти уровни в порядке возрастания энергии.

2.2 Рассчитайте длину волны излучения, необходимого для перевода электрона из первого возбужденного во второе возбужденное состояние.

3. Распространение модели «частица в ящике» на три измерения дает для прямоугольной области пространства линейных размеров L_x , L_y , L_z , следующее выражение для энергии:

$$E = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

Все три квантовых числа n_x , n_y , и n_z независимо принимают одно из натуральных значений. Молекула кислорода находится в кубическом сосуде объемом $8,00$ м³. Примите, что энергия молекулы равна $6,173 \times 10^{-21}$ Дж; а температура $T = 298$ К.

3.1 Каково значение эффективного квантового числа $n = (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)^{\frac{1}{2}}$ для данной системы?

3.2 Чему равна разница в энергии уровней с квантовыми числами n и $n + 1$?

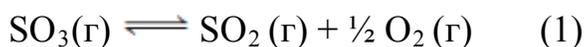
4. В квантовой механике вырожденными принято называть несколько состояний, соответствующих одной и той же энергии. Пусть частица находится в кубическом ящике. Чему равна кратность вырождения уровня, энергия которого составляет $21/3$ от энергии основного состояния?

Задача 5. Перетягивание каната

“Перетягивание каната является традиционной Вьетнамской забавой. В этом спорте две команды напрямую меряются силой”



Ниже табулированы значения стандартной энергии Гиббса для реакции (1) при разных температурах:

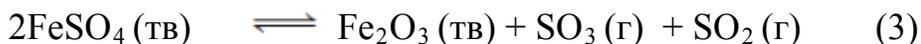


T / °C	527	552	627	680	727
$\Delta_r G^\circ / \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	21,704	20,626	14,210	9,294	4,854

1. Используйте уравнение изобары Вант-Гоффа для расчета величины $\ln K_{p1}$ при каждой температуре.
2. Постройте график в координатах $\ln K_{p1} - 1/T$. Используйте его для определения величины $\Delta_r H^\circ$ в $\text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$, приняв, что $\Delta_r H^\circ$ не зависит от температуры в указанном диапазоне.
3. С использованием графика и метода наименьших квадратов определите величину K_{p2} для реакции (2) при 651,33 °C:



4. Навеску массой 15,19 г сульфата железа(II) поместили в предварительно вакуумированный сосуд объемом 1,00 л. Сосуд нагрели до 651,33 °C, что привело к протеканию реакций:



По достижении системой равновесия парциальное давление кислорода составило 21,28 мм рт.ст. Рассчитайте равновесные парциальные давления всех газов и величину K_{p3} для реакции (3).

5. Какая доля FeSO_4 разложится в опыте?

Задача 6. Радиохимия

Минерал циркон (ZrSiO_4) весьма распространен в месторождениях,

расположенных на центральном побережье Вьетнама. Помимо того, что он широко используется в производстве керамики, циркон также применяется как сырье для изготовления циркалоя – материала, который используется для создания топливных стержней, удерживающих пеллеты двуокиси урана (UO_2) в ядерных реакторах. Сама руда содержит следовые количества урана, но не является практически значимым его источником. В то же время, кристаллическая структура циркона делает его отличным носителем, позволяющим избежать потери изотопов урана и свинца. Это позволило разработать уран-свинцовый метод изотопного датирования.

В природе существует 3 естественных радиоактивных ряда:

- ряд тория, начинающийся ^{232}Th и заканчивающийся ^{208}Pb ;
- ряд радия (известный также как ряд урана-радия), начинающийся с ^{238}U (период полураспада ($t_{1/2}$) нуклида ^{238}U – $4,47 \times 10^9$ лет).
- ряд актиния, начинающийся ^{235}U с периодом полураспада $7,038 \times 10^8$ лет.

В природе известно 4 устойчивых изотопа свинца: ^{204}Pb , ^{206}Pb , ^{207}Pb и ^{208}Pb . Изотопный состав (в мольных процентах) природного свинца представлен в таблице.

^{204}Pb	^{206}Pb	^{207}Pb	^{208}Pb
1,4	24,1	22,1	52,4

Анализ образца циркона дал следующие массовые отношения изотопов U и Pb:

$$m(^{238}\text{U}) : m(^{235}\text{U}) : m(^{206}\text{Pb}) : m(^{204}\text{Pb}) = 99,275 : 0,721 : 14,30 : 0,277$$

1. Какой из стабильных изотопов Pb не фигурирует ни в одном из вышеупомянутых рядов.
2. Определите массовое отношение ^{238}U к ^{235}U в момент образования образца циркона. Считайте, что в момент образования минерал уже содержал свинец

с природным соотношением изотопов.

3. Производство урана из бедных руд сопряжено с множеством трудностей, в частности, большой концентрацией примесей и низкой концентрацией собственно урана в растворах переработки. Для преодоления вышеупомянутых проблем были предложены различные технологические приемы. Среди них, дробное осаждение, жидкостная экстракция, ионный обмен.

В опыте для выделения урана из низкообогащенных образцов использовалось действие разбавленной H_2SO_4 . В полученном растворе концентрация сульфата уранила (UO_2SO_4) равна 0,01 М, а сульфата железа(III) ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) – 0,05 М. Дальнейшее отделение урана от железа и других примесей достигается дробным осаждением.

Рассчитайте величину рН системы, необходимую для осаждения 99% Fe^{3+} без потери урансодержащих ионов. Можно принять, что адсорбция уранила на $\text{Fe}(\text{OH})_3$ отсутствует. В условиях опыта произведения растворимости $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ соответственно равны $1,0 \times 10^{-22}$ и $3,8 \times 10^{-38}$.

4. Подходящим методом концентрирования урана является жидкостная экстракция керосином в качестве органической фазы, содержащим трибутилфосфат (ТБФ) в качестве экстракционной добавки. При извлечении урана в форме нитрата уранила ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) в этих условиях отношения между концентрациями урана в двух фазах равны:

$$\text{коэффициент распределения, } D = \frac{C_{org.}}{C_{aq}} = 10$$

где: C_{org} и C_{aq} – равновесные концентрации (М) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ в органической и водной фазах соответственно.

Какой мольный процент (от исходного количества) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ остается в



водной фазе после однократной экстракции из 1,0 л водного раствора (с начальной концентрацией 0,01 М) с помощью 500 мл вышеупомянутого органического растворителя?

5. Предложите схему эксперимента, позволяющего экстрагировать 96 % исходного $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ из 1,0 л водного раствора, если в вашем распоряжении есть 500 мл органической фазы. Считайте, что коэффициент распределения в ходе экстракции не меняется ($D = 10$).

Задача 7. Прикладная термодинамика

1. В прикладной термодинамике важную роль играет энергия Гиббса, вычисляемая по уравнению:

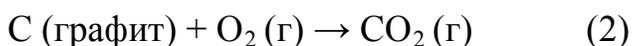
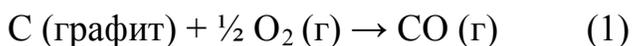
$$\Delta G^{\circ}_{298} = \Delta H^{\circ}_{298} - T\Delta S^{\circ}_{298}$$

ΔG°_{298} – стандартное изменение энергии Гиббса;

ΔH°_{298} – стандартное изменение энтальпии;

ΔS°_{298} – стандартное изменение энтропии.

Сгорание графита протекает по двум реакциям:



Температурная зависимость ΔH° и ΔS° описывается уравнениями:

Реакция (1): $\Delta H^{\circ}_T (1) (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -112298.8 + 5.94T$;

$$\Delta S^{\circ}_T (1) (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = 54.0 + 6.21 \ln T$$

Реакция (2): $\Delta H^{\circ}_T (2) (\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1}) = -393740.1 + 0.77T$;

$$\Delta S^{\circ}_T (2) (\text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}) = 1.54 - 0.77 \ln T$$

С использованием приведенных данных

1.1 Выведите выражение для зависимости энергии Гиббса от температуры



$\Delta G^{\circ}_T = f(T)$ для каждой реакции.

1.2 Укажите, как будет изменяться ΔG°_T с ростом температуры.

2. Предположим, что при 1400 °С в ходе реакций (1) и (2) газообразный СО может реагировать с O_2 с образованием конечного продукта CO_2 .

2.1 Запишите реакцию (3) для образования CO_2 из газообразного СО.

2.2 Рассчитайте ΔG°_T (3).

2.3 Определите константу равновесия K_p для реакции (3) при заданной температуре.

3. В ходе эксперимента порошкообразный NiO и газообразный СО поместили в реакционный сосуд, который затем нагрели до 1400 °С. После достижения системой равновесия в системе присутствовали четыре вещества: NiO(тв), Ni(тв), СО(г) and CO_2 (г). Мольные доли СО и CO_2 равны соответственно 1 % и 99 %. Общее давление в системе составляет 1.0 бар (10^5 Па).

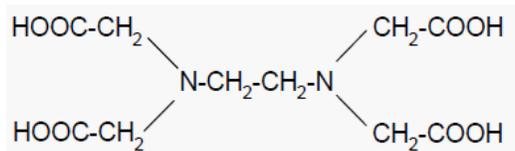
3.1 Запишите реакции, протекающие в данном эксперименте.

3.2 По полученным экспериментальным данным, а также справочной информации, представленной выше, вычислите давление O_2 в равновесной системе при 1400 °С.

Задача 8. Комплексные соединения

Этилендиаминтетрауксусная кислота (EDTA) используется как реагент в комплексонометрическом титровании ионов металлов.

EDTA является четырехосновой кислотой, которую условно можно обозначить H_4Y , имеющей структуру:



Из-за того, что EDTA слабо растворима в воде, часто вместо нее используют гораздо более растворимую натриевую соль $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, которую часто обозначают H_2Y^{2-} и обычно называют EDTA. EDTA образует прочные 1:1 комплексы с большинством ионов металлов M^{n+} .

1. Какое число атомов в молекуле EDTA способны связываться с ионом металла при образовании комплекса?

1.1 Отметьте галочкой соответствующий бокс.

2

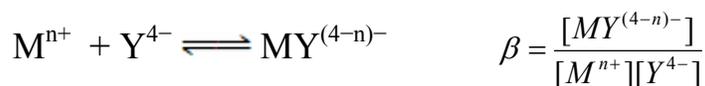
4

6

8

1.2 Приведите структурную формулу комплекса иона металла M^{2+} с EDTA.

2. Реакция комплексообразования между ионом Y^{4-} , образующимся из EDTA, и ионом металла M^{n+} имеет большую константу (константа устойчивости) β :



Кроме реакции комплексообразования между Y^{4-} , образующегося из EDTA, и ионами металла M^{n+} , протекают и другие процессы, такие как образование гидроксокомплексов металла и диссоциация H_2Y^{2-} . Для того, чтобы учесть эти процессы при расчетах используют условную константу образования β' .

Величину β' можно рассчитать по уравнению:

$$\beta' = \beta \cdot \alpha_{\text{M}^{n+}} \cdot \alpha_{\text{Y}^{4-}}$$

где: $\alpha_{\text{Y}^{4-}}$ и $\alpha_{\text{M}^{n+}}$ равны доле Y^{4-} ($\alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{[\text{Y}]}$) и свободных ионов металла M^{n+}



($\alpha_{M^{n+}} = \frac{[M]}{[M]'$), $[Y]'$ и $[M]'$ – общая суммарная концентрация всех форм Y^{4-} и M^{n+} , за исключением $MY^{(4-n)-}$. Приняв, что для H_4Y $pK_{a1} = 2.00$; $pK_{a2} = 2.67$; $pK_{a3} = 6.16$; и $pK_{a4} = 10.26$ (величинами pK_a для H_5Y^+ и H_6Y^{2+} можно пренебречь).

$$pK_{s(Mg(OH)_2)} = 10.95; \quad \log \beta_{MgY^{2-}} = 8.69$$



$$(pK_a = -\log K_a; pK_s = -\log K_s)$$

В некотором эксперименте 1.00 мл 0.10 М раствора $MgCl_2$ смешали с 1.00 мл 0.10 М раствора Na_2H_2Y . В полученном растворе величина pH была доведена до 10.26 с помощью аммиачного буфера NH_3/NH_4^+ .

2.1 Рассчитайте условную константу (β') комплекса MgY^{2-} при pH = 10.26 с учетом того, что в растворе протекает диссоциация H_2Y^{2-} и образование гидроксокомплекса Mg^{2+} .

2.2 Образуется ли осадок $Mg(OH)_2$ в этом эксперименте? Отметьте галочкой соответствующий бокс

Образуется осадок

Не образуется осадок

3. Для титрования ионов металла EDTA необходимо, чтобы условная константа устойчивости (β') комплекса металла с EDTA ($MY^{(4-n)-}$) была достаточно велика, обычно $\beta' \geq 1.00 \times 10^8 - 1.00 \times 10^9$. Для определения концентрации Mn^{2+} и Hg^{2+} в образце были проведены два эксперимента.

Эксперимент 1: Добавили 25.00 мл 0.040 М раствора EDTA к 20.00 мл исследуемого раствора. Довели величину pH полученного раствора до 10.50. Оттитровали избыток EDTA с подходящим индикатором, на что было



затрачено 12.00 мл 0.025 М раствора Mg^{2+} .

Эксперимент 2: Растворили 1.400 г KCN в 20.00 мл исследуемого раствора (считайте, что при растворении объем раствора не изменяется) и затем добавили 25.00 мл 0.040 М раствора EDTA. оттитровали избыток EDTA в полученном растворе при $\text{pH} = 10.50$, на что было затрачено 20.00 мл 0.025 М раствора Mg^{2+} .

3.1 Докажите, что в эксперименте 2 ионы Hg^{2+} не могут быть определены титрованием EDTA в присутствии в растворе KCN(или что Hg^{2+} маскируется в виде комплексного иона $\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}$).

3.2 Запишите уравнения химических реакций, протекающих в двух экспериментах и рассчитайте молярные концентрации Mn^{2+} и Hg^{2+} в исследуемом растворе. Примите, что :

$$\log \beta_{\text{HgY}^{2-}} = 21.80; \log \beta_{\text{Hg}(\text{CN})_4^{2-}} = 38.97; \text{p}K_{a(\text{HCN})} = 9.35$$

(не учитывайте иные процессы с участием Hg^{2+} ; величина $\text{p}K_a$ для H_4Y приведена в вопросе 2).

4. При титровании многоосновных кислот или оснований, имеющих разницу в последовательных константах диссоциации больше 1.00×10^4 , возможно достигнуть точности титрования менее 1%. Достижение допустимой ошибки возможно лишь при титровании кислот и оснований с константами диссоциации, превышающими 1.00×10^{-9} . Для фиксации конечной точки титрования величина изменения окраски индикатора должна быть максимально близка к точке эквивалентности ($\text{p}e_p$) – точке, в которой смешаны стехиометрические количества реагента и титранта. В эксперимента проводили титрование 10.00 мл 0.25 М раствора $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$ с помощью 0.20 М раствора NaOH.



4.1 Запишите уравнение химической реакции, протекающей при этом титровании.

4.2 Определите величину pH_{EP} .

4.3 Выберите наиболее подходящий индикатор (Отметьте галочкой соответствующий бокс) для этого титрования из следующих: бромтимоловый синий ($pH = 7.60$); феноловый красный ($pH = 8.20$); фенолфталеин ($pH = 9.00$).

Бромтимоловый синий

Феноловый красный

Фенолфталеин

4.4 Ошибка титрования q определяется как разность между количеством добавленного титранта и количеством титранта, необходимого для достижения конечной точки эквивалентности, и равна:

$$q = \frac{C_{NaOH}V_1 - C_{NaOH}V_2}{C_{NaOH}V_2} \times 100\% = \frac{V_1 - V_2}{V_2} \times 100\%$$

где C_{NaOH} – концентрация раствора NaOH; V_1 – израсходованный на титрование объем раствора NaOH; V_2 – объем раствора NaOH, необходимый для достижения точки эквивалентности.

Рассчитайте объем израсходованного раствора NaOH и ошибку титрования, если в конечной точке титрования величина pH равна 7.60.

Задача 9. Соединения свинца

1. Рассмотрим следующие нуклиды: $^{209}\text{Bi(I)}$, $^{208}\text{Pb(II)}$, $^{207}\text{Pb(III)}$, $^{206}\text{Pb(IV)}$. Какой из этих нуклидов является конечным продуктом радиоактивного распада ^{238}U ? Отметьте соответствующий бокс галочкой.



(I)

(II)

(III)

(IV)

2. Известны три естественных радиоактивных ряда. Они начинаются с Th-232(I), U-238(II), U-235(III) и заканчиваются Pb-208, Pb-206, Pb-207. В каком из этих рядов происходит 6α распадов и 4β распада? Отметьте соответствующий бокс галочкой.

(I)

(II)

(III)

None

3. Раствор $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ был медленно добавлен к 20.00 мл раствора, содержащего 0.020 M Na_2SO_4 ; 5.0×10^{-3} M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$; 9.7×10^{-3} M KI; 0.05 M KCl и 0.0010 M KIO_3 . В тот момент, когда начался образовываться ярко желтый осадок PbI_2 уже было добавлено 21.60 мл раствора $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

3.1 Установите порядок выпадения осадков.

3.2 Рассчитайте молярную концентрацию $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ в исходном растворе.

Примите, что: $pK_{s(\text{PbSO}_4)} = 7.66$; $pK_{s(\text{Pb}(\text{IO}_3)_2)} = 12.61$; $pK_{s(\text{PbI}_2)} = 7.86$; $pK_{s(\text{PbC}_2\text{O}_4)} = 10.05$; $pK_{s(\text{PbCl}_2)} = 4.77$. (Иные реакции с участием ионов не учитывайте).

