

# Подготовительные задания

## 47<sup>ая</sup> Международная Химическая Олимпиада (IChO-2015)

Московский государственный университет  
Бакинский филиал  
Азербайджан

Редакторы английской версии:  
Вадим Еремин, Александр Гладилин

*e-mail:*

[vadim@educ.chem.msu.ru](mailto:vadim@educ.chem.msu.ru)

[alexander.gladilin@simeon.ru](mailto:alexander.gladilin@simeon.ru)

### Перевод на русский язык:

Головко Юрий Сергеевич  
Павлечко Евгений Владимирович  
Фомич Максим Александрович  
Хвалюк Виктор Николаевич

*Минск, Беларусь*

31 января 2015 г.

**Авторы заданий****Московский государственный университет, Бакинский филиал,  
Азербайджан**

M. Beklemishev  
A. Drozdov  
A. Dubenskiy  
V. Eremin  
A. Gladilin  
E. Karpova  
I. Kas'yanov  
M. Korobov  
M. Kovalchuk  
E. Lukovskaya  
P. Matveev  
V. Nikitina  
A. Prokhorova  
G. Rusakova  
E. Skokan  
I. Trushkov  
V. Zelikman

**Медицинская клиника №33, Уфа, Россия**

B. Garifullin

**Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь**

Yu. Halauko

**Университет Марселя, Марсель, Франция**

D. Kandaskalov

**Казанский уфедеральный университет, Институт химии им. А.Бутлерова,  
Россия**

I. Sedov

**Институт органической химии, Национальная академия наук Украины,  
Киев**

D. Volochnyuk

**Междисциплинарный лицей, Вологда, Россия**

A.Z. Lisitsyn
---------------

## ПРЕДИСЛОВИЕ

**Дорогие друзья!**

Мы рады представить вам сборник подготовительных заданий. Члены научного комитета олимпиады сделали все возможное для подготовки этого буклета. Задания охватывают все основные разделы современной химии. Для решения всех задач достаточно владеть базовыми знаниями по химии, даже в случае заданий повышенной сложности. Кроме того, мы надеемся, что вы потратите некоторое время на самостоятельный поиск решения данных задач. Полагаем, что с большой долей вероятности, мы знаем на что вы будете тратить часть своего времени в ближайшие месяцы. Мы желаем вам получить удовольствие при работе с данным комплектом заданий. И никогда не забывайте о том, что

## **ЖИЗНЬ – ЭТО ГИГАНТСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ !**

### **Информация для менторов**

Кроме заданий в буклете вы найдете:

- перечень тем повышенной сложности;
- правила техники безопасности и рекомендации Международного жюри;
- символы опасности, их обозначение и объяснение.

Рабочие решения будут размещены на веб-сайте олимпиады в конце мая 2015 года.

**Мы уделяем огромное внимание вопросам безопасности.** В разделе, предшествующем экспериментальным заданиям, вы найдете замечания по технике безопасности. Во время регистрации на олимпиаде в Баку мы предложим главному ментору каждой команды подписать подтверждение того, что члены команды ознакомлены с правилами техники безопасности при работе в химической лаборатории и готовы соблюдать их в должной мере. Перед практическим туром олимпиады все студенты должны будут прочитать на родном языке и подписать обязательства соблюдать правила техники безопасности .

Несмотря на все наши усилия по подготовке комплекта заданий, в тексте могут встретиться некоторые неточности и опечатки. Мы высоко ценим ваше понимание в этом вопросе. Пожалуйста, высылайте ваши замечания и пожелания на адрес [icho2015@msu.az](mailto:icho2015@msu.az). Вы можете также оставить ваши комментарии на официальном веб-сайте олимпиады <http://www.icho2015.msu.az/>. Пожалуйста, следите за нашим официальным сайтом, где будут размещаться принятые исправления, корректировки подготовительных заданий.

От имени Steering Committee (SC), мы рекомендуем посетить нашу домашнюю страничку по адресу <https://www.ichosc.org/>. Вы можете также связаться напрямую с членами SC по адресу [sc@ichosc.org](mailto:sc@ichosc.org).

С уважением,

Члены научного комитета IChO-2015.

**Содержание**

Авторы заданий	2
Предисловие	3
Физические константы, формулы и уравнения	5
Вопросы повышенной сложности	6

**Теоретические задания**

<b>Задача 1.</b> Цикл Брайтона (Брайтона-Джоуля)	7
<b>Задача 2.</b> Сжиженный природный газ	8
<b>Задача 3.</b> Цикл Карно	10
<b>Задача 4.</b> Квазиравновесная модель	10
<b>Задача 5.</b> Применение второго закона термодинамики к химической реакции	13
<b>Задача 6.</b> Каталитическое превращение одной молекулы на одной наночастице	15
<b>Задача 7.</b> Этерификация дикарбоновой кислоты	17
<b>Задача 8.</b> Три элемента	17
<b>Задача 9.</b> Простые опыты с хлоридом меди(II)	18
<b>Задача 10.</b> Элемент, содержащийся в водах Азербайджанских грязевых вулканов	18
<b>Задача 11.</b> Прусский синий	19
<b>Задача 12.</b> Замещение в плоских квадратных комплексах	19
<b>Задача 13.</b> Окислительно-восстановительные равновесия в водных растворах	19
<b>Задача 14.</b> Определение чистоты ацетилсалициловой кислоты	20
<b>Задача 15.</b> Химический дозиметр	21
<b>Задача 16.</b> Определение воды в нефти	23
<b>Задача 17.</b> Окисление и вдохновение	24
<b>Задача 18.</b> Важный озон	26
<b>Задача 19.</b> Два в одном	28
<b>Задача 20.</b> Противокашлевый "наркотин"	29
<b>Задача 21.</b> Пирролизидиновые алкалоиды	29
<b>Задача 22.</b> Восхитительный аромат трюфелей	30
<b>Задача 23.</b> Синтез больших циклов: волшебство или рутина?	31
<b>Задача 24.</b> Который час в Баку или игра со смертью	31
<b>Задача 25.</b> Фермент номер один	33
<b>Задача 26.</b> Священная война против четырех всадников Апокалипсиса	36

**Экспериментальные задания**

<b>Задача 27.</b> Определение никеля в никелевом и медно-никелевом	
--	--

---

сплаве методом комплексонометрического титрования	43
<b>Задача 28.</b> Титриметрическое определение свинца и серебра в их смеси	48
<b>Задача 29.</b> Комплексонометрическое определение железа, хрома и цинка в сплаве	51
<b>Задача 30.</b> Синтез 3-(4-метилбензоил)пропионовой кислоты	53
<b>Задача 31.</b> Синтез 4-(4-метилфенил)-4-гидроксимасляной кислоты	57
<b>Задача 32.</b> Синтез диэтилового эфира янтарной кислоты	61
<b>Задача 33.</b> Исследование кинетики окисления норфлоксацина перманганат-ионом в щелочной среде	65
<b>Задача 34.</b> Зависимость скорости реакции диспропорционирования от температуры	70

**Физические константы, формулы и уравнения**

Постоянная Авогадро:  $N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$

Универсальная газовая постоянная:  $R = 8.3145 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1}$

Постоянная Фарадея:  $F = 96485 \text{ Кл} \cdot \text{моль}^{-1}$

Стандартное давление,  $p^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$

Атмосферное давление:  $1 \text{ атм} = 1.013 \text{ бар}$

Ноль градусов шкалы Цельсия,  $273.15 \text{ К}$

$1 \text{ нанометр (нм)} = 10^{-9} \text{ м}$

Первый закон термодинамики:  $\Delta U = Q - W$ <sup>1</sup>

Обратимый адиабатический процесс для идеального газа:  $pV^{1+R/C_V} = \text{const}$

Работа, совершаемая идеальным газом в адиабатическом процессе:  $W = nC_V(T_1 - T_2)$

Работа, совершаемая идеальным газом в обратимом изотермическом процессе:  $W = RT \ln \frac{p_1}{p_2}$

Энергия Гиббса:  $G = H - TS$

Соотношение между константой равновесия, электродвижущей силой и стандартной

энергией Гиббса:  $K = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(\frac{nFE^\circ}{RT}\right)$

Зависимость энергии Гиббса от концентраций:  $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \frac{c_{\text{prod}}}{c_{\text{reag}}}$

Зависимость электродного потенциала от концентраций:  $E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_{\text{ox}}}{c_{\text{red}}}$

---

<sup>1</sup> Вы можете использовать выражение для первого закона, принятого ИЮПАК, в виде:  $\Delta U = Q + W$  (в этом случае работа имеет знак +, если она совершается системой)

## Вопросы повышенной сложности

### Теоретические вопросы

1. Первый закон термодинамики: термодинамические циклы, адиабатические процессы, работа в адиабатических процессах.
2. Второй закон термодинамики: самопроизвольные химические реакции. Зависимость энергии Гиббса реакции от концентраций. Связь между константой равновесия, электродвижущей силой и стандартной энергией Гиббса. Диаграммы Латимера.
3. Интегральное уравнение скорости реакций первого порядка, время полупревращения, среднее время жизни. Анализ сложных реакций с использованием приближения квазистационарных концентраций и квазиравновесного приближения, механизм каталитических реакций, определение порядка сложных реакций.
4. Неорганические комплексы: структура и изомерия. Теория кристаллического поля. Транс-эффект.
5. Получение и химические свойства карбонильных соединений.
6. Каталитические реакции с участием оксиредуктазы и трансферазы в метаболизме нуклеотидов и ксенобиотиков.

### Экспериментальные задания

1. Сложные операции в органическом синтезе: нагрев с обратным холодильником, фильтрование под вакуумом, перегонка под вакуумом, измерение показателя преломления, использование номограмм.
2. Кинетика химических реакций: фотометрическое изучение и анализ экспериментальных данных с использованием английской версии Microsoft Excel.

**Примечание:** вопросы, которые встречаются в подготовительных заданиях:

- уравнение Клапейрона-Менделеева;
- скорость гетерогенных реакций;
- перегруппировка Кляйзена;
- определение температуры плавления;
- расчет растворимости в присутствии комплексообразователя;
- упаривание на роторном испарителе;
- экстракция жидкость-жидкость;

- расшифровка структуры соединения с использованием данных ЯМР- и масс-спектров.

Мы не рекомендуем проводить углубленную подготовку студентов по указанным вопросам, поскольку они не будут присутствовать ни в теоретических, ни в экспериментальных заданиях на олимпиаде.



## Теоретические задачи

### Задача 1. Цикл Брайтона (Брайтона-Джоуля)

Школьники создали устройство, которое может работать в режиме близком к идеальному циклу Брайтона. Этот термодинамический цикл был когда-то предложен для разработки двигателей внутреннего сгорания. Устройство состоит из цилиндра, содержащего 1 моль гелия, который оснащен управляемым компьютером подвижным поршнем. Элемент Пельтье, который может нагревать или охлаждать газ, встроен в стенку цилиндра. Устройство может работать в двух режимах: 1) обратимое адиабатическое расширение или сжатие, 2) обратимое изобарное охлаждение или сжатие.

Спустя некоторое количество стадий по охлаждению и сжатию гелий переходит из исходного состояния с давлением 1 бар и температурой 298 К в конечное состояние с давлением 8 бар и температурой 298 К. Общее число стадий по охлаждению и сжатию может составлять от двух до бесконечности.

1. Чему равна минимальная работа, которую для этого необходимо совершить над газом? Сравните это значение с работой обратимого изотермического сжатия.
2. Чему равна максимальная работа, которую газ может совершить в этом процессе?
3. Пусть процесс проходит в три стадии. На каждой стадии гелий сначала охлаждают, а потом сжимают. В конце каждой стадии давление увеличивается в два раза, а температура возвращается к значению 298 К. Чему равно общее количество теплоты, отведенное от газа элементом Пельтье?

После сжатия газ возвращается в исходное состояние (1 бар и 298 К) за две стадии (нагрев и расширение).

4. В каком интервале может изменяться формальный коэффициент полезного действия  $\eta$  получившегося цикла?  $\eta$  – отношение полезной работы, выполняемой газом, к количеству теплоты, переданной газу на стадии нагрева.
5. В одном из экспериментов газ сжали от 1 бар до 8 бар при температуре 298 К в несколько стадий (как в вопросе 3). В конце каждой стадии давление увеличивалось в  $x$  раз, а

температура оставалась прежней – 298 К. Затем гелий возвратили в исходное состояние за две стадии – нагрев и расширение. Теоретическое значение  $\eta$  такого цикла равно 0.379. Сколько стадий включал цикл?

Кстати, элементы Пельтье также потребляют электрическую энергию на стадии охлаждения. Считайте, что они потребляют столько же энергии, сколько отводят от газа.

6. Какое максимальное значение может иметь коэффициент полезного действия в предложенном цикле? При ответе на вопрос учтите потребление энергии в процессе охлаждения.

*Подсказка:* в обратимом адиабатическом процессе с участием гелия  $pV^{5/3} = \text{const}$ . Изохорная молярная теплоемкость гелия равна  $3/2R$ .

## Задача 2. Сжиженный природный газ

Сжиженный природный газ (СПГ) производится в мире во всё возрастающих количествах. Он обладает высокой плотностью энергии по сравнению со сжатым природным газом, поэтому имеет смысл проводить ожижение для перевозки на большие расстояния, особенно морем. Главным компонентом СПГ (> 95%) является метан. Зависимость температуры кипения метана от давления хорошо описывается эмпирическим уравнением

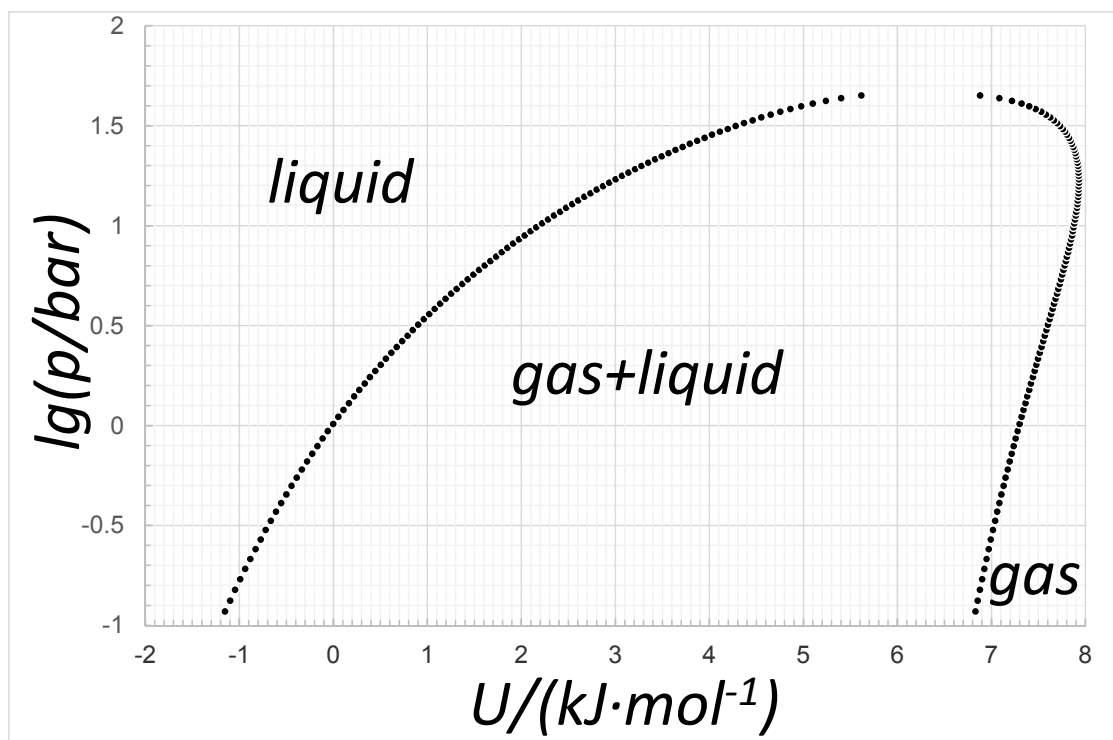
$$\lg(p/\text{бар}) = 3.99 - 443 / (T/\text{К} - 0.49)$$