4. Одним из реагентов, используемым для обнаружения Pb^{2+} , является K_2CrO_4 , образующий желтый осадок PbCrO_4 , растворимый в избытке NaOH. Растворимость PbCrO_4 зависит не только от pH, но также и от присутствия комплексообразователей. Приняв, что растворимость PbCrO_4 в 1 M уксусной кислоте равна $s = 2.9 \times 10^{-5}$ M, рассчитайте величину произведения



растворимости K_{sp} для $PbCrO_4$.

$$pK_{a(CH_3COOH)} = 4.76; \lg \beta_{Pb(CH_3COO)^+} = 2.68; \lg \beta_{Pb(CH_3COO)_2} = 4.08; pK_{a(HCrO_4^-)} = 6.5$$



5. Свинцово-кислотные аккумуляторы, часто называемые просто свинцовыми, состоят из двух пластин: положительный электрод представляет собой свинцовую пластину, покрытую пастой из оксида свинца(IV), а отрицательный электрод представляет собой пластину из губчатого свинца. Электроды погружены в электролит, представляющий собой водный раствор серной кислоты H_2SO_4 . Запишите уравнения химических реакций на каждом из электродов, а также суммарную реакцию, протекающую в аккумуляторе и схему ячейки.

Примите что: $E_{Pb^{2+}/Pb}^0 = -0.126 V$; $E_{PbO_2/Pb^{2+}}^0 = 1.455 V$; $pK_{a(HSO_4^-)} = 2.00$;

$$pK_{s(PbSO_4)} = 7.66; \text{ at } 25^\circ C: 2.303 \frac{RT}{F} = 0.0592 V$$

6. Рассчитайте:

6.1 $E_{PbSO_4/Pb}^0$; $E_{PbO_2/PbSO_4}^0$

6.2 Величину эдс свинцового аккумулятора для $C_{H_2SO_4} \approx 1.8 M$.

Задача 10. Прикладная электрохимия

1. Окислительно-восстановительные реакции играют важную роль в химии, благодаря их возможному использованию в качестве ценных источников энергии для технологии и жизни. Запишите уравнения следующих реакций:

1.1 Окисление глюкозы ($C_6H_{12}O_6$) раствором $KMnO_4$ в присутствии серной

кислоты с образованием CO_2 .

1.2 Окисление FeSO_4 KMnO_4 в кислой среде (серная кислота) с образованием $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

1.3 Для реакции в разделе 1.2, запишите анодную и катодную полуреакции и приведите соответствующую схему ячейки.

1.4 Выведите выражение для электродвижущей силы E ячейки.

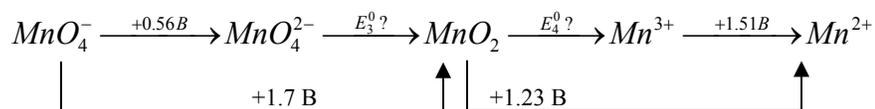
2. С термодинамической точки зрения энергия Гиббса при условии постоянства P , T связана с электродвижущей силой E окислительно-восстановительной реакции уравнением:

$$\Delta G = -nFE \rightarrow E = -\frac{\Delta G}{nF}$$

где n – число электронов, участвующих в реакции,

F – постоянная Фарадея.

Диаграмма Латимера для ионов марганца в кислой среде выглядит следующим образом:



2.1 Определите стандартный электродный потенциал пары $\text{MnO}_4^{2-}/\text{MnO}_2$

2.2 Определите стандартный электродный потенциал пары $\text{MnO}_2/\text{Mn}^{3+}$

3. Процесс является самопроизвольным, если его энергия Гиббса меньше нуля. На основании термодинамических данных

3.1 Определите энергию Гиббса следующей реакции:



3.2 Является ли данная реакция самопроизвольной?

3.3 Вычислите K_c для данной реакции.

Задача 11. Фосфорная кислота

Раствор **A** представляет собой раствор H_3PO_4 с рН, равным 1.46.

1. Рассчитайте молярную концентрацию всех частиц в растворе **A**. Примите, что величины K_a для H_3PO_4 равны 7.5×10^{-3} ; 6.2×10^{-8} и 4.8×10^{-13} , соответственно.

2. При смешивании 50 мл раствора **A** и 50 мл 0.4 М раствора NH_3 привело к образованию 100 мл раствора **B**. Рассчитайте рН раствора **B** ($pK_{NH_4^+} = 9.24$).

3. 100 мл раствора **B** были смешаны с 100 мл 0.2 М раствора $Mg(NO_3)_2$. Образуется ли осадок NH_4MgPO_4 ? Не учитывайте гидролиз Mg^{2+} и единственной реакцией является образование NH_4MgPO_4 для которого величина произведения растворимости равна $K_{sp} = 2.5 \times 10^{-13}$.

4. Рассчитайте растворимость (моль·л⁻¹) $Ca_3(PO_4)_2$, исходя из величины произведения растворимости $K_{sp} = 2.22 \times 10^{-25}$.

(подсказка: гидролизом иона Ca^{2+} можно пренебречь).

Задача 12. Химическая кинетика

Термическое разложение пентаоксида азота N_2O_5 в жидкой фазе протекает согласно реакции:



Кинетическая кривая для эксперимента, проведенного при 63.3 °С, представлена на рис. 1.

Время, с	$[N_2O_5]$, моль·дм ⁻³
0	3.80×10^{-3}
50	3.24×10^{-3}
100	2.63×10^{-3}
150	2.13×10^{-3}
225	1.55×10^{-3}
350	9.20×10^{-4}
510	4.70×10^{-4}
650	2.61×10^{-4}
800	1.39×10^{-4}

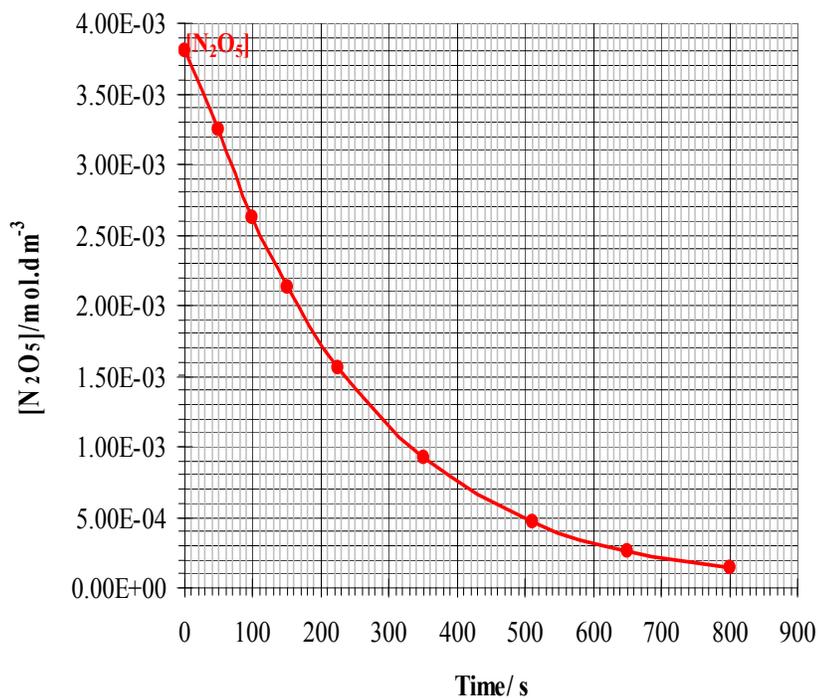


Рисунок 1. Зависимость концентрации N_2O_5 от времени

1. Определите период полупревращения $t_{1/2}$ для реакции разложения N_2O_5 при 63.3°C ?
2. Порядок реакции (1) можно определить, построив графики $\ln [N_2O_5]_0/[N_2O_5]_t$ от времени и $\{[N_2O_5]_0/[N_2O_5]_t - 1\}$ от времени.
 - 2.1 Постройте указанные кривые на рисунках 2 и 3 и определите порядок реакции.
 - 2.2 Запишите дифференциальное и интегральное кинетические уравнения для реакции.

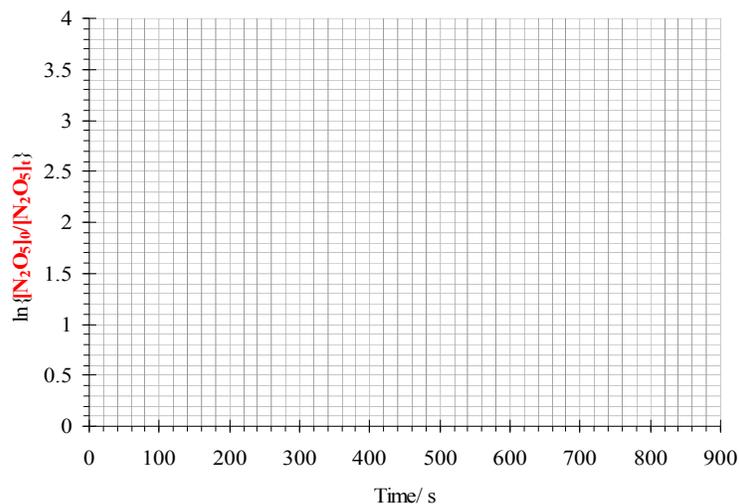


Рисунок 2. Нанесите данные таблицы 1 на данный график

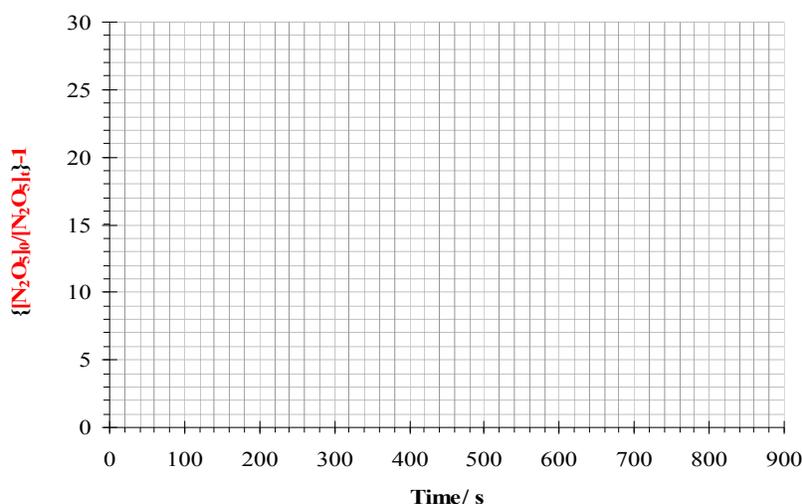


Figure 3. Нанесите данные таблицы 1 на данный график

3. Найдите константу скорости реакции (1).
4. Константа скорости k реакции (1) равна $5.02 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ при 45°C . Вычислите энергию активации E_a и предэкспоненциальный множитель A для реакции (1), полагая, что энергия активации и предэкспоненциальный множитель не зависят от температуры.
5. Для реакции (1) предложен следующий механизм:



(константа скорости прямой реакции k_1 , константа скорости обратной – k_{-1})



((константа скорости прямой реакции k_2),



((константа скорости прямой реакции k_3),

С использованием данного механизма выведите выражение для $-d[\text{N}_2\text{O}_5]/dt$, полагая, что для промежуточных веществ выполняется приближение квазистационарных концентраций.

Задача 13. Кинетика разложения пероксида водорода

Для исследования разложения пероксида водорода H_2O_2 в присутствии катализатора йодид-иона в нейтральной среде 3%-й раствор H_2O_2 (в котором примерно 30 г H_2O_2 приходится на 1 л раствора) смешивали с 0.1 М раствором KI и водой в различных соотношениях. Выполняли измерение объема выделившегося газообразного кислорода V_{O_2} .

Эксперимент	$V_{\text{H}_2\text{O}_2}$ (мл)	V_{KI} (мл)	$V_{\text{H}_2\text{O}}$ (мл)	V_{O_2} (мл/мин)
				при 298 К и 1 атм
1	25	50	75	4.4
2	50	50	50	8.5
3	100	50	0	17.5
4	50	25	75	4.25
5	50	100	0	16.5

1. Определите порядки реакции по H_2O_2 и I⁻.
2. Запишите уравнение протекающей реакции и дифференциальное кинетическое уравнение для нее.

3. Вычислите молярную концентрацию H_2O_2 в начале эксперимента №4 и через 4 мин после его начала.

4. Механизм реакции включает последовательность следующих стадий:



Отличается ли скорость стадий (1) и (2)? Какая стадия определяет общую скорость выделения водорода? Обоснуйте свой ответ.

Задача 14. Магнитные свойства комплексов переходных металлов

Комплексы переходных металлов, содержащих диамагнитные лиганды, в общем случае, могут быть *диамагнитными* (все электроны спарены) или *парамагнитными* (имеются неспаренные электроны) в зависимости от электронной конфигурации центрального атома металла, природы лиганда, а также числа и пространственного расположения лигандов. Парамагнетизм комплекса металла количественно описывают величиной эффективного магнитного момента μ_{eff} , который можно определить из экспериментальных измерений магнитной восприимчивости χ_m . Обычно μ_{eff} выражают в магнетонах Бора (МБ).

Теоретически существует два вклада в магнитный момент: спиновый угловой момент и орбитальный угловой момент. Однако для многих комплексов d-металлов 1-го ряда вторым вкладом можно пренебречь. В этом случае спиновый магнитный момент можно найти из количества неспаренных электронов n:

$$\mu (\text{spin only}) = \sqrt{n(n+2)} \text{ (BM)} \quad (1)$$



1. Наблюдаемый эффективный магнитный момент октаэдрических комплексов $K_4[Mn(CN)_6] \cdot 3H_2O$ и $K_4[Mn(SCN)_6]$ равен соответственно 2.18 МБ и 6.06 МБ.

1.1 Найдите число неспаренных электронов в каждом комплексе. Какой из комплексов является низкоспиновым, а какой высокоспиновым?

1.2 Обоснуйте свой ответ с использованием теории кристаллического поля.

2. Вычислите μ комплекса $[Ni(H_2O)_6]Cl_2$.

3. Экспериментальное значение μ_{eff} для $[Ni(H_2O)_6]Cl_2$ равно 3.25 МБ. Это не удивительно, поскольку магнитный момент октаэдрических комплексов Ni^{2+} (d^8) обычно нельзя рассчитывать по уравнению (1). В таких случаях необходимо учитывать вклад орбитального углового момента. Для таких расчетов можно использовать упрощенную модель спин-орбитального взаимодействия:

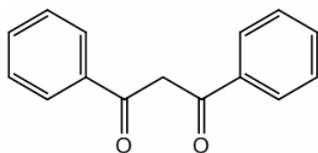
$$\mu_{eff} = \mu(\text{spin only}) \times \left(1 - \frac{4\lambda}{\Delta_{oct}}\right)$$

где λ – постоянная спин-орбитального взаимодействия для Ni^{2+} , равная 315 cm^{-1} ;

Δ_{oct} – параметр расщепления в кристаллическом поле.

Вычислите эффективный магнитный момент $[Ni(H_2O)_6]Cl_2$, учитывая спин-орбитальное взаимодействие. $\Delta_{oct}([Ni(H_2O)_6]^{2+}) = 8500 \text{ cm}^{-1}$.

4. Дибензоилметан (ДБМ) – хорошо известный хелатный к-О,О-лиганд, который может образовывать устойчивые комплексы со многими ионами переходных металлов.



ДБМ

Реакция $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ с ДБМ в водно-этанольном растворе приводит к образованию светло-зеленого кристаллического комплекса **A**, который при нагревании до 210°C на воздухе теряет 6.8 % своей массы и превращается в твердое вещество зеленого цвета **B**. При перекристаллизации из сухого толуола вещество **B** количественно превращается в коричневые призматические кристаллы **C**. **B** и **C** представляют собой две полиморфные формы, а их взаимные превращения являются обратимыми. Рентгеноструктурный анализ показывает, что **C** имеет плоскоквадратную геометрию и химический состав $[\text{Ni}(\text{DBM})_2]$. В то время, как **B** является парамагнитным веществом с эффективным магнитным моментом 3.27 МБ, комплекс **C** является диамагнитным. При стоянии на воздухе **B** и **C** медленно превращаются в **A**. Этот процесс происходит гораздо быстрее в присутствии некоторых органических растворителей (*Inorg. Chem.*, 2001, 40, 1626-1636).

4.1 Изобразите диаграмму расщепления d-орбиталей Ni^{2+} в **C** и подтвердите его диамагнитные свойства.

4.2 Какова молекулярная формула **A**? Допустите, что **A** является моноядерным комплексом.

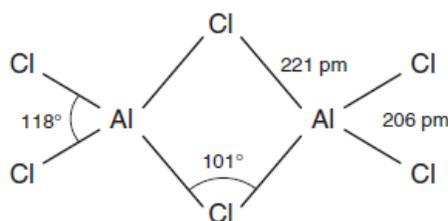
4.3 Эффективный магнитный момент **A** равен 3.11 МБ (*Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, 2009, 39, 694-703). Какова наиболее вероятная молекулярная геометрия **A**? (Предположите, что, если **A** имеет октаэдрическую форму, $\Delta_{\text{окт}}$ **A** близок к аналогичной величине $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$).

4.4 Изобразите все возможные изомеры **A**.

4.5 Какой молекулярной геометрией может обладать **B**?