1. Чему равна температура кипения метана при атмосферном давлении?

Типичный криогенный бак (который также называют танком) для перевозки СПГ по морю имеет объем 40 000 м<sup>3</sup>. Метан в нем хранят при –159 °С. Такой бак не оснащен внешней системой охлаждения, а давление внутри него поддерживается постоянным. Первоначально бак был полностью загружен 16 800 тоннами жидкого метана, но в процессе перехода метан частично испарился. Испарившийся газ можно использовать в качестве топлива в двигателе танкера.

2. Оцените, во сколько раз объемная плотность энергии жидкого метана превышает таковую

для газообразного метана в баллонах, находящихся под давлением 300 бар и 298 К. (Фактор сжимаемости метана в этих условиях близок к единице, поэтому газ можно считать идеальным)



Liquid – жидкость, gas – газ,  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  –  $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$

Представленная выше фазовая диаграмма метана в координатах «десятичный логарифм давления в барах ( $\lg p$ ) – внутренняя энергия в  $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  ( $U$ )» построена по экспериментальным данным [Setzmann and Wagner, 1991]. В области под кривой в равновесии находятся жидкий и газообразный метан, над ней метан полностью находится либо в жидком, либо в газообразном состоянии. С использованием фазовой диаграммы ответьте на следующие вопросы:

3. Чему равна энтальпия испарения метана при условиях его транспортировки?
4. Какая доля метана (в %) испарится после 15 дней пути, если скорость натечки тепла в бак составляет 50 кВт?
5. При долговременном хранении СПГ предлагается не сбрасывать испаряющийся метан, а герметично закрывать бак. В пробном эксперименте такой же бак, как и описанные выше, заполнили на одну треть жидким метаном при температуре  $-159\text{ }^{\circ}\text{C}$ . После хранения в течение 9 месяцев давление внутри бака возросло до 16.4 бар. Какая часть метана внутри

бака испарилась? Считайте, что скорость натечки тепла составляет 50 кВт.

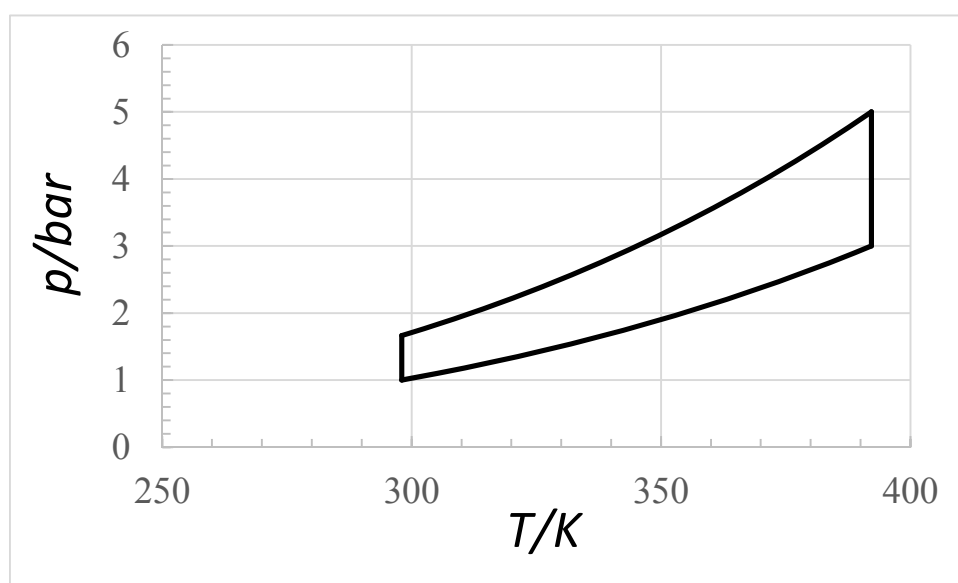
6. Какова максимальная температура, при которой может быть получен сжиженный метан?

Чему будет равно давление в содержащем его резервуаре?

### Задача 3. Цикл Карно

На графике представлен цикл Карно для обратимого процесса с участием идеального газа.

Цикл включает в себя две изотермы и две адиабаты.



Используя данный график, вычислите следующие величины или докажите, что это сделать невозможно:

1. Полезная работа, совершенная за один цикл.
2. Коэффициент полезного действия  $\eta$  машины, работающей по этому циклу.
3. Изохорную молярную теплоемкость газа.
4. Число атомов в молекуле газа.

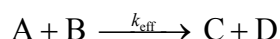
*Подсказка:* в обратимом адиабатическом процессе с участием идеального газа

$$pV^{(1+R/C_V)} = \text{const}, \text{ где } C_V - \text{изохорная молярная теплоемкость газа.}$$

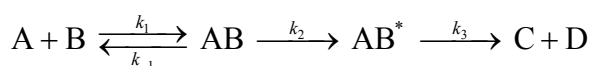
### Задача 4. Квазиравновесная модель

Константы равновесия часто входят в кинетические уравнения для сложных химических реакций. Для некоторых быстрых обратимых стадий отношение концентраций продуктов к концентрациям реагентов считают равным константе равновесия, хотя реакция в целом протекает в одном направлении и химическое равновесие не достигается. Такое приближение называют *квазиравновесным*. Понятие квазиравновесия позволяет значительно упрощать кинетические уравнения, что особенно важно для сложных реакций.

I. Рассмотрим кинетику сложной реакции



Для нее предложен следующий механизм:



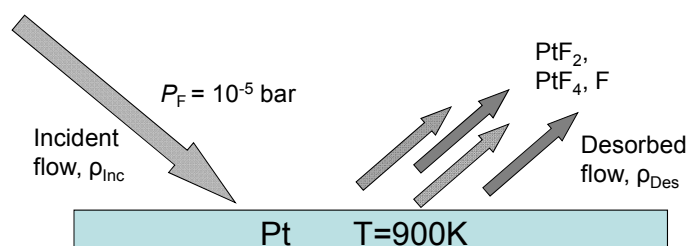
Скорости прямой и обратной реакций на первой стадии примерно равны:

$$r_1 \approx r_{-1}$$

То есть, в данном случае устанавливается квазиравновесие.