Задача 15. Структура и синтез Кеггин-иона алюминия

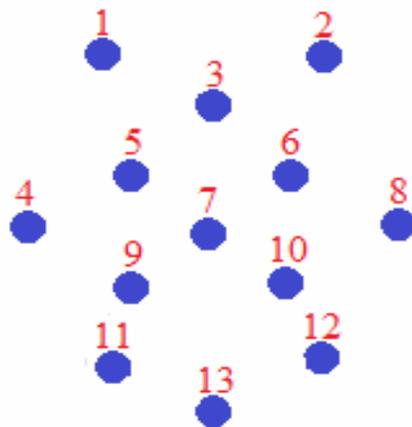
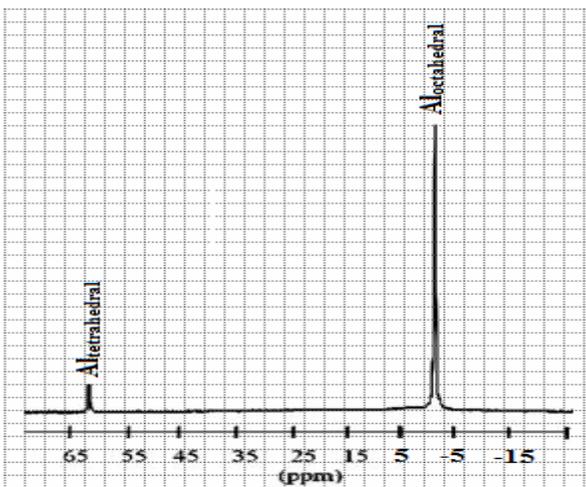
1. Молекула димера хлорида алюминия в газовой фазе имеет строение:



1.1 В каком гибридном состоянии находятся атомы алюминия в этой молекуле?

1.2 Рассчитайте расстояние между атомами алюминия в этой молекуле.

2. В щелочной среде хлорид алюминия образует несколько видов поликатионов алюминия. При мольном отношении $[\text{OH}^-]/[\text{Al}^{3+}]$ от 1.5 до 2.5 образуется типичный Кеггин-ион состава $[\text{Al}_{13}\text{O}_{28}\text{H}_{24}\cdot 12\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_n$. В его структуру входят катионы алюминия только с тетраэдрическим и октаэдрическим окружением. ^{27}Al ЯМР спектр иона Al_{13} приведен ниже на рисунке. Узкий пик при 64 ppm обусловлен очень симметричным окружением соответствующего(их) атома(ов) алюминия в Кеггин-катионе.



2.1 Определите число n в Кеггин-ионе Al_{13} .

2.2 Отнесите сигналы в ^{27}Al ЯМР спектре к подходящему(им) атому(ам) Al на рисунке справа.

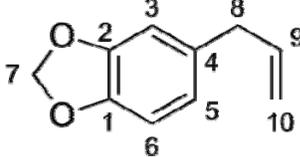
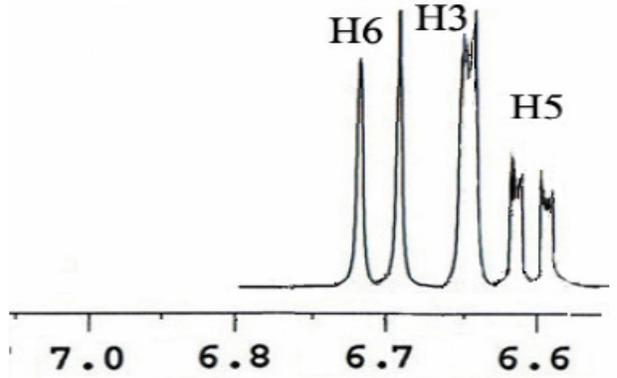
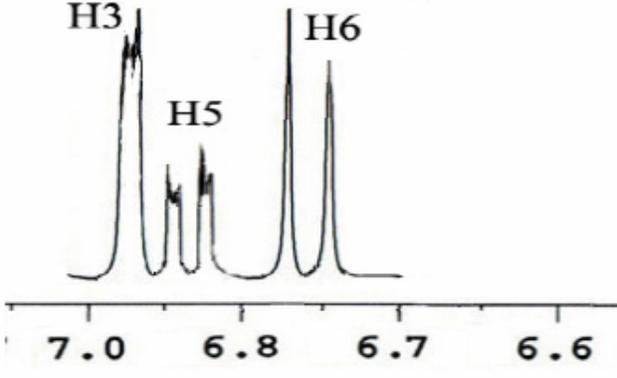
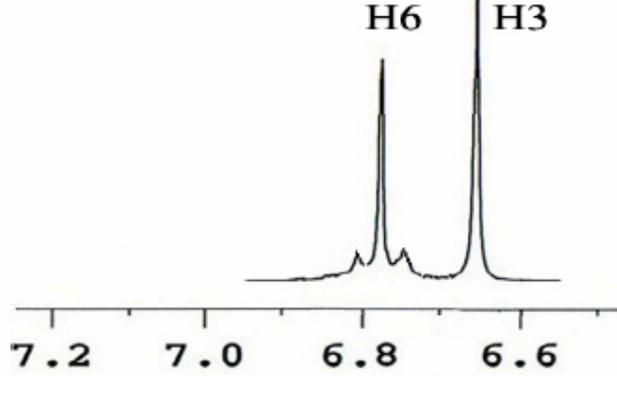
2.3 В Al_{13} Кеггин-ионе тетраэдрический атом(ы) Al связан(ы) с другими атомами Al только через кислородные мостики. Предложите структурную формулу для Al_{13} Кеггин-иона.

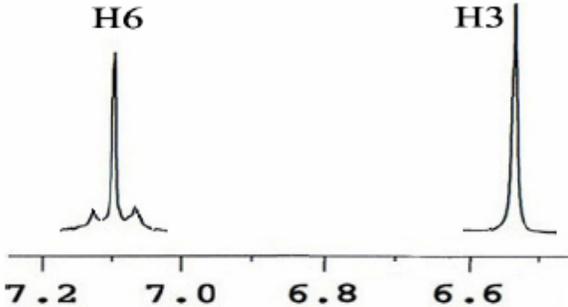
2.4 Чему равно число атомов кислорода, связывающих соседние октаэдры?

2.5 Запишите суммарное уравнение реакции образования Al Кеггин-иона из растворов NaOH и $AlCl_3$.

3. Недавно Al_{13} Кеггин-ионы были получены механохимическим способом при взаимодействии твердых веществ [*J. Catal.* 245 (2007) 346; *Inorg. Chem. Commun.* 11 (2008) 1125]. Смесь $(NH_4)_2CO_3$ и $[Al(H_2O)_6]Cl_3$ перетиралась в герметичном тигле (объемом 17 см^3) из карбида кремния с помощью трех закаленных шаров (радиусом 0.542 см) из карбида кремния ($25\text{ }^\circ\text{C}$, 1 атм). Перетирание при $25\text{ }^\circ\text{C}$ продолжалось до тех пор, пока давление оставалось равным $2,50\text{ атм}$ (подсказка: объемом твердых веществ можно пренебречь).

3.1 Запишите суммарную реакцию между гексагидратом хлорида алюминия и карбонатом аммония, в результате которой образуется Al_{13} Кеггин-ионы.

	<p>ИК-поглощение ν_{C9-C10}, cm^{-1}</p>	<p>Сигналы ароматических протонов в 1H ЯМР, δ, м. д.</p>
<p>Некоординированный</p>	<p>1630</p>	
<p>Координированный в А</p>	<p>1510</p>	
<p>Координированный в В</p>	<p>1495</p>	

<p>Координированный в С</p>	<p>1500</p>	
---------------------------------	-------------	--

1. Напишите уравнения для каждой из реакций, приведённых в схеме.
2. Какую информацию о координации сафрола с платиной в **A**, **B** и **C** можно получить из ИК и ¹H ЯМР спектров?
3. Изобразите структуры **A**, **B** и **C**, учитывая при этом, что в **C** пиридин находится в *цис*-положении по отношению к аллильной группе сафрола.
4. Какова движущая сила каждой из реакций (1), (2) и (3)?
5. Почему внешне реакция 3 не подчиняется *транс*-эффекту?

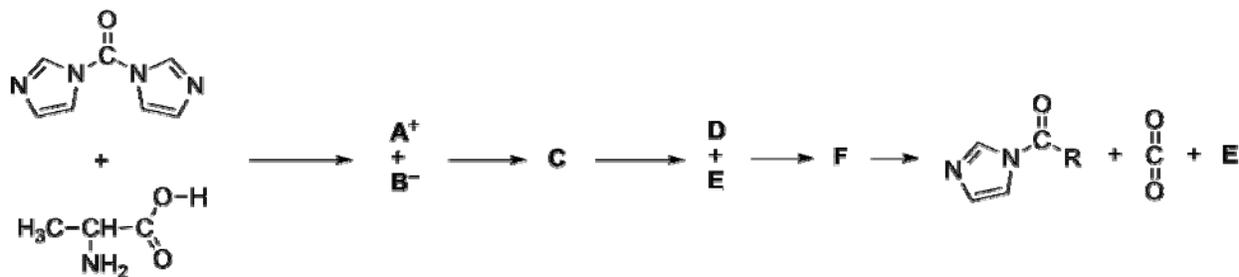
Задача 17. Имидазол

Химия гетероциклических соединений — это одна из важнейших областей органической химии и биохимии. Примерно 55 % всех публикаций по органической химии относятся к этой области, а число идентифицированных гетероциклических соединений гораздо больше, чем число карбоциклических. Пятичленные соединения с двумя гетероатомами часто присутствуют во многих веществах, важных для жизни. Например, цикл имидазола присутствует в незаменимой аминокислоте гистидине и продукте её декарбоксилирования — гистамине. Остатки гистидина находятся в активных центрах рибонуклеазы и нескольких других ферментов, играющих важную роль в структуре и связывающих свойства гемоглобина. На основе имидазола синтезирован ряд лекарственных препаратов, например,



нитроимидазол, циметидин, азомицин, метронидазол, медазолам.

1. Изобразите структурные формулы 1,3-диазола (имидазола, $C_3H_4N_2$), имидазолид-1-аниона, катиона имидазолия, 1,3-оксазола (оксазола, C_3H_3NO) и 1,3-тиазола (тиазола, C_3H_3NS). Какие структуры (структура) могут считаться ароматическими?
2. Расположите имидазол, 1,3-оксазол, 1,3-тиазол в порядке убывания температур плавления и кипения. Свой ответ поясните.
3. Используя структурные формулы, запишите уравнения ионизации имидазола, оксазола и тиазола в воде. Расположите эти вещества в порядке убывания их основности. Свой ответ поясните.
4. Предложите механизм реакции, демонстрирующий каталитический характер имидазола в гидролизе $RCOOR'$ без участия OH^- . Объясните такое поведение, основываясь на структуре имидазола.
5. Предложите механизм образования 1,1'-карбонилдиимидазола ($C_7H_6N_4O$, КДИ) из имидазола и фосгена ($COCl_2$).
6. Объясните, почему частота колебаний $C=O$ в молекуле 1,1'-карбонилдиимидазола на 100 см^{-1} выше, чем аналогичная частота у 1,1'-карбонилдипирролидина ($CO(C_4H_8N)_2$).
7. Напишите уравнения реакций получения КДИ (а) с использованием смеси 4 моль имидазола и 1 моль фосгена и (б) с использованием 2 моль имидазола, 1 моль фосгена и 2 моль $NaOH$. Объясните, почему реакция (а) предпочтительна.
8. CDI часто используется для активации карбонильной группы при конденсации аминокислот в пептидном синтезе.
 - 8.1. Используйте изогнутые стрелки для завершения приведённой схемы, показывая образование активного соединения **G** из CDI и аланина.



8.2. Предложите механизм образования дипептида Ala-Gly из **G** и глицина.

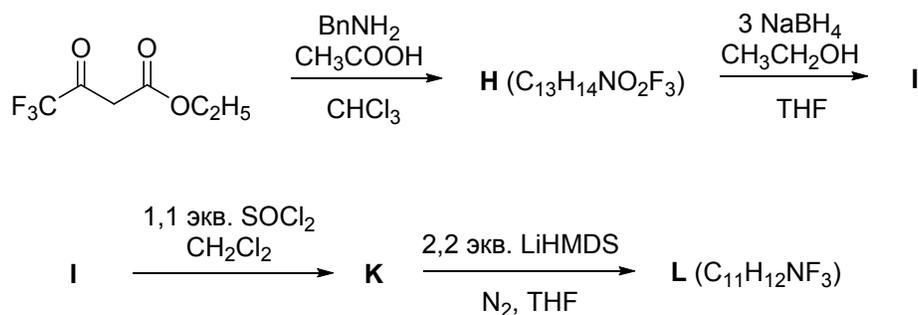
Задача 18. Малые гетероциклы

Гетероциклические соединения, содержащие группу CF_3 , представляют собой привлекательные цели продвинутых исследований, решающих задачу получения биологически активных соединений. Трифторметильную группу достаточно тяжело ввести в насыщенные гетероциклические структуры, особенно, в гетероциклы, содержащие азот. Однако эти циклы, содержащие CF_3 -группы, находят интересное применение, поэтому изучение подобных соединений проводится многими химиками.

Трифторацетальдегид (**A**) обработали этанолом, а затем кипятили с бензиламином в толуоле, получая соединение **B** ($\text{C}_9\text{H}_8\text{NF}_3$). Реакция соединения **B** с этилдиазоацетатом в диэтиловом эфире в присутствии эфирата трёхфтористого бора ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$) в качестве катализатора при -78°C в течение 4 часов привела к соединению **C** ($\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{NO}_2\text{F}_3$). Восстановление соединения **C** алюмогидридом лития LiAlH_4 в ТГФ при комнатной температуре в течение 2 часов дало соединение **D**. Затем **D** ввели в реакцию с водородом в присутствии $\text{Pd}(\text{OH})_2$ в качестве катализатора в CH_2Cl_2 при комнатной температуре в течение 60 часов и получили **E** ($\text{C}_4\text{H}_6\text{NOF}_3$). Соединение **E** затем реагировало с 2 эквивалентами тозилхлорида (TsCl) в дихлорэтане в присутствии каталитических количеств Et_3N и 4-

диметиламинопиридина (DMAP). Реакцию проводили в течение 2 часов при комнатной температуре, затем кипятили в течение 3 часов, что привело к соединению **F**. Далее **F** реагировало с 1,2 эквивалента фенола в присутствии K_2CO_3 в ДМФ с образованием соединения **G** ($C_{17}H_{16}NSO_3F_3$).

Производное соединения **G** может быть синтезировано по следующей схеме:



1. Заполните синтетические схемы от **B** до **L**.
2. Напишите механизм реакции превращения **B** в **C**.
3. Напишите механизм реакции превращения **F** в **G**.

Примечание:

BnNH_2 : бензиламин, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$;

Bn : бензил, C_6H_5 -, THF (ТГФ): тетрагидрофуран

LiHMDS: бис(триметилсилил)амид лития, Et: C_2H_5 -

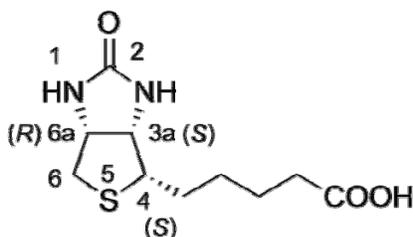
экв.: эквивалентов

Задача 19. Витамин Н

Витамин Н, или биотин, является высокоэффективным регулятором роста и играет важную роль во многих организмах, например, пекарских дрожжах (*Saccharomyces cerevisiae*). В зависимости от возраста люди потребляют различное количество биотина. Недостаток биотина может привести к таким

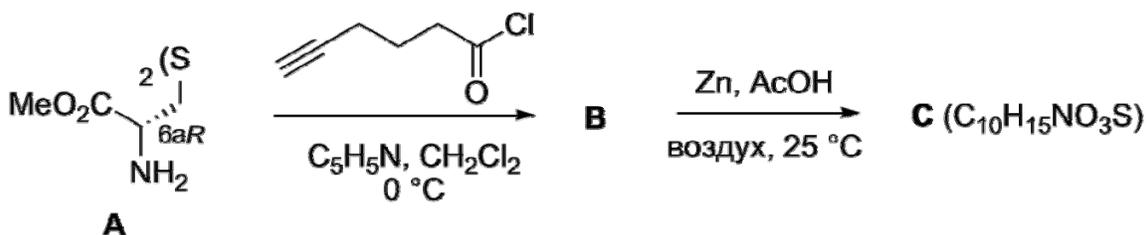
заболеваниям, как дерматит, потеря аппетита, слабость, мышечная боль и раздражительность.

Биотин был открыт в 1901 году Вилидьё как витамин, регулирующий рост дрожжей. Позже он был обнаружен в яичном желтке (Кёгль, 1936) и в печени (Сент-Дьёрди, 1936). Абсолютные конфигурации хиральных атомов углерода биотина были установлены Троттером и Гамильтоном в 1966 году методом рентгеновской дифракции на монокристаллах. Молекула биотина имеет три хиральных атома углерода. Следовательно, теоретически существует восемь диастереомеров. Однако только (3*aS*, 4*S*, 6*aR*)-(D)-(+)-биотин проявляет высокую биологическую активность.

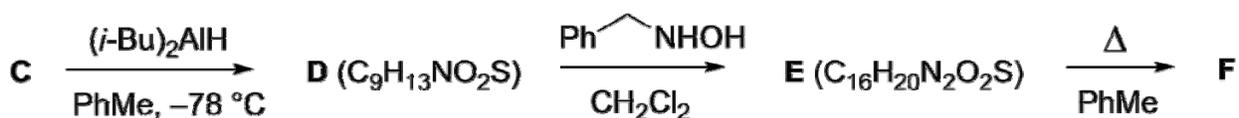


В 1982 году исследователи из Хоффманн-Ля Рош описали элегантный синтез (D)-(+)-биотина из метилового эфира аминокислоты L-цистеина по следующей последовательности.

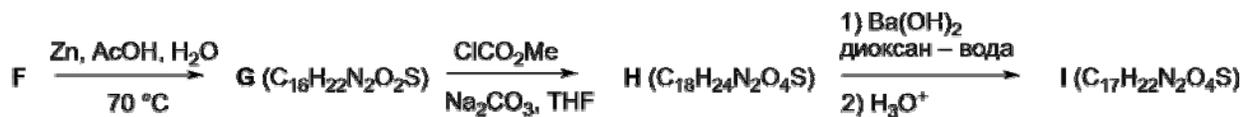
1. Тиольная группа метилового эфира L-цистеина превращали в дисульфидную S-S-связь (соединение **A**) по реакции окисления. **A** затем обрабатывали 5-гексиноилхлоридом с образованием соединения **B**, которое затем восстанавливали в системе Zn/CH₃COOH, получая тиол. Это соединение циклизовали путём присоединения SH-группы к терминальному алкину в атмосферных условиях, при этом образовывалось соединение **C** с десятичленным циклом, содержащим (Z)-C=C-связь. Напишите структурные формулы **A**, **B** и **C** в следующей схеме.



2. Восстановление **C** диизобутилалюминийгидридом ($(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$, DIBAL) привело к образованию **D**. Реакция конденсации между **D** и бензилгидроксиламином в дихлорметане дала нитрон **E** (нитрон — это органическое соединение, содержащее группу $>\text{C}=\text{N}^+-\text{O}^-$). **E** вступало во внутримолекулярную 1,3-диполярную реакцию циклизации с образованием полициклического соединения **F**, в котором два гетероцикла, изоксазолидин (1,2-оксазолидин) и тетрагидротиофен, имеют общую связь. Реакция циклизации дала (*S*)-конфигурации двух углеродных атомов при общей связи и (*R*)-конфигурацию углеродного атома, соединённого с кислородом. Запишите структурные формулы для **D**, **E** и **F**.



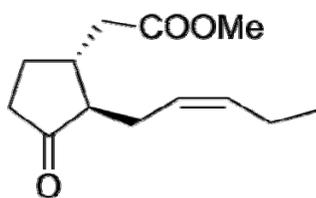
3. Когда **F** восстановили цинковым порошком в уксусной кислоте, связь N-O в изоксазолидине разорвалась и образовалось соединение **G**. Реакция между **G** и метилхлорформиатом в присутствии Na_2CO_3 в ТГФ привела к образованию соединения **H**. Обработка **H** горячим раствором $\text{Ba}(\text{OH})_2$ в диоксане с последующей кислотной обработкой дала бициклическую δ -гидроксикислоту **I**, содержащую все хиральные центры (*D*)-(+)-биотина, но имеющую лишнюю OH-группу. Нарисуйте структуры **G**, **H** и **I** и объясните образование **I** из **H**.



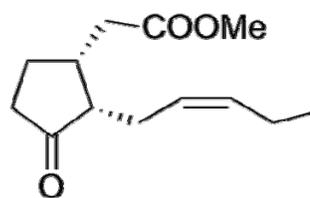
4. **I** обработали SOCl_2 , получив соответствующий хлорангидрид **K** (учтите, что конфигурация атома углерода, связанного с лишней OH -группой, в соединении **K** сохранилась). Реакция **K** с метанолом привела к образованию сложного эфира **L**. Далее **L** восстановили NaBH_4 в диметилформамиде при $80\text{ }^\circ\text{C}$, получив сложный эфир **M**, который гидролизовали в водном растворе HBr с образованием оптически чистого (*D*)-(+)-биотина. Приведите структуры **I**, **K**, **L** и **M**, а также интермедиатов, объясняющих влияние атома серы на стереохимический выход соединения **K**.

Задача 20. Нет парфюма без жасмина

Испанский жасмин происходит из долин Гималаев. Этот так называемый *Jasminum grandiflorum* L., который был выведен из дикого *Jasminum officinale* L., способен выдерживать холодный горный климат. В 1962 году Демоль и Ледерер успешно выделили и установили структуру важных ароматных компонентов жасминового масла. Это была смесь двух диастереомеров: (*Z*)-(*3R,7R*)-метилжасмоната и (*Z*)-(*3R,7S*)-метилжасмоната, структуры которых приведены ниже.



(*Z*)-(*3R,7R*)-метилжасмонат

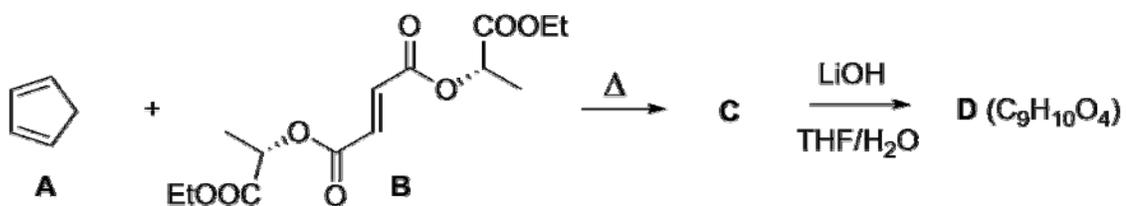


(*Z*)-(*3R,7S*)-метилжасмонат

Благодаря своей важной роли в парфюмерной промышленности, а также из-

за ограниченности природных ресурсов синтез жасмонатов пробудил интерес многих химиков. Первый синтез оптически чистого (*Z*)-(3*R*,7*S*)-метилжасмоната был проведён в 1990 году Хельмхеном следующим образом.

1. Первая стадия синтеза — это реакция Дильса—Альдера между цикlopентадиеном **A** и сложным эфиром fumarовой кислоты и (*S*)-этиллактата (**B**) с образованием **C**.



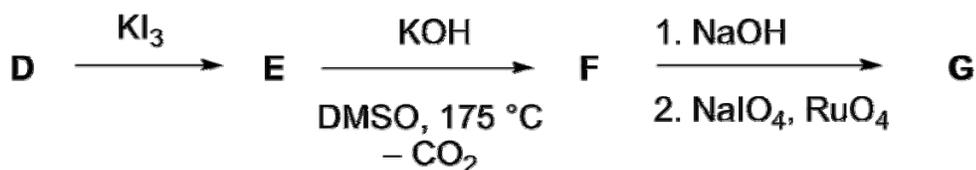
Реакция циклоприсоединения, разновидность перициклических реакций, заключается в связывании между концевыми атомами π -систем с образованием нового цикла (см. схему ниже). Продукт имеет на две σ -связи больше и на две π -связи меньше, чем реагенты. Реакция Дильса—Альдера, или так называемая [4+2]-реакция, это обычно термически активируемое циклоприсоединение, протекающее как *син*-присоединение. В этом согласованном *син*-присоединении стереохимические отношения между заместителями сохраняются в продукте (продуктах).



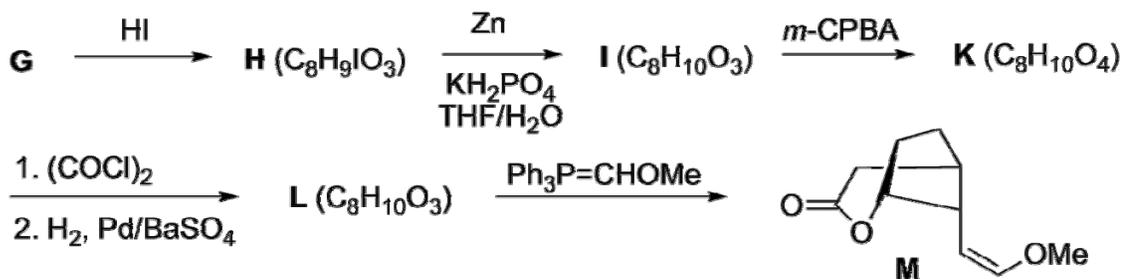
Гидролиз **C** в основной среде с последующей стадией подкисления привёл к образованию **D**. Изобразите структурные формулы **C** и **D**.

2. Реакция между **D** и I₂ в растворе KI протекала с образованием

иодлактона с *эндо*-COOH-группой. При нагревании в основной среде **E** подвергалось реакции декарбоксилирования—циклизации, давая соединение **F**. Гидролиз в основной среде с последующим окислением в системе NaIO₄/RuO₄ превратил **F** в γ -кетокислоту **G**. Запишите структурные формулы соединений **E** — **G**.

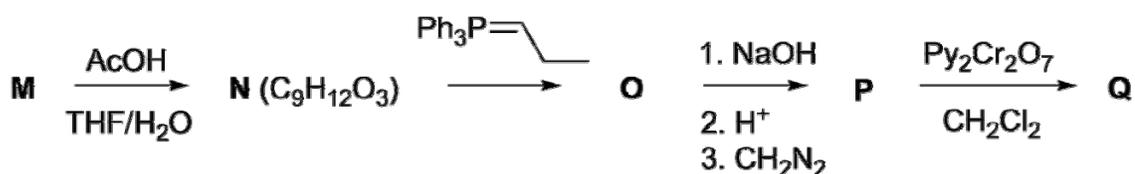


3. **G** реагирует с HI с образованием вещества **H**, содержащего только пятичленные циклы. При восстановлении **H** системой Zn/KH₂PO₄ в тетрагидрофуране данное соединение превращается в карбоновую кислоту **I**, окисление которой с перегруппировкой Байера—Виллигера под действием *мета*-хлорнадбензойной кислоты (*m*-CPBA) даёт основной продукт **K**. Соединение **K** обработали оксалилхлоридом, а затем восстановили водородом в присутствии Pd/BaSO₄ (восстановление по Розенмунду) с образованием **L**. Соединение **M** было выделено из реакционной смеси в реакции Виттига между **L** и илидом Ph₃P=CHOMe. Изобразите структурные формулы соединений **G** — **L**.



4. Гидролиз **M** в растворе уксусной кислоты в системе ТГФ—вода дал

соединение **N**, которое вступало в реакцию Виттига с илидом $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$, образуя **O**. Гидролиз **O** в основном растворе с последующей нейтрализацией и обработкой диазометаном привёл к **P**. На последней стадии целевое вещество, (*Z*)-(*3R,7S*)-метилжасмонат, было получено по реакции окисления **P** дихроматом пиридиния. Изобразите структуры соединений **N** — **P**.



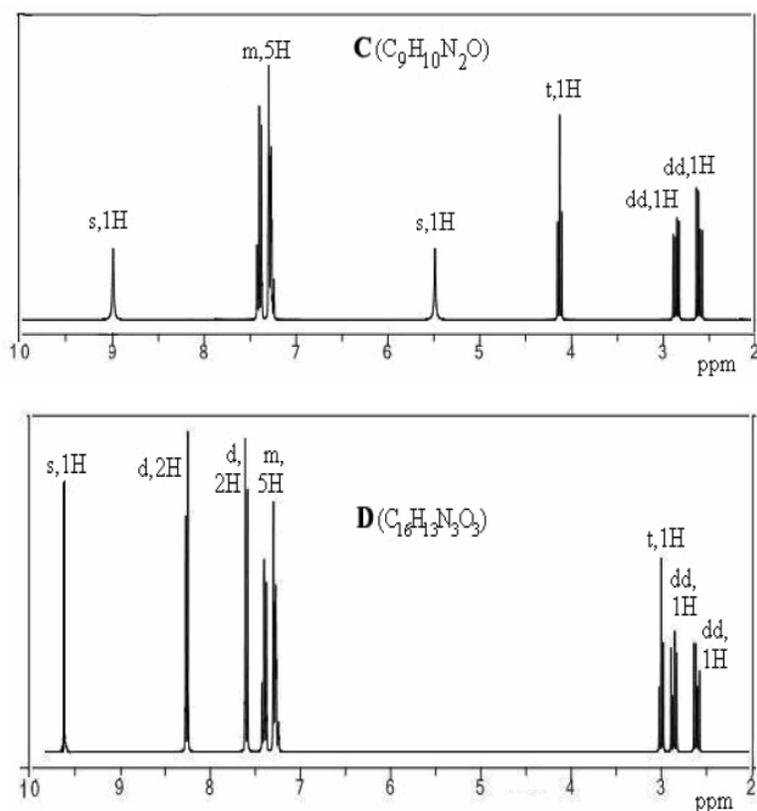
Задача 21. Вьетнамская корица

Cinnatomum loureiroi, известный также как вьетнамская корица, это вечнозелёное дерево, произрастающее в центральных и северных районах Вьетнама. Ароматная кора этого дерева имеет медицинское и кулинарное значение. Эфирное масло коры содержит в качестве основного компонента коричный альдегид ((*2E*)-3-фенилпропен-2-аль).

Мягкое окисление коричневого альдегида под действием NaClO_2 даёт кислоту **A**. Соединение **A** подвергается дальнейшей этерификации этанолом с образованием этилциннамата (**B**). Кипячение этилциннамата с 80 % раствором гидрата гидразина в течение 10 часов даёт **C** ($\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$). Кипячение **C** и *n*-нитробензальдегида в этаноле в течение 12 часов приводит к **D** ($\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_3$).

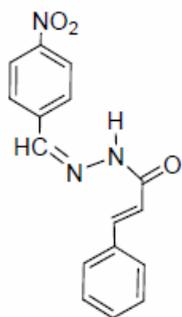


^1H ЯМР-спектры для соединений **C** и **D** приведены ниже (мультиплетность и относительная интенсивность показаны для каждого сигнала).

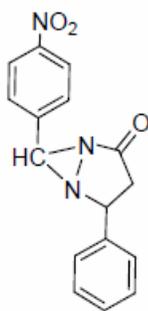


1. Приведите структурные формулы соединений **A**, **B**, **C**.
2. Соотнесите сигналы в первом спектре ^1H ЯМР с соответствующими группами протонов соединения **C**.
3. Предложите механизм реакции образования **C** из **B**.

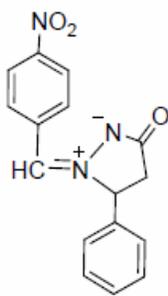
4. Среди приведённых структур выберите одну, которая отвечает соединению **D**, и поясните свой выбор.



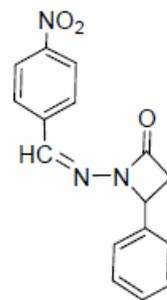
(D1)



(D2)



(D3)



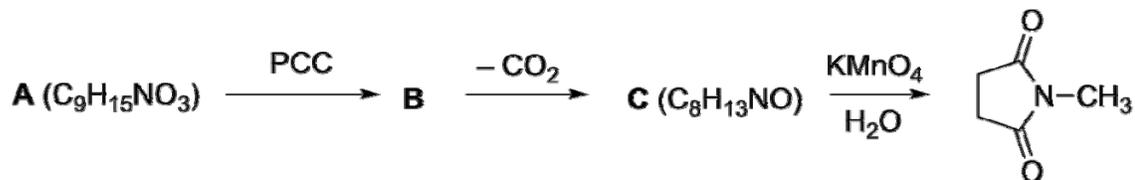
(D4)

5. Соотнесите сигналы во втором спектре ^1H ЯМР с соответствующими группами протонов соединения **D**.

Задача 22. Коричная кислота

1. Облучение ультрафиолетом *транс*-коричной ((*E*)-3-фенилпропен-2-овой) кислоты в растворе приводит к смеси *цис*-коричной и *транс*-коричной кислот. *транс*-Коричная кислота кристаллизуется в двух формах: α -форме или β -форме. Облучение ультрафиолетом кристаллической *транс*-коричной кислоты в α -форме даёт α -труксилловую кислоту (2,4-дифенилциклобутан-1,3-дикарбоновую кислоту). Облучение ультрафиолетом кристаллической *транс*-коричной кислоты в β -форме даёт β -труксиновую кислоту (2,3-дифенилциклобутан-1,4-дикарбоновую кислоту). α -Труксилловая кислота содержит центр симметрии. В β -труксиновой кислоте две фенильные группы находятся по одну сторону циклобутанового кольца, а две карбоксильные группы — по разные стороны.

- 2.1. Предложите механизм реакции изомеризации *транс*-коричной кислоты.
 - 2.2. Изобразите структурную формулу α -труксилловой кислоты и всех её диастереомеров.
 - 2.3. Изобразите структурную формулу β -труксиновой кислоты и всех её диастереомеров. Покажите структуры, которые имеют энантиомеры.
 - 2.4. Предложите объяснение, почему различная упаковка *транс*-коричной кислоты в α - и β -формах приводит к разным структурам α -труксилловой и β -труксиновой кислот.
 - 2.5. Почему коричная кислота не димеризуется в растворе при облучении ультрафиолетом?
2. Гидролиз α -труксиллина ($C_{38}H_{46}N_2O_8$, алкалоида, полученного из *Truxillo* соса) даёт α -труксилловую кислоту, метанол и кислоту **A** ($C_9H_{15}NO_3$). Окисление **A** хлорхроматом пиридиния (PCC) приводит к **B**, которое легко декарбоксилируется с образованием оптически неактивного кетона **C** ($C_8H_{13}NO$). Окисление **C** перманганатом калия даёт *N*-метилсукцинимид.



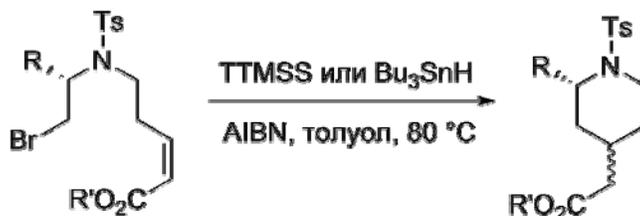
- 2.1. Предложите структуры **A**, **B**, **C**. Являются ли **A** и **B** оптически активными? Объясните. Почему **C** оптически неактивно?
- 2.2. Предложите структуру α -труксиллина. Является ли α -труксиллин оптически активным или нет? Ответ поясните.