1. Вычислите  $k_{\text{eff}}$ , если  $k_1 / k_{-1} = 10 \text{ M}^{-1}$ ,  $k_2 = 20 \text{ c}^{-1}$ .

Масса металлической платины уменьшается при ее контакте с потоком атомарного фтора при  $T = 900 \text{ K}$ . Парциальное давление F в набегающем потоке вблизи поверхности равно  $10^{-5}$  бар, см. рис.1.



Incident flow – набегающий поток

Desorbed flow – отходящий поток

Рис. 1. Газификация Pt потоком атомарного фтора

На поверхности не остается никаких продуктов взаимодействия платины со фтором. В отходящем потоке обнаружены газообразные частицы  $\text{PtF}_4$  и  $\text{PtF}_2$ . Отношение  $\frac{p_{\text{PtF}_2}^2}{p_{\text{PtF}_4}}$  равно  $10^{-4}$  бар; оно не зависит от параметров набегающего потока атомов фтора.

Используйте данные таблицы для ответа на следующие вопросы:

2.1. Найдите максимальное парциальное давление молекулярного фтора вблизи поверхности платины при заданных условиях эксперимента. Газификацией платины пренебрегите.

2.2. Почему соотношение  $\frac{p_{\text{PtF}_2}^2}{p_{\text{PtF}_4}} = 10^{-4}$  бар остается постоянным вблизи поверхности?

2.3. Сделайте необходимые допущения и оцените парциальное давление атомарного фтора в отходящем потоке.

2.4. Примените квазиравновесную модель для расчета скорости газификации платины атомарным фтором:

$$r_{\text{Pt}} = \frac{dn_{\text{Pt}}}{dt} \text{ \{mol of Pt / Pt surface area / time\}}$$

Используйте безразмерную *вероятность установления равновесия*  $\alpha$ , которая равна доле атомов фтора из набегающего потока, участвующих в газификации. Считайте, что на остальных стадиях газификации устанавливается квазиравновесие. Поток  $\rho_i$  каждого вида частиц  $i$  связан с их парциальным давлением  $p_i$  как

$$\rho_i = c \frac{p_i}{(m_i)^{1/2}}$$

где  $m_i$  – масса молекулы,  $c$  – постоянная.

2.5. Оцените *вероятность установления равновесия*  $\alpha$  в условиях эксперимента, описанных в таблице.

2.6. Pt какой массы (в г) превратится в газообразные продукты при столкновении потока атомарного фтора интенсивностью  $2 \cdot 10^{18}$  ат·см<sup>-2</sup>·с<sup>-1</sup> с поверхностью платины площадью 1 см<sup>2</sup> в течение 15 минут?

Таблица

Реакция	$K_p$ (900 K), бар <sup>-1</sup>	Газообразные частицы	$p$ (900 K), бар
$2F(g) = F_2(g)$	$1.7 \cdot 10^3$	PtF <sub>2</sub>	$2 \cdot 10^{-6}$
$Pt(тв) + 2F(g) = PtF_2(g)$	$5 \cdot 10^8$	PtF <sub>4</sub>	$4 \cdot 10^{-8}$

### Задача 5. Применение второго закона термодинамики к химической реакции

Когда химическая реакция протекает самопроизвольно? Ответ на этот вопрос дает второй закон термодинамики.

Рассмотрим *систему*, представляющую собой химический реактор (рис. 1). Давление  $p$  и температура  $T$  в реакторе поддерживаются постоянными. Система является закрытой, то есть не обменивается веществом с окружающей средой.

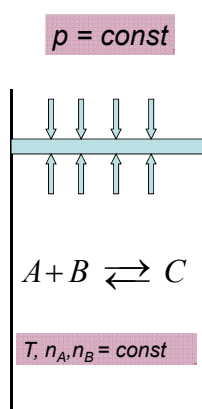


Рис. 1. Химическая реакция в реакторе

Согласно второму закону термодинамики, протекание любого самопроизвольного процесса в таком реакторе приводит к уменьшению энергии Гиббса системы  $G_{\text{system}}$ , то есть  $\Delta G_{\text{system}} < 0$ .

Если химическая реакция, например,



является единственным процессом, протекающим в реакторе, то

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{System}} &= \Delta G_{\text{Reaction}}(a) \Delta \xi(a) \\ \Delta \xi(a) &= \Delta n_C = -\Delta n_A = -\Delta n_B \end{aligned} \quad (1)$$

где  $\Delta G_{\text{Reaction}}$  и  $\Delta \xi$  – энергия Гиббса и *степень протекания реакции* (а) соответственно,  $\Delta n_A$ ,  $\Delta n_B$ ,  $\Delta n_C$  – изменение числа молей А, В, С в реакции (а).

1.1. Получите выражения, связывающие  $\Delta \xi$  и  $\Delta n_i$  реагентов и продуктов следующей реакции



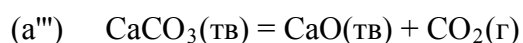
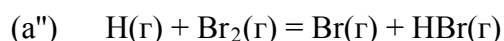
1.2. Докажите, что, согласно второму закону термодинамики,  $\Delta G_{\text{Reaction}} < 0$  для любой единственной химической реакции в реакторе, представленном на рис. 1.

2. Энергия Гиббса химической реакции (а) равна:

$$\Delta G_{\text{Reaction}} = \Delta G_{\text{Reaction}}^{\circ} + RT \ln \frac{[\text{C}]}{[\text{A}][\text{B}]} < 0 \quad (2)$$

где  $[\text{C}]$ ,  $[\text{A}]$ ,  $[\text{B}]$  – концентрации участников реакции в реакционной смеси в данный момент времени. Используя закон действующих масс, получите выражение, связывающее  $\Delta G_{\text{Reaction}}$  с отношением скоростей прямой  $r_1$  и обратной  $r_{-1}$  реакции (а). Считайте, что прямая и обратная реакции являются элементарными.

3.1. Выведите выражение для  $\Delta G_{\text{reaction}}$ , аналогичное уравнению (2), для следующих химических превращений:



3.2. Для какой из рассмотренных реакций будет справедливо уравнение (2)?

4. Наблюдаемая скорость химической реакции задается выражением  $r_{\text{obs}} = r_1 - r_{-1}$ .

Пусть реакция (а) протекает самопроизвольно. В определенный момент времени

$$r_{\text{obs}} / r_1 = 0.5, \quad [\text{A}] = 0.5 \text{ М}, [\text{B}] = 1 \text{ М}, [\text{C}] = 2 \text{ М}.$$

Найдите константу равновесия  $K$  реакции (а) при  $T = 298 \text{ К}$ .

5. Качественно изобразите график зависимости  $r_{\text{obs}}$  от

а)  $r_1$  при  $\Delta G_{\text{Reaction}} = \text{const}$ ;

б)  $r_1$  при  $r_{-1} = \text{const}$ ;

с)  $\Delta G_{\text{Reaction}}$  при  $r_1 = \text{const}$ .



6. Какие термодинамические и кинетические параметры химической реакции изменяются под действием катализатора? В клетках таблицы поставьте +, если изменение происходит, и – – в обратном случае.

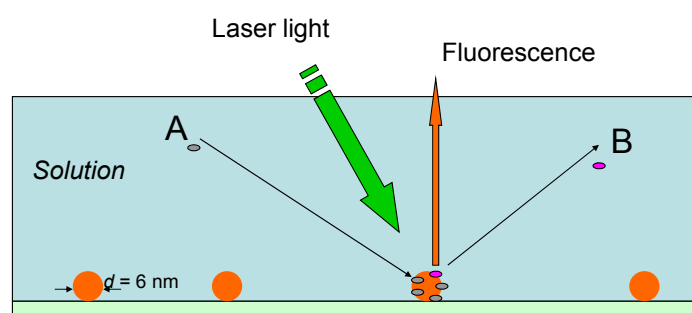
Таблица

$r$	$r_1$	$r_1/r_{-1}$	$\Delta G_{\text{Reaction}}$	$r/r_1$

### Задача 6. Каталитическое превращение одной молекулы на одной наночастице

Использование каталитических наночастиц открывает новые возможности изучения и понимания катализа. Очень интересные измерения были выполнены в Корнуэльском университете в США. Исследователи наблюдали за каталитическим превращением единичных молекул на поверхности сферической наночастицы диаметром 6 нм, состоящей из атомов золота.

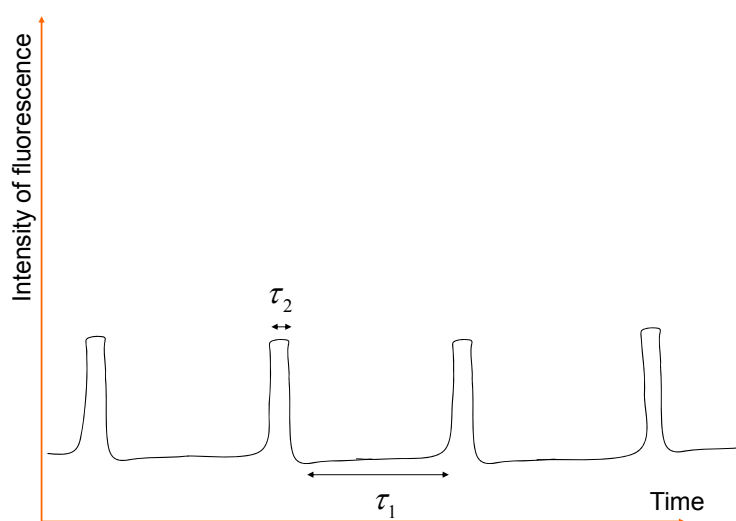
Схема эксперимента представлена на рис. 1. Растворенная молекула А превращается в растворенную молекулу В в присутствии наночастиц золота, адсорбированных на стеклянной пластинке.



Laser light – луч лазера; Fluorescence – флуоресценция; Solution - раствор

Рис.1. Схема эксперимента

Продукт реакции В является флуоресцирующей молекулой, а реагент А – нет. Непрерывное излучение лазера, вызывающее флуоресценцию, сфокусировано на небольшой части поверхности, содержащей единственную наночастицу золота. Зависимость интенсивности флуоресценции от времени при длине волны, характеристичной для адсорбированной на поверхности наночастицы золота молекулы В, показана на рис. 2.



Intensity of fluorescence – интенсивность флуоресценции, time - время

Рис. 2. Зависимость интенсивности флуоресценции на одной наночастице от времени

Флуоресценцию В в растворе нельзя обнаружить в указанных условиях. Одна и та же интенсивность флуоресценции периодически наблюдается в течение промежутков времени  $\tau_2$ . Флуоресценция отсутствует в течение промежутков времени  $\tau_1$  между пиками (см. рис.2). Исследователи проводили длительные измерения для различных единичных частиц Au. В результаты были получены усредненные значения  $[\tau_1]$  и  $[\tau_2]$ .

Ответьте на следующие вопросы об эксперименте и выводах, сделанных авторами.

1. Оцените число атомов Au в единичной наночастице, если ее плотность равна плотности макроскопического золота, равной  $19.32 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ . Какая доля атомов Au участвует в каталитическом процессе, если каталитически активной является поверхностный слой толщиной в два атомных диаметра Au ( $d_{\text{Au}} = 0.350 \text{ нм}$ )?

2. Разрешение приборов позволяет измерять интенсивность флуоресценции, испускаемой с поверхности площадью  $1 \text{ мкм}^2$ . Численная плотность наночастиц Au на поверхности стеклянной пластинки равна  $0.035 \text{ частиц} \cdot \text{мкм}^{-2}$ . Какова вероятность (%) наблюдения флуоресценции от одной наночастицы Au?

3. Авторы полагают, что каждый пик на рис. 2 соответствует флуоресценции единственной молекулы В, адсорбированной на наночастице Au. Чем обусловлена такая уверенность авторов?

Рассмотрим адсорбцию А на поверхности наночастиц Au как быстрый обратимый процесс. Пусть на поверхности наночастицы находятся  $m$  каталитических центров. Доля каталитических центров, занятых молекулами А, равна

$$\theta_A = \frac{K_{\text{ads}}[A]}{1 + K_{\text{ads}}[A]}$$

4. Получите выражения, связывающие  $[\tau_1]$  и  $[\tau_2]$  со скоростями образования на поверхности наночастицы Au и десорбции с ее поверхности единственной молекулы В.

5. Изобразите зависимость  $[\tau_1]^{-1}$  и  $[\tau_2]^{-1}$  от концентрации А в растворе.

6. Как изменятся  $[\tau_1]^{-1}$  и  $[\tau_2]^{-1}$  при увеличении диаметра наночастицы с 6 до 12 нм?

### Задача 7. Этерификация дикарбоновой кислоты

Дикарбоновую кислоту смешали с этанолом в мольном соотношении  $1 : X$  ( $X > 1$ ) в присутствии катализатора. Система достигла состояния равновесия. Константы равновесия образования однозамещенного эфира из кислоты и этанола и дизамещенного эфира из однозамещенного эфира и этанола равны, причем  $K_1 = K_2 = 20$ .

1. При каком  $X$  выход однозамещенного эфира будет максимальным?

2. Найдите величину этого выхода.

3. Ответьте на вопросы 1 и 2 для произвольных значений  $K_1$  и  $K_2$ .

### Задача 8. Три элемента

Три элемента – А, В и С образуют три бинарных соединения. Валентность каждого элемента в этих соединениях постоянна. Массовая доля А в его соединении с В равна 75 %, а массовая

доля **В** в его соединении с **С** равна 7,8 %. Рассчитайте массовую долю **С** в его соединении с **А** и установите все элементы.

### Задача 9. Простые опыты с хлоридом меди(II)

Хлорид меди(II) представляет собой коричневые кристаллы, растворимые в воде.

1. Цвет получающегося раствора зависит от концентрации соли. Объясните этот экспериментальный факт.
2. Изобразите структуру по крайней мере трех частиц, содержащих медь, которые могут присутствовать в растворе.
3. К аликвоте раствора хлорида меди(II) в пробирке были добавлены: (а) порошок цинка; по каплям (b) раствор иодида натрия; (с) раствор нитрата натрия; (d) раствор сульфида натрия. Какие изменения будут наблюдаться при этом? Приведите соответствующие уравнения. В каких случаях протекает частичное или полное восстановление меди?
4. Предложите способ получения безводного хлорида меди(II) исходя из водного раствора сульфата меди(II).