Задача 23. Трис(триметилсилил)силан и азобис-изобутиронитрил

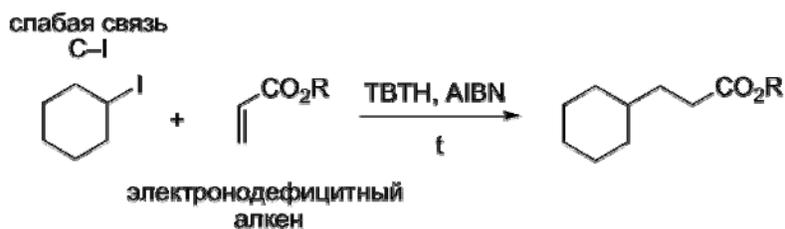
В конце 80-х гг. Chatgililoglu и сотрудники представили трис(триметилсилил)силан (TTMSS или $(\text{TMS})_3\text{SiH}$) — радикальный восстанавливающий реагент для модификации функциональных групп и инициатор последовательных радикальных реакций. Использование $(\text{TMS})_3\text{SiH}$ позволяет проводить реакции в мягких условиях с отличными выходами и значительной хемо-, регио- и стереоселективностью. $(\text{TMS})_3\text{SiH}$ — это также эффективный восстановитель для удаления ряда функциональных групп. Хорошо известны примеры дегалогенирования (Cl, Br и I) и восстановительного удаления халькогеновых групп (SR и SeR). Наиболее популярный термический инициатор — это азобисизобутиронитрил (AIBN, $[(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})]_2\text{N}_2$), применяемый при нагревании в толуоле.

1. Реакции с использованием TTMSS и AIBN можно проиллюстрировать нижеследующими примерами.

1.1. Была изучена радикальная циклизация для двух различных восстановителей: гидрида трибутилолова (TBTH, Bu_3SnH) и трис(триметилсилил)силана (TTMSS).

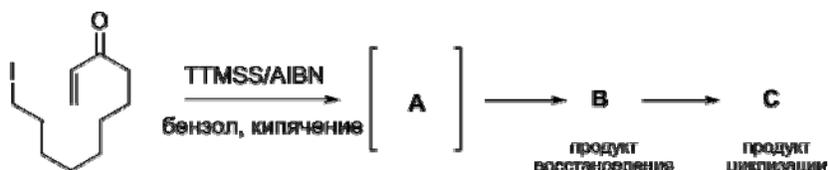


1.2. Радикальное введение боковой цепи (алкилирование)

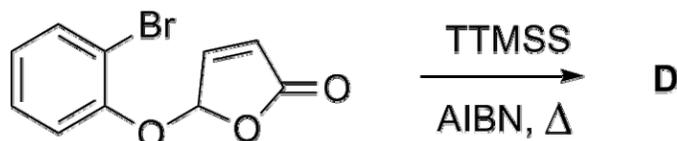


2. TTMSS нашёл широкое применение в органическом синтезе, что можно продемонстрировать на примере следующих реакций.

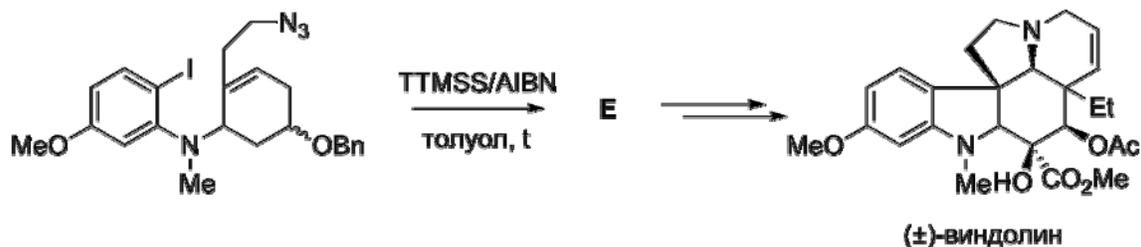
2.1. Соединение (I) превращали в B и C через радикальный интермедиат A.



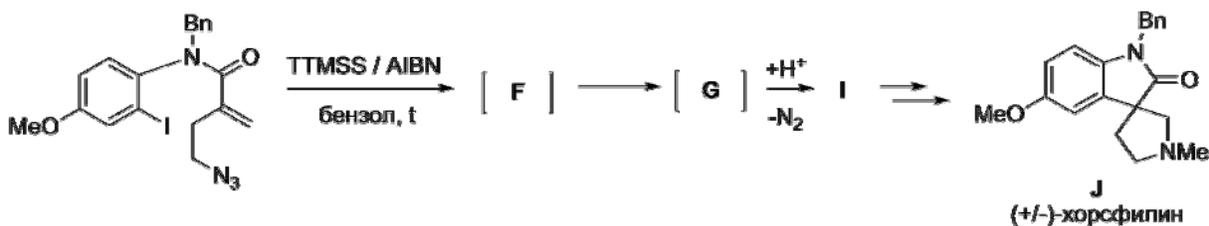
2.2. Соединение (II) превращали в D.



2.3. Соединение (III) превращали в E, из которого затем в несколько стадий синтезировали (±)-виндолин.



2.4. Хорсфилин (J) — это оксиндольный алкалоид, обнаруженный в растении *Horsfieldia superba* и обладающий болеутоляющим действием. Метод синтеза хорсфилина из соединения (IV) приведён ниже:

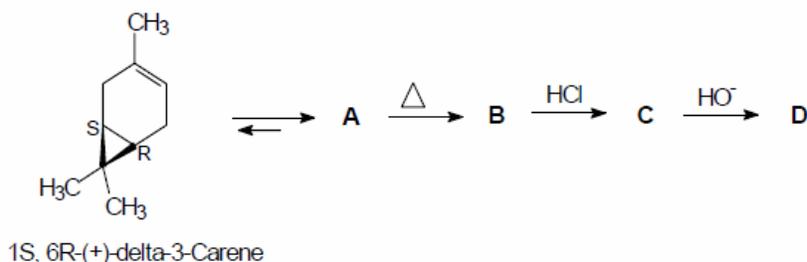


Изобразите структурные формулы всех соединений **A** — **I** в приведённых выше реакциях.

Задача 24. (–)-Ментол из (+)-δ-3-карена

Карен, или δ-3-карен, это бициклический монотерпен, который встречается в природе как компонент скипидара. (+)-δ-3-Карен обладает необходимыми структурными свойствами, чтобы от него можно было начинать синтез (–)-ментола.

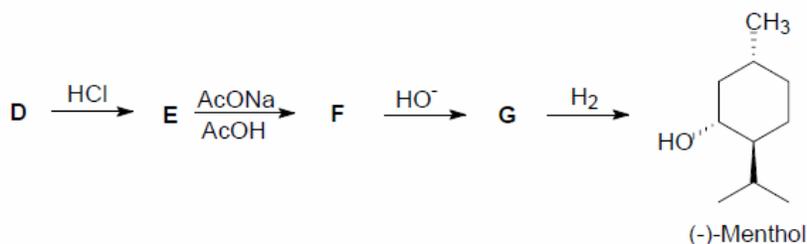
Методика синтеза (–)-ментола из (+)-δ-3-карена заключается в следующем. Каталитическая изомеризация δ-3-карена даёт необходимый (+)-δ-2-карен (**A**), который затем пиролизуют с разрушением циклопропанового кольца. Получаемый 2,8-ментальдиен (**B**) имеет правильную конфигурацию стереоцентров C1 и C4 молекулы (–)-ментола. Обработка несопряжённого диена **B** одним эквивалентом HCl приводит к **C**, а последующее дегидрохлорирование даёт сопряжённый диен (**D**).



Обработка **D** хлористым водородом даёт 8-хлор-3-*n*-ментен (**E**), который затем вводят в реакцию с ацетатом натрия и уксусной кислотой с

образованием смешанных (*цис/транс*) пулеголовых эфиров через аллильный сдвиг. Гидролиз **F** даёт (–)-*цис*- и (+)-*транс*-пулегол (**G**).

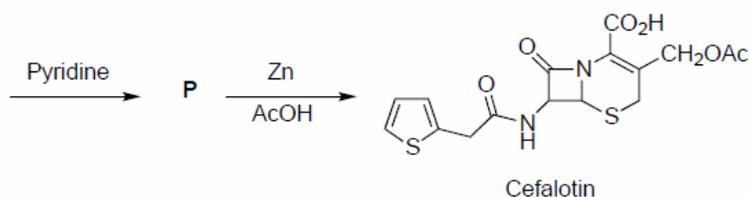
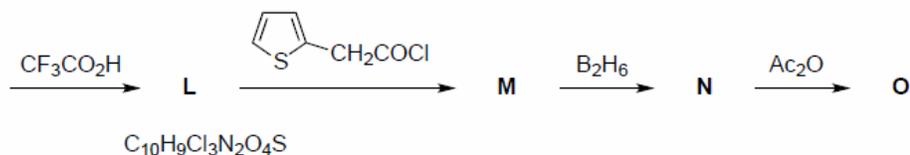
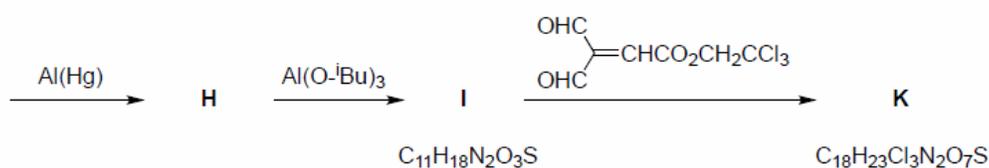
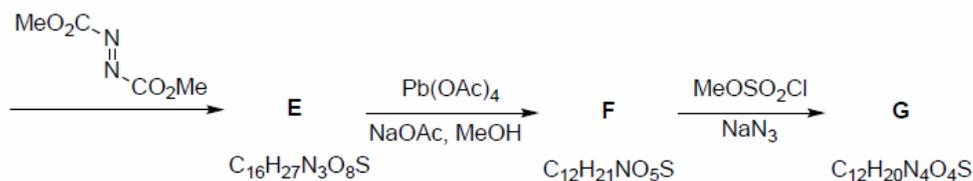
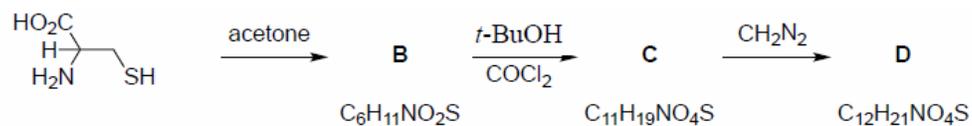
Поскольку абсолютная конфигурация атома C1 в этой системе фиксированная, восстановление любого из изомеров пулегола даёт изомеры ментола, которые могут быть равновесно превращены преимущественно в (–)-ментол.



Приведите структурные формулы соединений **A** — **G**.

Задача 25. Цефалотин

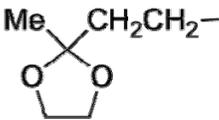
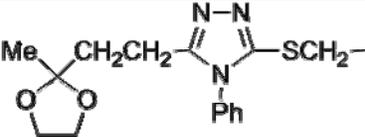
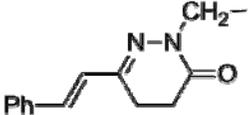
Цефалоспорин — это β-лактамный антибиотик. Цефалотин, производное цефалоспорины, оказывает более сильное действие на грамотрицательные и грамположительные бактерии и имеет более низкую токсичность. По этой причине он был изучен и применён в медицинской практике. Цефалотин синтезируют из L-цистеина по следующей схеме.



1. Заполните приведённую синтетическую схему.
2. Приведите механизм для реакции превращения **K** в **L**.
3. Наличия скольких оптических изомеров цефалотина следует ожидать?

Задача 26. Гетероциклическое соединение

Недавно в Журнале химии (Вьетнам) были опубликованы некоторые превращения левулиновой (4-оксопентановой) кислоты. Одно из них — это синтез трёх гидразидов (RCONHNH_2) из левулиновой кислоты, где R:

		
Соединение А	Соединение В	Соединение С

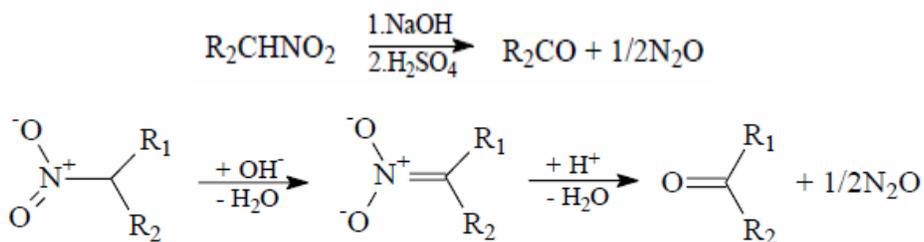
Предположим, у нас есть неорганические реактивы, леулиновая кислота, другие ациклические органические соединения, производные бензола (PhCHO , PhNCS , $3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$), катализаторы (пиперидин, TsOH) и растворители.

1. Приведите синтетическую схему для получения **A**. Какова цель образования 1,3-диоксолана? Напишите реакцию получения TsOH из толуола.
2. Приведите синтетическую схему для получения **B**. Каков механизм реакции с участием PhNCS ? Напишите уравнение реакции синтеза PhNCS из анилина.
3. Приведите синтетическую схему для получения **C**. Какова роль $3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$? Напишите уравнение реакции получения $3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ из бензола. Используя сигналы в спектре протонного магнитного резонанса, докажите, что реакция с $3\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ произошла.
4. Три гидразина (**A**, **B**, **C**) реагируют с PhCHO с образованием соответствующих продуктов (**E**, **F**, **G**). Напишите общий механизм этих превращений. Если бы вместо PhCHO использовался $4\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$ или $4\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{CHO}$, реакция протекала бы сложнее или легче?

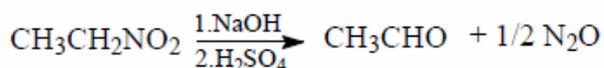
Задача 27. Лотос

Лотос известен как научное название растения *Nelumbo nucifera*. Недавно вьетнамские исследователи в сотрудничестве с канадскими учёными открыли способность нуциферина, который может применяться для лечения гипогликемии, ускорять получение инсулина в β -клетках. (К. Ноа Nguyen, H.Dien Pham, B.L. Gregoire Nyomba et al. J. of Ethnopharmacology, 2012, 142, 488-495.) Существует несколько способов синтезировать нуциферин из различных исходных соединений, но синтетические методики, в основном, очень сложны, а выходы реакций низки. Chia-Fu Chang и сотрудники из Национального университета Шэньхуа (Тайвань) сообщили о методике синтеза нуциферина за три стадии, исходя из производного бензальдегида, через реакцию Нефа, реакцию Пикте — Шпенглера и радикальную циклизацию (Synth. Commun., 2010, 40, 3452-3466).

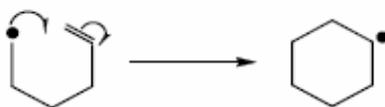
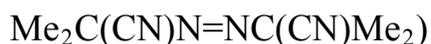
– Реакция Нефа (1894)



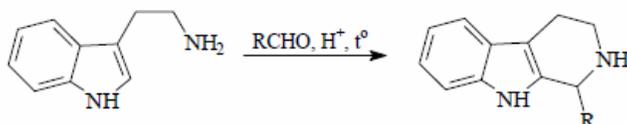
Пример:



– Радикальная циклизация (радикальный инициатор: AIBN, азобисизобутиронитрил,

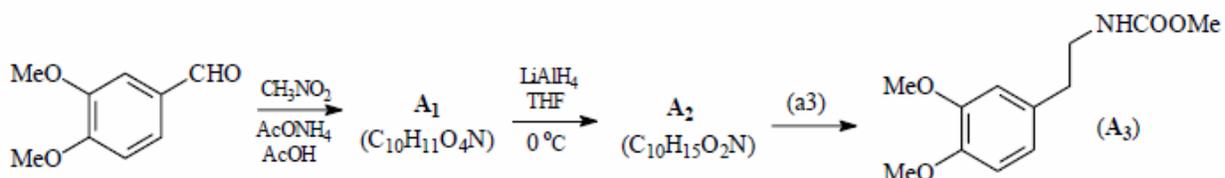


Присоединение-циклизация Пикте — Шпенглера — это реакция конденсации и последующей циклизации между β -арилэтиламином и альдегидом или кетоном в присутствии кислотного катализатора при нагревании. Пример:

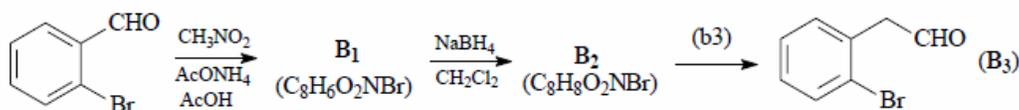


Ниже приведена синтетическая схема синтеза нуциферина.

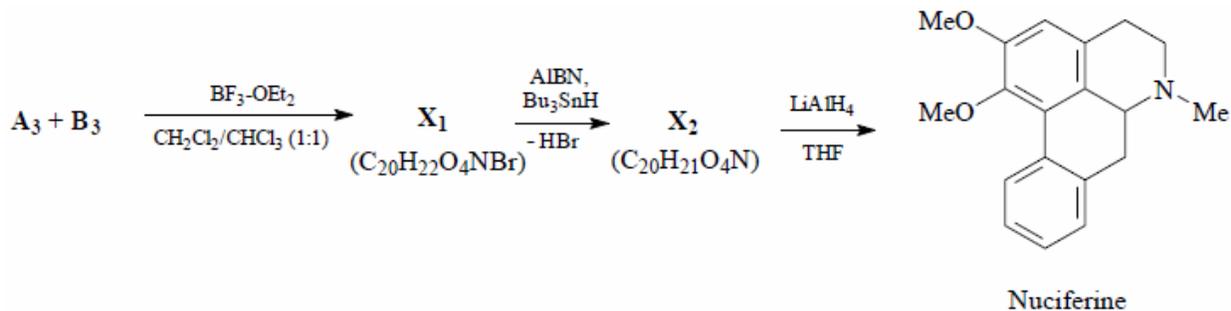
Стадия 1. Синтез N-метоксикарбониламина.



Стадия 2. Синтез арилацетальдегида.



Стадия 3. Синтез нуциферина.