### Задача 10. Элемент, содержащийся в водах Азербайджанских грязевых вулканов

Азербайджан известен своими грязевыми вулканами. В Азербайджане примерно 400 грязевых вулканов активны в настоящее время как на суше, так и на море, что составляет более половины всех известных в мире грязевых вулканов. Грязевые вулканы бывают самой различной формы и размеров, но грязевые вулканы Азербайджана чаще всего представляют собой небольшие конусы высотой до 4 метров. Активность грязевого вулкана в Азербайджане продолжается обычно не более нескольких часов и сопровождается энергичным выбросом грязевых масс, газообразных углеводородов и воды. Грязевой вулкан Бахар (Bakhar) характеризуется высокой активностью просачивания в период его покоя. Пустоты, образовавшиеся за счет вулканической активности, заполнены вулканическими водами. Воды вулкана Бахар содержат преимущественно ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . Проанализированные образцы обогащены металлами и элементом **X** окрашивающим пламя. Его концентрация в вулканических водах составляет 250 ppm, что примерно в 55 выше его содержания в морской воде. При упаривании вулканических вод образуются прозрачные

кристаллы среди которых присутствует соединение **Y**, являющееся основным источником элемента **X**. Массовая доля **X** в его оксиде составляет 31.0 % , а в соединении **Y** – только 11.3 %.

1. Установите элемент **X** и соединение **Y**?
2. Рассчитайте массу соединения **Y**, которое может быть получено из 1 л вулканической воды.
3. При прокаливании соединения **Y** оно теряет 37.8 % своей массы. Изобразите возможную структуру аниона соединения **Y**, с учетом того, что оно содержит два разных типа атомов **X** (трех- и четырех координированных).

### Задача 11. Прусский синий

Прусский синий является компонентом черных и голубых чернил для печати. Он представляет собой осадок, образующийся при медленном добавлении раствора ферроцианида калия к раствору хлорида железа(II), и содержит 34.9 % (по массе) железа.

1. Приведите формулу осадка и запишите уравнение химической реакции, протекающей при его образовании (Примите относительную атомную массу железа, равной 55.8).
2. В рамках теории кристаллического поля покажите схему расщепления *d*-орбиталей всех атомов железа в Прусском синем.
3. Чем обусловлена интенсивная окраска этого пигмента?
4. Какой продукт первоначально образуется при смешивании ферроцианида калия и раствора хлорида железа(II) в обратном порядке? Приведите уравнение соответствующей реакции.

### Задача 12. Замещение в плоских квадратных комплексах

Для платины(II) и (IV) известно большое число комплексов. Для многих из них выделены различные изомеры.

1. Поясните причину существования различных изомеров и приведите структурные формулы для всех изомеров  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ .
2. Взаимодействию тиомочевина с изомерами  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  приводит к образованию

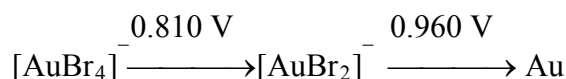
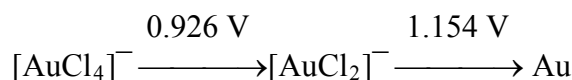
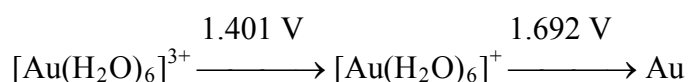
различных продуктов. Поясните данный экспериментальный факт и приведите схему протекающей реакции.

3. Приведите примеры изомерных комплексов  $\text{PtX}(\text{NH}_3)\text{Cl}_2$ , которые взаимодействуют с тиомочевинной с образованием одного и того же продукта.

4. Поясните, почему взаимодействие  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$  и  $[\text{AuCl}_4]^-$  с иодид ионами приводит к образованию продуктов с разной структурой.

### Задача 13. Окислительно-восстановительные равновесия в водных растворах

Используя приведенную ниже диаграмму Латимера ( $\text{pH} = 0$ ):



ответьте на следующие вопросы:

1. Устойчиво ли  $\text{Au(I)}$  к диспропорционированию в водном растворе в отсутствии и в присутствии хлорид- и бромид-ионов? Подтвердите свой ответ расчетами.
2. Возможно ли окислить порошок золота чистым газообразным кислородом ( $p(\text{O}_2) = 1 \text{ атм}$ ,  $E^\circ_{\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = 1.229 \text{ В}$ ) в водном растворе в присутствии хлорид-ионов?
3. В каком интервале  $\text{pH}$  возможно окислить порошок золота пероксидом водорода ( $E^\circ_{\text{H}_2\text{O}_2, \text{H}^+/\text{H}_2\text{O}} = 1.763 \text{ В}$ ) в присутствии хлорид-ионов? Считайте, что активность всех ионов, за исключением ионов  $\text{H}^+$ , равна 1.

**Задача 14. Определение чистоты ацетилсалициловой кислоты**

Аспирин – ацетилсалициловая кислота – используется в малых дозах в качестве болеутоляющего и жаропонижающего средства, для предотвращения сердечных приступов, инсультов и предотвращения образования сгустков крови. Он является самый широко используемый медицинским препаратом. Ежегодно во всем мире принимают примерно 80 миллиардов таблеток аспирина. Таблетки аспирина могут быть загрязнены салициловой кислотой, являющейся исходным веществом при получении аспирина. Содержание салициловой кислоты контролируется национальными фармакопеями. Обычно оно не должно превышать 0.1–0.3 %. Окислительно-восстановительное титрование с использованием брома в качестве окислителя является одним из возможных методов определения салициловой кислоты в аспирине.

Навеска аспирина массой 4.4035 г растворили в воде и разбавили до метки в 250.0 мл мерной колбе. Бром, необходимый для титрования, получали непосредственно в реакционной смеси (в колбе для титрования). Бромид-броматную смесь, состоящую из бромид-калия (0.5950 г) и бромата калия (0.1670 г), растворили в 100 мл воды. Аликвоту анализируемого раствора объемом 25.00 мл поместили в колбу для титрования, подкислили серной кислотой и добавили 20.00 мл бромид-броматного раствора. Объем смеси довели водой до 50.0 мл. Колбу закрыли пробкой и тщательно перемешивали в течение 10 минут.

1. Запишите уравнение протекающей реакции.
2. При каком значении pH бромид будет реагировать с броматом? Стандартные потенциалы :

$$E^{\circ}_{2\text{BrO}_3^-, \text{H}^+ / \text{Br}_2} = 1.52 \text{ В} \quad E^{\circ}_{\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-} = 1.09 \text{ В}$$

Маточный раствор, полученный после фильтрования реакционной смеси, был оттитрован 0.02015 М раствором NaAsO<sub>2</sub>. В среднем было затрачено 9.93 мл титранта.

3. Запишите уравнение реакции, протекающей при титровании.
4. Рассчитайте массовую долю салициловой кислоты в анализируемой таблетке.
5. Соответствует ли проанализированная таблетка требованиям по содержанию салициловой кислоты?

**Задача 15. Химический дозиметр**

Химические дозиметры широко применяют для удаленного контроля высоких доз радиации. Самым распространенным их типом является дозиметр на основе раствора сульфатов железа(II) и железа(III). При прохождении через этот раствор ионизирующего излучения, в нем образуется множество продуктов (радикальной, ионной и молекулярной природы). Большинство из них способно окислять  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^{3+}$ .

1.1. Укажите электронную конфигурацию катиона  $\text{Fe}^{2+}$ :

- A)  $3d^6 4s^0$     B)  $3d^5 4s^0$     C)  $3d^4 4s^2$     D)  $3d^5 4s^1$

1.2. Запишите уравнение окисления  $\text{Fe}^{2+}$  для каждой из следующих частиц:

- A)  $\text{H}_2\text{O}^+$     B)  $\text{OH}\cdot$     C)  $\text{H}_2\text{O}_2$

Раствор из дозиметра оттитровывают для определения содержания  $\text{Fe(II)}$  и  $\text{Fe(III)}$ . Для этих целей можно применять перманганатометрию или иодометрию.

2.1. Запишите уравнения ОВР между:

- а) сульфатом железа(II) и перманганатом калия в кислой среде;
- б) сульфатом железа(III) и иодидом калия;
- в) тиосульфатом натрия и иодом.

2.2. Рассчитайте концентрацию катионов  $\text{Fe}^{2+}$  и/или  $\text{Fe}^{3+}$  в каждом из следующих случаев:

а) На титрование 20,00 мл раствора  $\text{Fe(II)}$  затрачено 12,30 мл 0,1000 М раствора перманганата калия.

б) 1,00 мл раствора  $\text{Fe(III)}$  разбавили до 20,00 мл. К полученному раствору прибавили избыток иодида калия, а выделившийся иод оттитровали с помощью 4,60 мл 0,0888 М раствора тиосульфата натрия.

в) Аликвоту 5,00 мл раствора оттитровали 0,1000 М раствором перманганата калия (расход 7,15 мл). В полученный раствор внесли избыток иодида калия, а выделившийся иод оттитровали с помощью 13,70 мл 0,4150 М раствора тиосульфата натрия.

Часто химические дозиметры используют близ ядерных реакторов, где накапливаются ощутимые количества различных радионуклидов.

3.1. Соотнесите материнский и дочерний нуклиды в каждом из случаев и укажите тип



распада ( $\alpha$  или  $\beta^-$ ):

Материнский нуклид:

- a)  $^{60}\text{Co}$       b)  $^{90}\text{Sr}$       c)  $^{226}\text{Ra}$       d)  $^{137}\text{Cs}$       e)  $^{212}\text{Po}$

Дочерний нуклид:

- 1)  $^{90}\text{Zr}$    2)  $^{137}\text{Xe}$    3)  $^{214}\text{Rn}$    4)  $^{222}\text{Rn}$    5)  $^{137}\text{Ba}$    6)  $^{60}\text{Ni}$    7)  $^{60}\text{Fe}$    8)  $^{208}\text{Pb}$    9)  $^{90}\text{Y}$

Радиоактивность образца  $A$  прямо пропорциональна числу атомов радионуклида в нем  $N$  ( $A = \lambda N$ ), где  $\lambda$  – постоянная распада, связанная с периодом полураспада уравнением  $\lambda = \ln 2 / T_{1/2}$ .

Радиоактивность измеряют в Беккерелях (Бк), причем 1 Бк отвечает 1 распаду в секунду.

3.2. Используя величины периода полураспада, рассчитайте радиоактивность (в ГБк) образцов, содержащих:

- a) 1,3141 г  $^{226}\text{RaCl}_2$

- b) 1,0 мг  $^{90}\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  и 0,5 мг  $^{137}\text{CsNO}_3$

$T_{1/2}(^{226}\text{Ra}) = 1612$  лет,  $T_{1/2}(^{90}\text{Sr}) = 29$  лет,  $T_{1/2}(^{137}\text{Cs}) = 30$  лет.

3.3. В чем опасность нуклида  $^{226}\text{Ra}$  для человека?

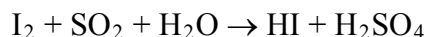
3.4. Известно, что нуклид  $^{64}\text{Cu}$  превращается параллельно в  $^{64}\text{Ni}$  (путем захвата электрона) и  $^{64}\text{Zn}$  (посредством  $\beta^-$  распада). Периоды полупревращений соответственно равны 20,8 ч и 32,6 ч.

- a) Рассчитайте эффективный период полураспада  $^{64}\text{Cu}$ .

- b) Спустя какое время радиоактивность образца  $^{64}\text{Cu}$  уменьшится в 10 раз?

## Задача 16. Определение воды в нефти

Нефть является ключевым ресурсом для Азербайджана. С химической точки зрения нефть – смесь большого числа веществ различной природы, как органических, так и неорганических. Контроль содержания неорганических примесей, включая воду, важен на всех этапах переработки нефти. Распространенным химическим методом определения количеств воды в органических средах является титрование по Карлу Фишеру. Метод базируется на реакции, открытой Р. Бунзеном:

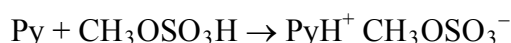
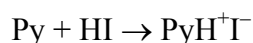
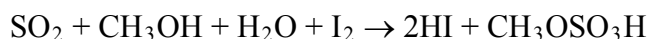


1.1. Укажите окислитель и восстановитель в данной реакции.

1.2. Сумма коэффициентов после их расстановки будет равна

- A) 14                      B) 9                      C) 7                      D) 10

Предложенный для определения воды немецким химиком Карлом Фишером реагент – смесь пиридина (Py), диоксида серы, иода и метанола. В ходе титрования протекают реакции:



2.1. В чем назначение пиридина в реагенте Фишера?

2.2. Какие из веществ можно использовать вместо него?

- A) имидазол                      B) пиррол                      C) гидразин                      D) бутиламин

2.3. Состав титранта не исключает побочных реакций. Запишите уравнения возможных реакций между компонентами реактива Фишера и следующими соединениями:

- a) альдегид,  $\text{RC(O)H}$
- b) кетон,  $\text{RC(O)R}$
- c) меркаптан,  $\text{RSH}$
- d) органический гидропероксид,  $\text{ROOH}$

В каждом из случаев укажите, будет содержание воды недооценено или переоценено.

3.1. Реагент Фишера перед применением стандартизуют, определяя количество воды отвечающее одному его объему. Для приготовления реагента 49 г иода растворили в 158 г пиридина, при охлаждении добавили 38,5 г диоксида серы, а объем системы довели до 1 л с помощью метанола.

- a) Рассчитайте теоретический титр такого реагента Фишера (в мг/мл).
- b) Рассчитайте практический титр реагента Фишера (в мг/мл), если для титрования 5 г метанола (содержащего 1% воды) расходуется 19 мл титранта.
- c) В чем причина расхождения результатов?
- d) Содержание меркаптана в образце нефти составляет 1 % (по массе в пересчете на серу). Рассчитайте массовую долю воды в ней, если на титрование метанольного раствора 1,00 г навески нефти расходуется 7,5 мл реагента Фишера.

3.2. Современной модификацией метода Фишера является кулонометрическое титрование. В его ходе иод генерируется электрохимически, а содержание воды определяют исходя из

заряда прошедшего через кулонометр. Титрование завершают одновременно с окончанием образования иодида в системе.

а) Используя закон Фарадея, рассчитайте массовую долю воды в 10,0 г образце нефти, если через кулонометр прошло 375,3 Кл электричества.

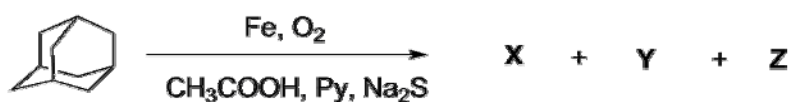
б) Навеску 1,000 г влажного столового сахара растворили в смеси 15 мл метанола и хлороформа. Рассчитайте массовые и мольные доли сахарозы и воды в ней, если при титровании расходуется заряд 567,2 Кл, а на аналогичный объем чистого растворителя – 31,1 Кл.

### Задача 17. Окисление и вдохновение

*С каждым вдохом  
я получаю так много вдохновения.  
Думаю, что если и существует вещь,  
такая же бесплатная и важная,  
как кислород,  
то это вдохновение.  
(Sharad Sagar)*

Кислород представляет собой не только химический элемент, но также необходимый элемент жизнедеятельности. Его наиболее устойчивая форма, диоксиген  $O_2$ , составляет 20,8 % объёма Земной атмосферы. Все формы кислорода способны окислять различные соединения, особенно органические. Тип кислородсодержащих функциональных групп в органических молекулах можно эффективно определить методом ИК-спектроскопии. Например, группы  $C=O$  характеризуются интенсивным поглощением при  $1750-1660\text{ см}^{-1}$ , а группы  $O-H$  поглощают в области  $3600-3000\text{ см}^{-1}$ .