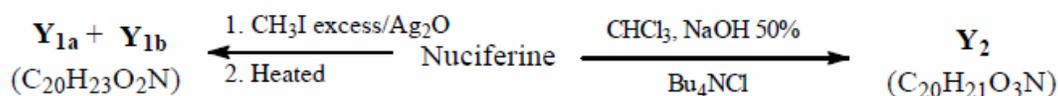


1. Определите структурные формулы A_1 , A_2 , B_1 , B_2 , X_1 , X_2 , условия реакций (a3) и (b3) и заполните приведённые схемы.

2. Укажите механизм реакции образования A_1 из 3,4-

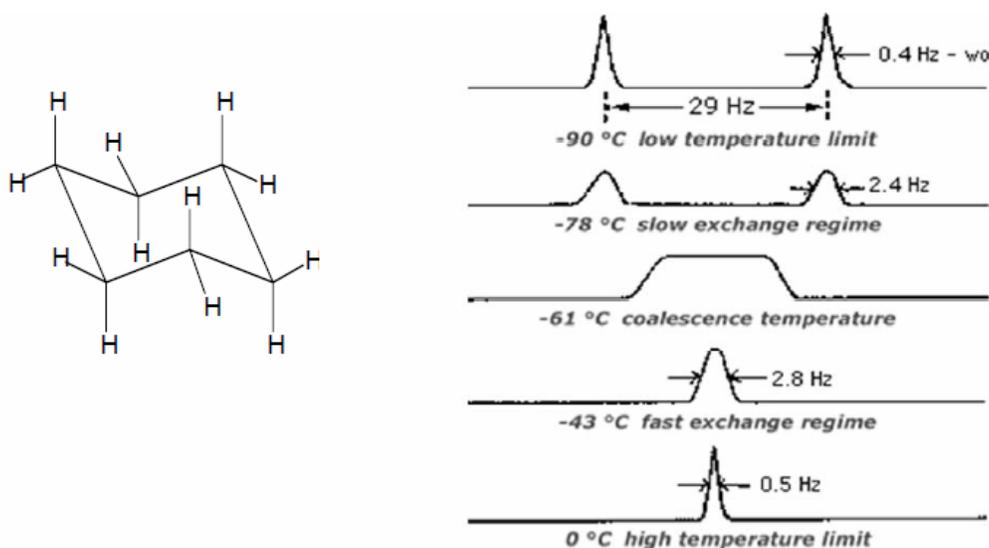
диметоксибензальдегида (стадия 1); X_1 из $A_3 + B_3$ (стадия 3).

3. Определите структурные формулы двух изомеров Y_{1a} , Y_{1b} и соединения Y_2 , основываясь на следующей схеме.



Задача 28. Спектры ЯМР

1. При комнатной температуре спектр ЯМР циклогексана показывает только один пик резонанса. Если температуру образца понижать, то острый пик уширяется до -61°C , а затем начинает распадаться на два уширенных пика. Если температуру понизить до -90°C , каждая из полос начнёт давать свой рисунок расщепления. Поясните происхождение этих двух групп полос.



2. В *цис*-1-бром-4-*трет*-бутилциклогексане атом водорода при 4-ом атоме углерода даёт резонансный сигнал при 4,33 м. д. В *транс*-изомере резонанс атома водорода при 4-ом атоме углерода наблюдается при 3,63 м. д. Почему у этих соединений наблюдается разное значение химического сдвига для

данного атома водорода? Поясните, почему эту разницу невозможно наблюдать для 4-бромметилциклогексанов при очень низкой температуре.

Задача 29. ИК-спектры

1. Введение аминогруппы в пара-положение в ацетофеноне приводит к сдвигу полосы поглощения группы C=O с примерно 1685 до 1652 см⁻¹, тогда как нитрогруппа в пара-положении дает сдвиг полосы C=O в область 1693 см⁻¹. Объясните сдвиг полосы поглощения группы C=O, расположенной в ацетофеноне при 1685 см⁻¹ для этих заместителей.

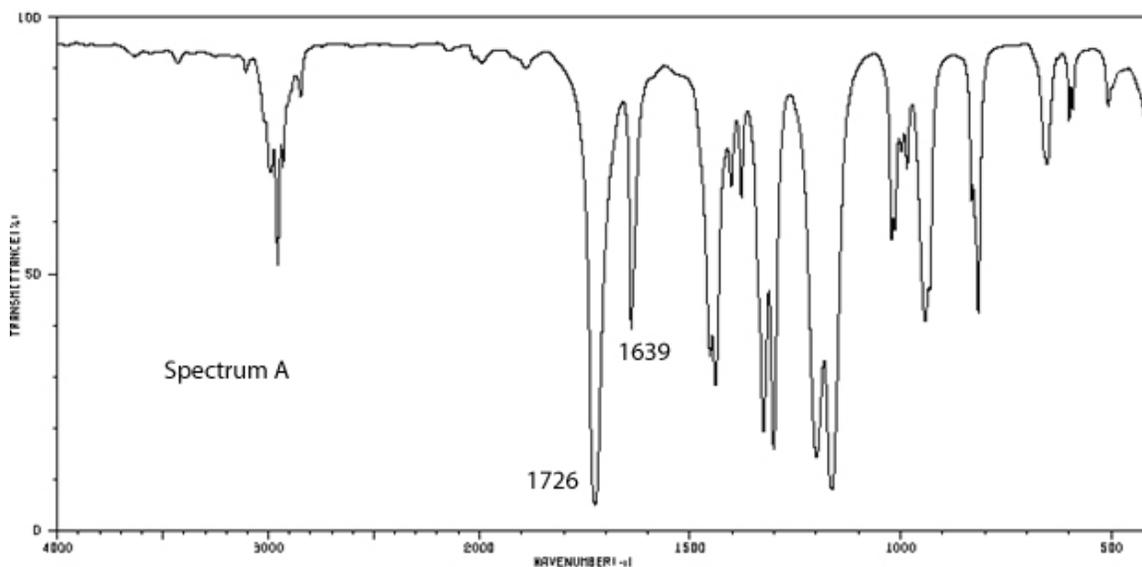
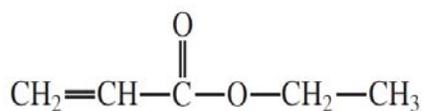
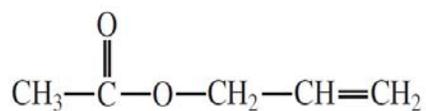
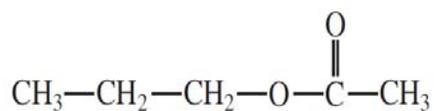
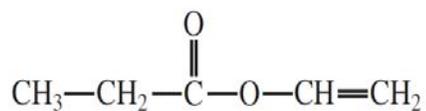
2. Сопряжение двойной связи C=C или со сложноэфирной группой или с другой двойной связью приводит к усилению одинарной связи (как будет показано ниже за счет явления резонанса). При этом уменьшение силовой константы K приводит к смещению полос поглощения в область более низких частот. Например, поглощение двойной связи винильной группы в стироле расположено в области 1630 см⁻¹. Для алифатических сложных эфиров характерно очень сильное поглощение группы C=O в области 1750–1735 см⁻¹. Полоса поглощения группы C=O сдвигается в область более низких частот при ее сопряжении с связью C=C или фенильной группой

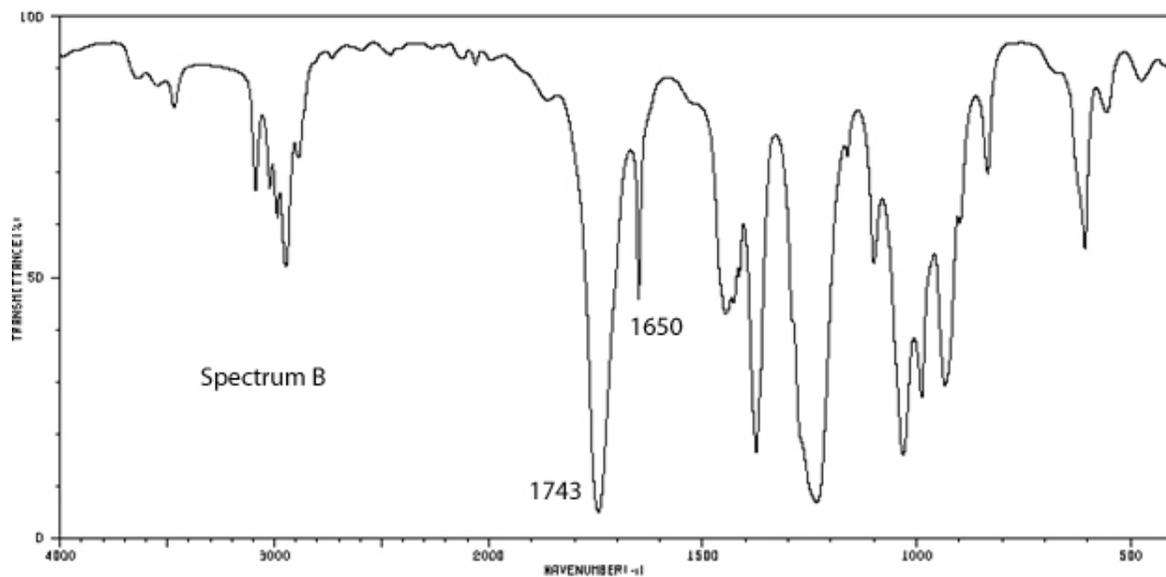
(Подсказка: $\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$, μ – приведенная масса; c – скорость света в вакууме).



Для каждого из приведенных спектров укажите структурную формулу

вещества из четырех приведенных ниже сложных эфиров, содержащих 5 атомов углерода.



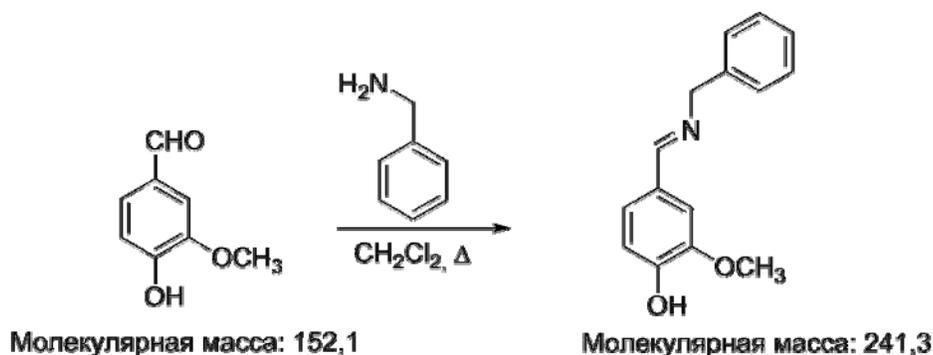


Part 2. Экспериментальный тур

Задача 30. Конденсация анилина с бензальдегидом

1. Введение

Ванилин представляет собой альдегид из класса фенолов с молекулярной формулой $C_8H_8O_3$. Всего он содержит три типа функциональных групп, включая альдегидную, эфирную и фенольную группы. Это соединение часто используется как ароматизатор для пищевых продуктов, напитков и лекарственных препаратов. Ванилин является основным компонентом экстракта орхидеи *Vanilla planifolia*. Известно, что альдегидная группа в молекуле ванилина может быть легко превращена в енаминовые производные или имиды в результате реакции конденсации между ванилином и аминами. Образующиеся продукты представляют собой промежуточные соединения (синтоны), которые широко применяются в синтетической органической химии и фармации.



2. Реактивы

- ванилин: 1-2 г,
- бензиламин,
- дихлорметан: 20 мл,
- сульфат натрия, Na_2SO_4

3. Оборудование и посуда

- колбы Эрленмейера, 250 мл
- мерные цилиндры, 10, 25, 50 мл
- пластиковые пипетки Пастера,
- стаканы, 50 мл,
- нагревательные плитки,
- шпатели,
- воронки Бюхнера с колбой для фильтрования и фильтровальной бумагой, делительная воронка.
- прибор для определения температуры плавления и капилляры,
- маленькие флаконы с крышками,
- флаконы с крышками, 20 мл
- капилляры для нанесения образцов в тонкослойной хроматографии (ТСХ),
- пластинки для ТСХ (силикагель с флуоресцентным индикатором A254),
- камера для элюирования пластинок для ТСХ,
- магнитная мешалка,
- ледяная баня.

4. Методика

1. Добавьте 1,0 г ванилина в сухую 50 мл колбу, после чего добавьте туда же 10 мл дихлорметана. Смесь перемешивают в течение 10 мин при комнатной температуре, затем одновременно добавляют в колбу 0,7 г бензиламина и 2,0 г Na_2SO_4 .
2. Реакционную смесь продолжают перемешивать при кипячении (65-67 °С) в течение 90 мин, после чего охлаждают колбу до комнатной температуры.
3. Разбавьте полученную смесь 40 мл и перемешайте.



4. Перенесите смесь в делительную воронку и экстрагируйте 30 мл дихлорметана. Органическую фазу проэкстрагируйте ещё 2 раза 30 мл дихлорметана.
5. Высушите органическую фазу над $MgSO_4$. Отфильтруйте органическую фазу через воронку Бюхнера. Осадок отбросьте и соберите фильтрат.
6. Удалите растворитель на ротонном испарителе, чтобы получить продукт(ы).
7. Определите чистоту сырого продукта методом тонкослойной хроматографии. Воспользуйтесь пластинками с нанесённым слоем силикагеля (Silica Gel PF-254) и визуализируйте точки под ультрафиолетовым излучением. В качестве элюента используйте смесь этилацетат : гептан в соотношении 15 : 85.

Примечание: Эксперимент рекомендуется проводить в вытяжном шкафу.

5. Вопросы и анализ данных:

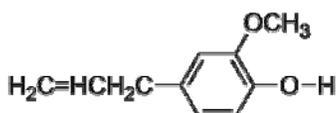
1. Взвесьте полученный продукт.
2. Приведите механизм образования имина.
3. Какова роль Na_2SO_4 в данном эксперименте?

Задача 31. Синтез эвгеноксикусусной кислоты

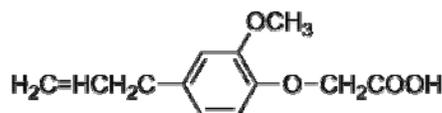
1. Введение

Эвгеноксикусусная кислота (систематическое название: 2-метокси-4-(2-пропенил)феноксикусусная кислота) представляет собой бесцветное соединение без запаха и цитотоксической активности. Данная кислота проявляет противовирусные и антибактериальные свойства и используется как антиокислитель в пищевой промышленности. Недавно было обнаружено, что эвгеноксикусусная кислота и её сложные эфиры, например, метиловый и

этиловый эфиры, обладают способностью ингибировать повышение уровня липидов в крови, что делает возможным их применение в лечении гиперлипидемии человека. Кроме того, эвгеноксикусусная кислота действует как ускоритель роста растений благодаря своей ауксиноподобной структуре. Подобная совместимость эвгеноксикусусной кислоты с живыми организмами является результатом сочетания фрагмента уксусной кислоты, присутствующей в уксусе, и фрагмента эвгенола, который является основным компонентом эфирного масла, получаемого из гвоздичного масла.



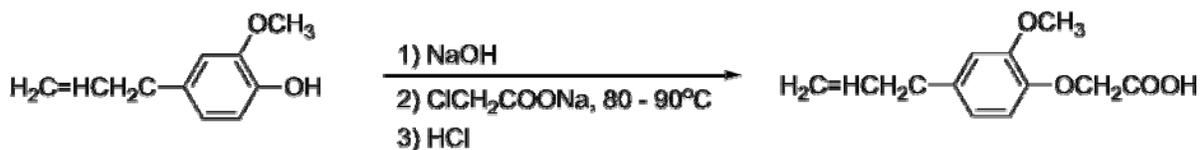
Эвгенол



Эвгеноксикусусная кислота

Гвоздика — это ароматное растение из семейства яснотковых (*Lamiaceae*), которое распространено в тропических зонах и является культивируемым растением. Во Вьетнаме произрастают два вида гвоздик: базилик священный (*Ocimum sanctum* L.) и базилик эвгенольный (*Ocimum gratissimum* L.), которые широко применяются в народной медицине и не оказывают побочных эффектов.

В данной практической задаче мы синтезируем эвгеноксикусусную кислоту из эвгенола по приведённой схеме:



2. Реагенты

- эфирное масло гвоздики,
- монохлоруксусная кислота,



- NaOH,
- Na₂CO₃,
- водный раствор HCl,
- дистиллированная вода.

3. Приборы и посуда

- колба Эрленмейера: 50 мл,
- магнитная мешалка с подогревом,
- магнитный якорь,
- стакан: 100 мл,
- стакан: 250 мл,
- стеклянный фильтр: 25 мл,
- стеклянный фильтр: 50 мл,
- прибор для фильтрования под вакуумом (вакуумный насос, колба для фильтрования),
- капельная воронка,
- шпатель,
- стеклянная палочка.

4. Методика

Стадия 1

1. Растворите 0,6 г NaOH в 3,0 мл дистиллированной воды в 50 мл колбе Эрленмейера, затем добавьте 2,0 мл эфирного масла гвоздики. Поместите колбу в водяную баню при температуре 80-90 °C и перемешивайте смесь при помощи магнитного якоря.

2. Аккуратно растворите 1,0 г монохлоруксусной кислоты в 5,0 мл дистиллированной воды в 25 мл стакане, перемешайте раствор шпателем. Медленно добавляйте Na₂CO₃ до щелочной реакции (раствор А).

Стадия 2



1. Медленно добавьте раствор **A** в колбу Эрленмейера и продолжайте перемешивать смесь при 90-95 °С в течение 60 мин. Охладите реакционную смесь водой до комнатной температуры, затем подкислите её раствором HCl (1:1) до кислой реакции (*проверьте лакмусовой бумажкой*) (раствор **B**).
2. Добавьте к раствору **B** небольшое количество размолотого льда (5-10 г) и перемешивайте до тех пор, пока жёлтое масло не затвердеет. Выделите осадок путём фильтрования на стеклянном фильтре с отсасыванием. Промойте осадок водой. Сырой продукт представляет собой бледно-жёлтое твёрдое вещество.

Стадия 3

1. Очистите продукт по следующей методике: перенесите сырой продукт в 250 мл стакан, добавьте в стакан 80-100 мл горячей воды (около 90 °С) и кипятите смесь в течение 5-10 мин. Охладите раствор водой, затем водой со льдом.
2. Выделите продукт фильтрованием через стеклянный фильтр, промойте осадок несколько раз, чтобы получить белые игольчатые кристаллы. Просушите осадок в сушильном шкафу в течение 60 мин. Взвесьте высушенный продукт.

5. Вопросы и анализ данных:

1. Запишите уравнения реакций, происходящих на стадиях 1а, 1б и 2.
2. Рассчитайте выход реакции.
3. Предложите механизм реакции, протекающей на стадии 2.
4. Объясните, почему реакцию необходимо проводить в щелочной среде. Стоит ли использовать избыток основания в данной реакции?
5. Сравните склонность к замещению атома хлора в монохлоруксусной кислоте и хлоралканах.
6. Если чистый продукт, получаемый в описанном эксперименте (т. пл. 72



°С), перекристаллизовать из бензола, его т. пл. возрастёт до 100,5 °С. Объясните это наблюдение и предложите метод проверки своего предположения.

7. При кипячении эвгеноксипуксусной кислоты в растворе КОН с последующим подкислением раствором HCl (1:1), образуется изомер эвгеноксипуксусной кислоты — изоэвгеноксипуксусная кислота в виде двух стереоизомеров. Определите структуры этих двух изомеров и объясните образование изоэвгеноксипуксусной кислоты при помощи правдоподобного механизма реакции.

Задача 32. Комплексометрическое титрование железа, алюминия и магния в водном растворе

1. Введение

Комплексометрическое титрование является одним из основных методов объёмного анализа в химической лаборатории. При этом наиболее часто в качестве комплексообразователя используется натриевая соль этилендиаминуксусной кислоты (EDTA). EDTA является многоосновной кислотой (H_4Y). Раствор Na_2H_2Y используется в качестве стандартизированного реагента для титрования ионов металлов (M^{n+}):



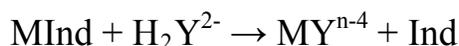
Величины констант образования (K_f) комплексов MY^{n-4} зависят природы металла.

Например:

Ион металла	K_f	Титруется при pH
Fe^{3+}	$10^{25.1}$	2.0
$Al^{3+}, Pb^{2+}, Zn^{2+}$	$10^{16.13}$	4.0 – 5.0
Mg^{2+}	$10^{8.69}$	9.0 – 10.0

Ионы металлов могут быть оттитрованы по отдельности благодаря

образованию устойчивых комплексов при различных значениях pH раствора. На практике при титровании используются металлохромные индикаторы для установления точки эквивалентности. Они представляют собой комплексообразователи для ионов металлов, образующие с ними окрашенные комплексы. Окраска индикатора отличается от окраски его комплекса с металлом (MInd), причем этот комплекс обладает существенно меньшей устойчивостью по сравнению с комплексом металла с EDTA. Соответственно, при титровании ионов металла в присутствии металлохромного индикатора при подходящем pH раствора протекает реакция:



Эта задача поможет участникам освоить методику объемного анализа для определения катионов металлов.

2. Реагенты и растворы

- стандартизированный 0.050 М раствор EDTA (из $Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$),
- 0.050 М раствор $Zn(NO_3)_2$,
- ацетатный буфер (1М CH_3COOH и 1 М $NaCH_3COO$ (pH = 4.7),
- аммиачный буфер (2 М NH_3 и 2 М NH_4Cl (pH = 9.2),
- 1М раствор HCl ,
- 1М раствор $NaOH$,
- дистиллированная вода,
- ксиленоловый оранжевый (индикатор) (1 % смесь с твердым KCl),
- эриохром четный Т (ЕТ – 00) (1 % смесь с твердым KCl);
- индикаторная бумага конго красный (pH индикатор); универсальная индикаторная бумага;
- 5 %-ный водный раствор сульфосалициловой кислоты.

3. Приборы и оборудование

- бюретка 50 мл,
- мерная пипетка 25 мл,
- колба Эрленмейера 250 мл,
- мерный цилиндр 10 мл,
- стеклянный стакан 250 мл,
- воронка для фильтрования и фильтровальная бумага (красная лента),
- капельницы,
- плитка для нагрева.

4. Методика эксперимента

Шаг 1. Приготовление образца

Приготовьте раствор, содержащий ионы Fe^{3+} , Al^{3+} и Mg^{2+} с концентрацией в пределах от 0.01 М до 0.1 М.

Шаг 2. Титрование ионов железа, алюминия и магния

1. Определение ионов Fe^{3+}

Перенесите аликвоту 5.00 мл исследуемого раствора в колбу Эрленмейера. Доведите рН раствора до 2 в присутствии индикаторной бумаги с конго красным, используя растворы NaOH и HCl. Нагрейте раствор до 80 - 90 °С на плитке и затем добавьте 0.5 мл раствора сульфосалициловой кислоты. Оттитруйте смесь раствором трилона Б до слабо желтой окраски. Запишите израсходованный объем трилона Б (V_1 мл).

2. Определение суммарного количества ионов Fe^{3+} и Al^{3+}

Перенесите аликвоту 25.00 мл исследуемого раствора в колбу Эрленмейера. Добавьте 50.00 мл раствора трилона Б. Нагрейте раствор до 80 - 90 °С и затем добавьте 10 - 15 мл ацетатного буфера $CH_3COOH/NaCH_3COO$ и небольшое количество ксиленолового оранжевого. Оттитруйте избыток трилона Б стандартизированным раствором Zn^{2+} до перехода



окраски из красной в желтую. Запишите израсходованный объем раствора соли цинка (V_2 мл).

3. Определение Mg^{2+}

Перенесите аликвоту 25.00 мл исследуемого раствора в стакан. Медленно при перемешивании добавьте аммиачный буфер $NH_3 + NH_4Cl$. После осаждения осадка дополнительно добавьте 5 мл аммиачного буфера и тщательно перемешайте смесь. Профильтруйте смесь в колбу Эрленмейера с помощью воронки и бумажного фильтра. Промойте осадок на фильтре 3-4 раза теплой водой. Оттитруйте ионы Mg^{2+} в фильтрате стандартизированным раствором трилона Б в присутствии эриохрома черного Т (ЕТ – 00) до перехода окраски из винно-красной в синюю. Запишите израсходованный объем трилона Б (V_3 мл).

5. Анализ результатов и вопросы

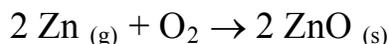
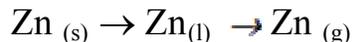
1. Запишите уравнения химических реакций для каждого шага титрования.
2. Выведите формулу для вычисления концентрации ионов Fe^{3+} , Al^{3+} и Mg^{2+} в анализируемом растворе.
3. Рассчитайте молярные концентрации каждого иона в анализируемом растворе.

Задача 33. Определение цинка и свинца в порошке оксида цинка

1. Введение

Оксид цинка ZnO представляет собой белый или слегка желтоватый порошок. Он используется в процессе вулканизации каучука, производстве керамики, красок и многих других продуктов..

Оксид цинка получают сжиганием цинка на воздухе:



Чистота используемого цинка влияет на чистоту получающегося порошка оксида цинка. На рынке имеются широкий выбор образцов оксида цинка с различным содержанием примесей. Например, оксид цинка "класса 2" (с массовой долей Zn более 60 %), получаемый в электротермическом процессе, содержит не более 4 % Ca; 0.4 % Fe и 8 % Pb.

Данная задача заключается в определении массовой доли цинка и свинца в промышленном образце порошка оксида цинка с помощью раствора трилона Б и раствора дихромата.

2. Реагенты и растворы

- порошок оксида цинка (образец),
- водный раствор серной кислоты H_2SO_4 , 4 М,
- водный раствор азотной кислоты HNO_3 , 6 М
- 0.025 М раствор EDTA (из $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),
- 0.02 М раствор тиосульфата натрия (из $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),
- 0.025 М раствор сульфата железа(II) (из $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$),
- смесь HCl и NaCl: растворите 320 г NaCl в 200 мл дистиллированной воды, добавьте 100 мл концентрированной HCl с массовой долей 37 % и разбавьте полученный раствор до 1.0 л дистиллированной водой,
- 5 %-ный водный раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$,
- твердая смесь KI+ KSCN с массовой долей иодида калия 10 %,
- ацетатный буфер (CH_3COOH 2 М и $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 1М),
- водный раствор аммиака NH_3 6 М,
- 200 мл аммиачного буфера $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ с pH = 10,
- индикатор эриохром черный Т (ЕТ-00), твердая смесь 1 % с NaCl,
- индикатор дифениламин сульфат, 0.2 %-ный водный раствор,



- 1 %-ный раствор крахмала в воде (индикатор). Этот раствор следует готовить каждый день заново. Смешивают 0.5 г растворимого крахмала с 2-3 мл дистиллированной воды, а затем вливают эту смесь в 50 мл кипящей воды при интенсивном перемешивании. Продолжают нагревать смесь пока она не станет почти прозрачной. Перед использованием раствор охлаждают до комнатной температуры..

3. Приборы и оборудование

- весы аналитические (± 0.0001 г)
- мешалка с подогревом
- колба Эрленмейера 250 мл
- колба мерная 100 мл
- пипетка мерная 10.00 мл
- бюретка 25 мл
- стакан стеклянный 250 мл
- фильтровальная бумага, класс 2V, 110 мм.

4. Методика эксперимента

Шаг 1

1. Поместите 0.50 г анализируемого порошка в 100 мл стеклянный стакан. Добавьте в стакан 10 мл 4 М раствора H_2SO_4 . Поместите стакан на плитку и нагревайте смесь под вытяжкой. Установите на плитке средний нагрев. По мере растворения твердой фазы в стакане остается нерастворимый желтоватый остаток. Медленно добавьте в стакан 3 мл раствора HNO_3 и продолжайте нагревание до появления белого остатка. Нагревайте смесь в стакане до появления белых паров SO_3 , а затем прекратите нагревание. Охладите смесь до комнатной температуры (подсказка: *под вытяжкой*).

Профильтруйте охлажденную смесь с помощью стеклянной воронки с бумажным фильтром в 100 мл мерную колбу, промойте стакан и фильтр 1



%-ный раствором H_2SO_4 несколько раз и перенесите фильтрат в мерную колбу; разбавьте раствор в мерной колбе с помощью дистиллированной воды до метки (раствор **A**).

2. Вставьте воронку с фильтром в 250 мл колбу Эрленмейера. Промойте фильтр медленно 20 мл горячего ацетатного буфера $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ до тех пор, пока белый осадок на фильтре не растворится. Промойте фильтр дистиллированной водой (раствор **B**).

Шаг 2

1. Поместите аликвоту 10.00 мл раствора **A** и 5 мл раствора NH_3 в колбу Эрленмейера на 250 мл и тщательно перемешайте, добавьте 10 мл аммиачного буфера $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$ с $\text{pH} = 10$.

Добавьте индикатор ET-00 и примерно 10 мл дистиллированной воды. Медленно титруйте стандартизированным раствором трилона Б до перехода окраски из винно-красной в голубую. Запишите объем израсходованного раствора трилона Б.

2. Добавьте аликвоту раствора **B** и 5 мл 10 %-ного раствора NaCH_3COO в 250 мл стеклянный стакан. Нагрейте смесь медленно (примерно в течение 10 минут) до $90\text{ }^\circ\text{C}$ и затем добавьте 10 мл раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Охладите смесь до комнатной температуры и дайте постоять при этих условиях в течение примерно 1 часа. Отфильтруйте осадок через бумажный фильтр, промойте осадок на фильтре до тех пор, пока промывные воды станут почти бесцветными.

Перенесите и вставьте воронку с фильтром в 250 мл колбу Эрленмейера. Растворите желтый осадок на фильтре с помощью 15 мл теплой смеси $\text{HCl} + \text{NaCl}$. Промойте фильтр дистиллированной водой и добавьте к фильтрату (раствор **C**).

Добавьте примерно 5 мл 4 М раствора H_2SO_4 , 5 мл 4 М раствора H_3PO_4 ,

10 мл дистиллированной воды к раствору С, с помощью капельницы добавьте 8 капель раствора дифениламина сульфоната (индикатор). Оттитруйте осторожно стандартизированным раствором железа(II) до перехода окраски из фиолетовой в зеленую. Запишите объем израсходованного раствора железа(II).

(подсказка: раствор С можно титровать иодометрически).

5. Анализ данных и вопросы

1. Приведите уравнение химической реакции для процессов:

1.1 растворения порошка оксида цинка в серной и азотной кислотах с образованием белого остатка.

1.2 растворения белого остатка в ацетатном буфере CH_3COOH 2 М- $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 1 М с образованием продукта X.

1.3 реакции продукта X с водным раствором $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ с образованием желтого осадка.

1.4 The растворения желтого осадка в смеси HCl и NaCl.

1.5 титрования раствора С раствором железа(II) или иодометрически.

2. Рассчитайте массовую долю Zn и Pb в анализируемом порошке оксида цинка.

3. При иодометрическом титровании используется $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ для титрования иода, образующегося в результате восстановления $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ иодид-ионами I⁻. Почему нельзя использовать $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ для титрования $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$?

4. PbCrO_4 осаждается полностью в растворе pH около 5 (ацетатный буфер).

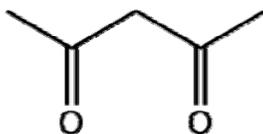
4.1 Приведет ли добавление 100 мл 1.0×10^{-4} М раствора $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ к 20 мл 1.0×10^{-3} М раствора K_2CrO_4 к выпадению осадка (величина произведения растворимости $K_{\text{sp}}(\text{PbCrO}_4) = 1.8 \times 10^{-14}$)?

4.2 Рассчитайте равновесную концентрацию ионов Pb^{2+} остающихся в растворе, после образования осадка PbCrO_4 .

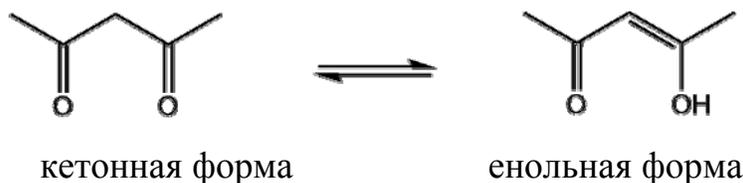
Задача 34. Синтез ацетилацетоната меди(II)

1. Введение

Ацетилацетон (Насас) является простейшим бетадикетоном.



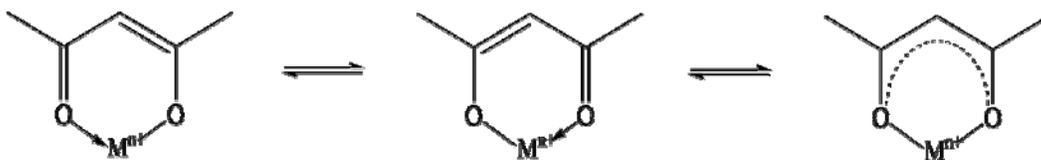
Насас существует в виде двух таутомерных форм, кетонной и енольной, быстро переходящих друг в друга как в растворе, так и в газовой фазе.



В водном растворе Насас находится в равновесии с ионами водорода (H^+) и ионами ацетилацетоната (в енольной форме) $асас^-$. Константа диссоциации этого процесса K_a равна 1.51×10^{-9} .



Ацетилацетон образует прочные комплексы с ионами многих переходных металлов. В большинстве описанных в литературе комплексов молекула Насас депротонирована и выступает в качестве бидентантного лиганда и связана с ионом металла через оба атома кислорода с образованием шестичленного хелатного цикла.



Известно также, что ацетилацетон образует нейтральные комплексы

примерно с 60 ионами металлов и является одним из широко распространенным и часто используемым лигандом в координационной химии.

Ацетилацетонат меди(II) может быть синтезирован по реакции обмена лигандами:



2. Реагенты и растворы

- ацетилацетон
- 0.2 М водный раствор CuSO_4
- 25 %-ный раствор NH_3
- разбавленная HCl
- разбавленный раствор NH_3
- универсальная индикаторная бумага
- реагенты для количественного определения Cu .

3. Приборы и оборудование:

- стеклянные стаканы 100 мл, 50 мл,
- мерная пипетка 5 мл,
- мерный цилиндр 50 мл,
- резиновая груша,
- часовое стекло,
- стеклянная палочка,
- магнитная мешалка,
- фильтр с пористой стеклянной пластинкой,
- насос,
- промывалка,



- аналитические весы (0.001 г).

4. Методика эксперимента:

Шаг 1. Синтез ацетилацетоната меди(II):

1. Рассчитайте количества реагентов, необходимые для синтеза комплекса из 25 мл 0.2 М водного раствора CuSO_4 .
2. Приготовление раствора ацетилацетоната аммония (NH_4acac): медленно смешайте 25 %-ный водный раствор NH_3 ($d = 0.90 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$) с жидким ацетилацетоном в стеклянном стакане на 50 мл при молярном соотношении $\text{Nacac} : \text{NH}_3 = 1.0 : 0.9$. Вначале, на несколько секунд появляется белый осадок, который затем полностью растворяется и образуется прозрачный раствор.
3. Синтез ацетилацетоната меди(II): добавьте свежеприготовленный раствор NH_4acac (с 50 %-ным избытком) в 100 мл стеклянный стакан, содержащий 25 мл 0.2 М водного раствора CuSO_4 , поместите в раствор магнит для перемешивания. В начале перемешивания смеси на магнитной мешалке доведите pH до 3-4 путем добавления разбавленных водных растворов HCl и NH_3 . При этом образуется бледно-голубой осадок ацетилацетоната меди(II). Продолжайте перемешивание реакционной смеси примерно в течение 30 минут для окончания осаждения. Отфильтруйте образовавшийся твердый осадок с помощью фильтра Шотта под вакуумом, промойте осадок три раза небольшими порциями дистиллированной воды и затем перенесите на часовое стекло. Высушите продукт при 120°C в течение 30 минут. Взвесьте продукт на аналитических весах с точностью 0.001 г.

Шаг 2. Определение массовой доли меди в комплексе

1. Предложите подходящую методику определения содержания Cu в



продукте. (подсказка: концентрацию Cu^{2+} можно определить иодометрическим титрованием, комплексонометрическим титрованием с трилоном Б).

5. Анализ данных и вопросы

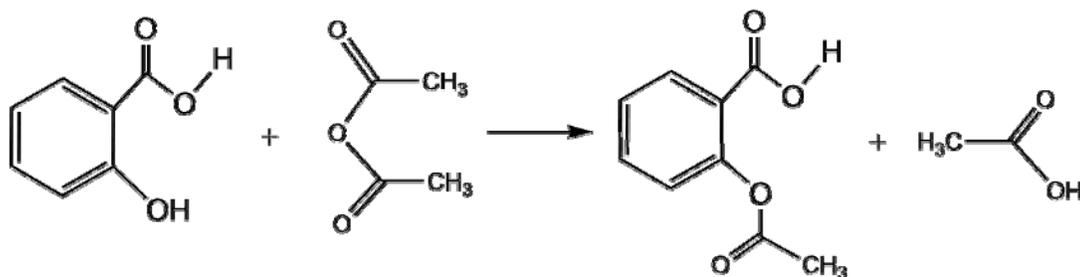
1. Рассчитайте массовую долю меди в комплексе. Предложите подходящую молекулярную формулу ацетилацетоната меди(II) и рассчитайте для нее массовую долю выхода комплекса.
2. Почему на шаге 1(3) синтеза используется избыток $\text{NH}_4\text{асас}$? Почему величину рН смеси следует довести до значения 3-4?
3. Предложите структурную формулу ацетилацетоната меди(II).

Задача 35. Исследование кинетики гидролиза аспирина

1. Введение

Аспирин (ацетилсалициловая кислота) – сложный эфир салициловой кислоты. Он широко используется в медицине. Это эффективный анальгетик (обезболивающее), ослабляющий умеренную головную боль, зубную боль, невралгию, мышечную боль и боли в суставах (артрит, ревматизм). Аспирин является жаропонижающим препаратом и противовоспалительным средством, способным снижать отеки и покраснения, связанные с воспалением. Это также эффективное средство профилактики инсультов и инфарктов из-за способности выступать в качестве антикоагулянта.

В лаборатории аспирин легко получить по реакции этерификации между салициловой кислотой и уксусным ангидридом:



салициловая кислота уксусный ангидрид аспирин уксусная кислота

В кислой и щелочной средах аспирин гидролизуется с образованием активной формы – салициловой кислоты. Причем гидролиз в щелочной среде протекает существенно быстрее. Это иллюстрирует очень важный принцип – устойчивость лекарственных веществ и механизм их действия сильно зависят от pH среды организма.

В общем случае, гидролиз сложных эфиров катализируется как кислотами, так и основаниями. Из-за чрезвычайно важности гидролитических процессов их механизм был объектом многочисленных исследований. Общий механизм каталитического гидролиза известен, что позволяет исследователям применять эти знания к новым более сложным системам.

Предлагаемый эксперимент включает как синтез аспирина, так и исследование кинетики его гидролиза в щелочной среде. Методика синтеза включает использование уксусного ангидрида и серной кислоты для ускорения его взаимодействия с салициловой кислотой. Гидролиз аспирина будет исследован в условиях реакции псевдо-первого порядка, что позволит определить порядок реакции по аспирину. Порядок реакции по гидроксид-ионам известен, что должно позволить вам сделать выводы о механизме процесса.

2. Реактивы

- салициловая кислота $\text{HO-C}_6\text{H}_4\text{-CO}_2\text{H}$



- уксусный ангидрид $\text{CH}_3\text{C}_2\text{O}_3\text{CH}_3$
- концентрированная серная кислота H_2SO_4
- спирт этиловый 100 % $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
- стандартизированный раствор NaOH

3. Оборудование

- спектрофотометр
- термостат
- мешалка с нагревом
- аналитические весы ($\pm 0,0001$ г)
- мензурка, 100 мл
- колба Эрленмейера, 100 мл
- пипетка, 5 мл
- колба Бунзена
- воронка Бюхнера
- фильтр бумажный
- стеклянная палочка
- секундомер

4. Методика

Шаг 1. Получение ацетилсалициловой кислоты

1. Приготовьте водяную баню. Для этого нагрейте до кипения воду в наполненном наполовину стакане на 400 мл.
2. Отвесьте 2,0 г салициловой кислоты на аналитических весах и поместите в колбу Эрленмейера на 100 мл. Рассчитайте теоретически достижимое количество аспирина с учетом навески.



3. С помощью пипетки осторожно добавьте в ту же колбу 5,0 мл уксусного ангидрида.
4. Добавьте катализатор – 5-6 капель концентрированной серной кислоты.
Осторожно! Уксусный ангидрид раздражает слизистую оболочку глаз. Серная кислота вызывает ожоги.
5. Перемешайте реагенты и поместите колбу Эрленмейера на кипящую баню. Нагревайте в течении 15 минут периодически помешивая содержимое. Твердая фаза должна полностью раствориться.
6. Влейте в колбу 10,0 мл воды, встряхните ее для перемешивания, а затем поместите на ледяную баню на 10-15 мин для кристаллизации целевого продукта. Отделите кристаллы вакуумным фильтрованием. Кристаллизацию можно ускорит, потерев стенки сосуда изнутри стеклянной палочкой.
7. Перекристаллизуйте полученный продукт. Для этого: растворите его в 10,0 мл этанола, влейте полученный раствор в 60,0 мл теплой воды и поместите в ледяную баню на 10-15 мин. Отфильтруйте продукт.
8. Высушите кристаллы в сушильном шкафу при 100 °С в течении получаса. Взвесьте высушенный продукт.

Шаг 2. Гидролиз ацетилсалициловой кислоты

1. Приготовьте 50,0 мл водного раствора, содержащего 5×10^{-3} М салициловой кислоты 20 % этанола и примерно 5×10^{-3} М NaOH как описано ниже:
 - i) Взвесьте необходимое количество салициловой кислоты ($M = 138,1$ г моль⁻¹) на аналитических весах в небольшом стакане.
 - ii) Растворите навеску в 10,0 мл этанола.
 - iii) Количественно перенесите этот раствор в мерную колбу на 50 мл уже содержащую 5,0 мл 5×10^{-2} М NaOH и доведите водой до метки.



2. Приготовьте 50,0 мл 5×10^{-4} М раствора салициловой кислоты как описано ниже:

i) Внесите 10,0 мл этанола в мерную колбу на 50 мл. С помощью пипетки добавьте туда же 5,0 мл раствора, приготовленного в пункте 1.

ii) Доведите раствор до метки с помощью 5×10^{-3} М NaOH. Поместите колбу в водяной термостат при 37 °С.

3. Измерьте поглощение раствора при длине волны 295 нм. Это будет значение A_{∞} для последующих вычислений. (*Внимание:* перед измерением поглощения раствора салициловой кислоты спектрофотометр следует «обнулить», используя в качестве стандартного образца 5×10^{-3} М NaOH в 20 %-ном водном этаноле).

4. Приготовьте 50 мл 5×10^{-4} М раствора ацетилсалициловой кислоты (2- $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$) как описано в пунктах 1 и 2 выше.

5. Поместите сосуд в водяной термостат при 37 °С. С этого момента начните отсчет времени реакции.

6. Через 5 минут отберите порцию раствора в кювету спектрофотометра с длиной пути 1 см и измерьте поглощение при 295 нм. Повторяйте измерения поглощения каждые 5 минут в течение часа. Результаты заносите в таблицу, аналогичную нижеприведенной

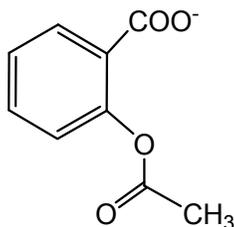
Время/мин	5	10	20	30	40	50	60	∞
Поглощение A								

5. Вопросы и обработка результатов:

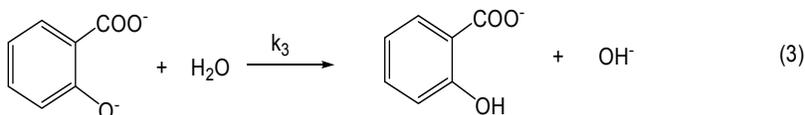
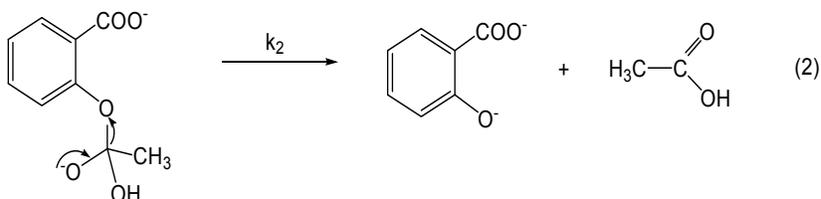
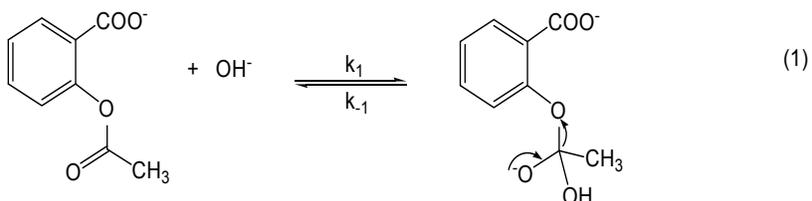
1. Рассчитайте практический выход синтеза.

2. Аспирин – кислота и способен раздражать слизистую желудка. Каким образом этот эффект уменьшают при производстве таблеток?

3. Рассчитайте концентрацию NaOH в приготовленном 5×10^{-4} М растворе аспирина.
4. На трех отдельных графиках изобразите зависимости: $(A_{\infty} - A)$ от t , $\ln(A_{\infty} - A)$ от t , $\left(\frac{1}{A_{\infty} - A} - \frac{1}{A_{\infty}}\right)$ от t . Из графиков определите порядок реакции по аспирину.
5. Вычислите величину эффективной константы скорости псевдо-первого порядка, k_{obs} . Рассчитайте период полупревращения для реакции гидролиза в данных условиях. Сколько периодов полупревращения прошло за время опыта?
6. В щелочной среде ацетилсалициловая кислота существует в анионной форме.



Для катализируемого щелочью гидролиза аспирина предложен следующий механизм. Используя найденный порядок реакции по аспирину и тот факт, что порядок реакции по $[\text{OH}^-] = 1$, запишите кинетическое уравнение. Укажите какая из стадий нижеприведенной схемы является скоростью-определяющей.

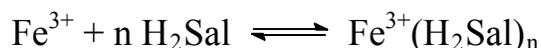


Задача 36. Образование комплекса железа(III) с салициловой кислотой

1. Введение

В данном опыте будет исследован процесс образования комплекса между Fe^{3+} и салициловой кислотой в водном растворе. Предстоит определить эмпирическую формулу комплекса и константу его устойчивости.

Известно несколько устойчивых комплексов, образуемых железом(III) и салициловой кислотой (H_2Sal). Их состав и строение сильно зависят от pH. Так, в кислом растворе образуется комплекс фиолетового цвета, в нейтральном – темно-красного, а в щелочном – оранжевого. Мы будем проводить опыт при pH около 2. При этом гидролиз по катиону практически не протекает. Для упрощения расчетов диссоциация H_2Sal рассматриваться не будет. Тогда, независимо от строения комплекса, можно записать уравнение его образования в виде:



а константу образования K_f как

$$K_f = \frac{[\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{Sal})_n]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{H}_2\text{Sal}]^n} \quad (1)$$

где $[\text{Fe}^{3+}]$ и $[\text{H}_2\text{Sal}]$ относятся к концентрациям несвязанных форм.

Максимум поглощения комплекса $\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{Sal})_n$ находится при 528 нм (причем ни Fe^{3+} , ни H_2Sal не поглощают при этой длине волны).

Концентрация комплекса в растворе связана с его оптической плотностью законом Бэра:

$$A = \varepsilon \times l \times [\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{Sal})_n]$$

где ε – молярный коэффициент светопоглощения, l – длина оптического пути.

Для нахождения состава комплекса можно использовать метод Джоба. Согласно этому методу сперва готовятся эквимольные растворы Fe^{3+} и H_2Sal , а затем они смешиваются в отношении 1:9; 2:8 ... 9:1. Таким образом, суммарная концентрация реагентов будет одной и той же в каждом растворе. Измерения оптической плотности позволят найти раствор с максимальным количеством комплекса, которое будет наблюдаться при смешении реагентов в пропорциях равных стехиометрии комплексного вещества.

2. Реактивы:

- Раствор 0,0025 М относительно Fe^{3+} , приготовленный растворением необходимого количества железо-аммонийных квасцов в 500 мл 0,0025 М серной кислоты.
- Раствор 0,0025 М относительно салициловой кислоты, приготовленный растворением необходимого ее количества в 500 мл 0,0025 М серной кислоты.
- Насыщенный раствор салициловой кислоты (около 50 мл) в 0,0025 М серной кислоте.

3. Оборудование:

- мензурки: 100 мл, 50 мл
- бюретка: 25 мл
- колба мерная: 500 мл
- промывалка с водой
- аналитические весы с ценой деления 0,0001 г
- спектрофотометр с набором кювет

4. Методика эксперимента

Шаг 1. Определение состава комплекса по методу Джоба

1. Приготовьте в стаканах на 100 мл (**сухих и чистых**) серию из девяти смесей исходных растворов, состав которых указан в следующей таблице:

Смесь	1	2	3	4	5	6	7	8	9
V _{mL} Fe(III)	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00	9.00
V _{mL} H ₂ Sal	9.00	8.00	7.00	6.00	5.00	4.00	3.0	2.00	1.0
V _{mL} 0,0025 M HCl	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00

(Внимание: Используйте бюретку для взятия указанных объемов)

2. Измерьте поглощение каждого раствора.

3. Постройте график зависимости поглощения от объема Fe³⁺ в смеси.

(Максимальное поглощение будет отвечать стехиометрии комплекса.)

Шаг 2. Определение молярного коэффициента светопоглощения ϵ комплекса

1. Отберите аликвоты объемом 1,00, 2,00, 3,00, 4,00, 5,00, 6,00 мл 0,0025 M раствора железа(III) в стаканы объемом 100 мл. В каждый сосуд внесите 10,00 мл насыщенного раствора салициловой кислоты и такой объем 0,0025 M соляной кислоты, чтобы суммарный объем составил 20,00 мл.

2. Измерьте поглощение каждого раствора.

3. Постройте график зависимости поглощения от концентрации Fe³⁺.

(Салициловая кислота в большом избытке, и можно считать, что все железо связано в комплекс.)

4. Из линейного участка графика определите ε .

Шаг 3. Определение константы устойчивости K_f комплекса

1. В стаканах на 100 мл приготовьте три смеси, состав которых указан в следующей таблице:

Смесь	1	2	3
$V_{\text{мл}} 0,0025 \text{ M Fe(III)}$	5.00	4.00	3.00
$V_{\text{мл}} 0,0025 \text{ M H}_2\text{Sal}$	5.00	4.00	3.00
$V_{\text{мл}} 0,0025 \text{ M HCl}$	10.00	12.00	14.00

2. Измерьте поглощение каждого раствора.

3. Вычислите начальную концентрацию Fe(III) и H_2Sal в каждой смеси.

4. Из численных значений поглощения и найденного ранее ε рассчитайте концентрацию комплекса в каждом растворе.

5. Рассчитайте равновесные концентрации Fe(III) и H_2Sal . Примите, что:

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{equilibrium}} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{initial}} - [\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{Sal})_n]$$

$$[\text{H}_2\text{Sal}]_{\text{equilibrium}} = [\text{H}_2\text{Sal}]_{\text{initial}} - n \times [\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{Sal})_n]$$

6. Для каждой системы вычислите константу образования K_{eq} (по уравнению 1) и найдите ее среднее значение.

5. Вопросы и обработка результатов

1. Какова простейшая формула комплекса?

2. Часто состав искомого комплекса записывают в виде $[\text{Fe}(\text{Sal})]^+$, где салицилатный лиганд дважды депротонирован.

2.1 Запишите ионно-молекулярное уравнение образования комплекса состава $[\text{Fe}(\text{Sal})]^+$.

2.2 Выразите константу образования $[\text{Fe}(\text{Sal})]^+$ через K_{eq} , $[\text{H}^+]$, K_{a1} и K_{a2} H_2Sal .

2.3 Величины $\text{p}K_{\text{a1}}$ и $\text{p}K_{\text{a2}}$ H_2Sal соответственно равны 2,98 и 13,60. Рассчитайте величину константы устойчивости (K_{f}) для иона $[\text{Fe}(\text{Sal})]^+$ в каждом из растворов Шага 3, а также ее среднее значение. Примите, что диссоциацией H_2Sal можно пренебречь. (Подсказка: $[\text{H}^+]_{\text{eq}} = 0,0025 + 2 \times n \times [\text{Fe}^{3+}(\text{H}_2\text{Sal})_n]$).

2.4. Прокомментируйте полученное значение K_{f} и поясните возможные источники ошибок?