Горение — это наиболее типичный процесс окисления насыщенных углеводородов кислородом. Но были также разработаны реакции, приводящие к различным кислородсодержащим продуктам. Например, реакция Жиф, получившая своё название в честь Жиф-сюр-Иветт, где работал профессор Дерек Бартон во время открытия этого превращения, представляет собой окисление насыщенных углеводородов кислородом воздуха при комнатной температуре. Окисление адамантана п этой реакции приводит к трём продуктам:



Продукты **X** и **Y** являются изомерами. Соединение **Y** можно легко превратить в **Z**. ИК-спектры соединений **X** и **Y** содержат полосу поглощения в области  $3300\text{ см}^{-1}$ , тогда как ИК-спектр соединения **Z** содержит полосу при  $1720\text{ см}^{-1}$ .

1. Запишите структурные формулы соединений **X–Z**.

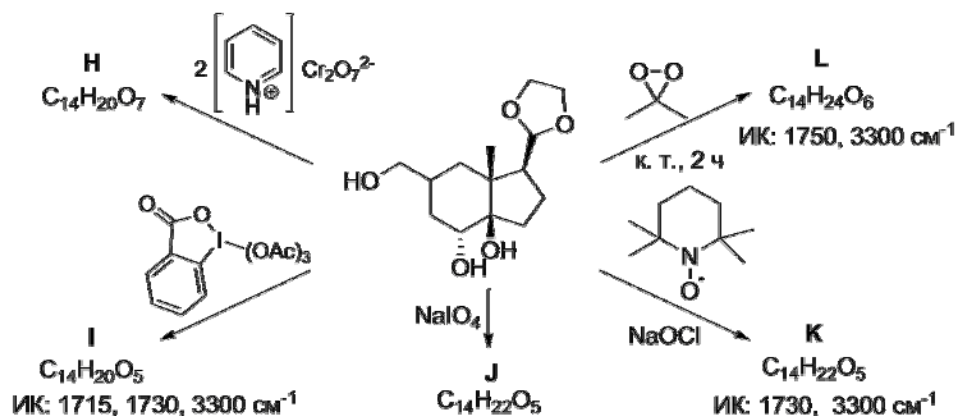
В отсутствие катализаторов кислород, к счастью, имеет очень низкую реакционную способность. В противном случае все живые существа окислились бы воздухом. Для селективного и неселективного окисления различных функциональных групп с высоким выходом был разработан широкий ряд реагентов-окислителей. Ниже приведены семь органических соединений. Они были синтезированы путём окисления с использованием семи указанных реагентов.



Эти реакции протекают без разрушения C–C-связей.

2. Соотнесите продукты и окислители и определите исходные органические соединения.

Ниже приведены примеры хемоселективного окисления одного субстрата различными окислителями, приводящие к различным продуктам.



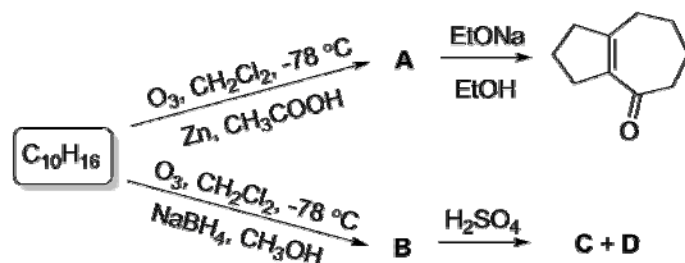
Соединения **I**, **J** и **K** реагируют с раствором  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ , образуя осадок металлического серебра. Соединение **H** можно получить окислением **J**. Обработка 1,44 г **L** металлическим натрием даёт 0,224 л ( $P = 1 \text{ атм}$ ,  $T = 273 \text{ К}$ ) газообразного водорода.

3. Запишите структурные формулы соединений **H–L**.

### Задача 18. Важный озон

В то время, когда спектроскопия ЯМР ещё не была основным методом определения структуры органических соединений, для установления положения двойных связей в молекулах широко применялась реакция озонлиза, открытая в 1840 году немецко-швейцарским химиком Кристианом Шёнбейном. Представьте, что Вы находитесь в подобной ситуации, но имеете современные реагенты. Вы обнаружили, что некий углеводород  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  участвует в превращениях, приведённых на схеме 1.

Схема 1



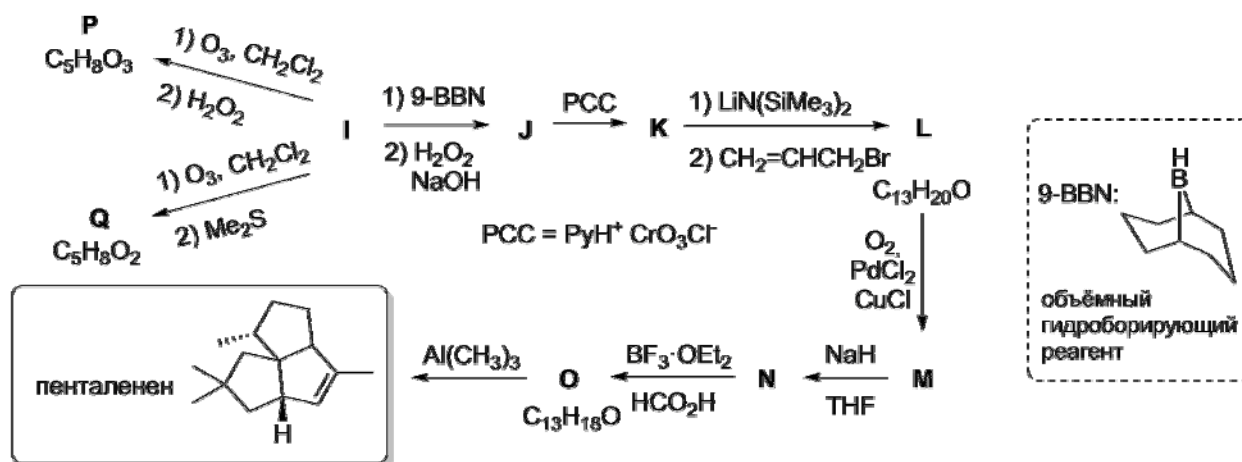
1. Определите структурные формулы углеводорода  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$  и соединений **A–D**, учитывая, что **C** и **D** являются изомерами исходного углеводорода; озонлиз **C** с последующей обработкой

реакционной смеси щелочным раствором  $\text{H}_2\text{O}_2$  даёт единственный продукт, тогда как те же превращения с участием **D** приводят к двум продуктам.

Некоторый углеводород **E** ( $\omega_{\text{C}} = 90,6\%$ ) при озоноллизе (1.  $\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ; 2.  $\text{Me}_2\text{S}$ ) образует три карбонильных соединения – **F** ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$ ), **G** ( $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ ) и **H** ( $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2$ ) в соотношении 3:2:1. Исходный углеводород **E** не обесцвечивает бромную воду.

2. Запишите структурные формулы углеводорода **E** и продуктов озоноллиза **F–H**.

Углеводород **I**, содержащий центр симметрии, был использован в качестве исходного материала в полном синтезе пенталенена (схема 2):

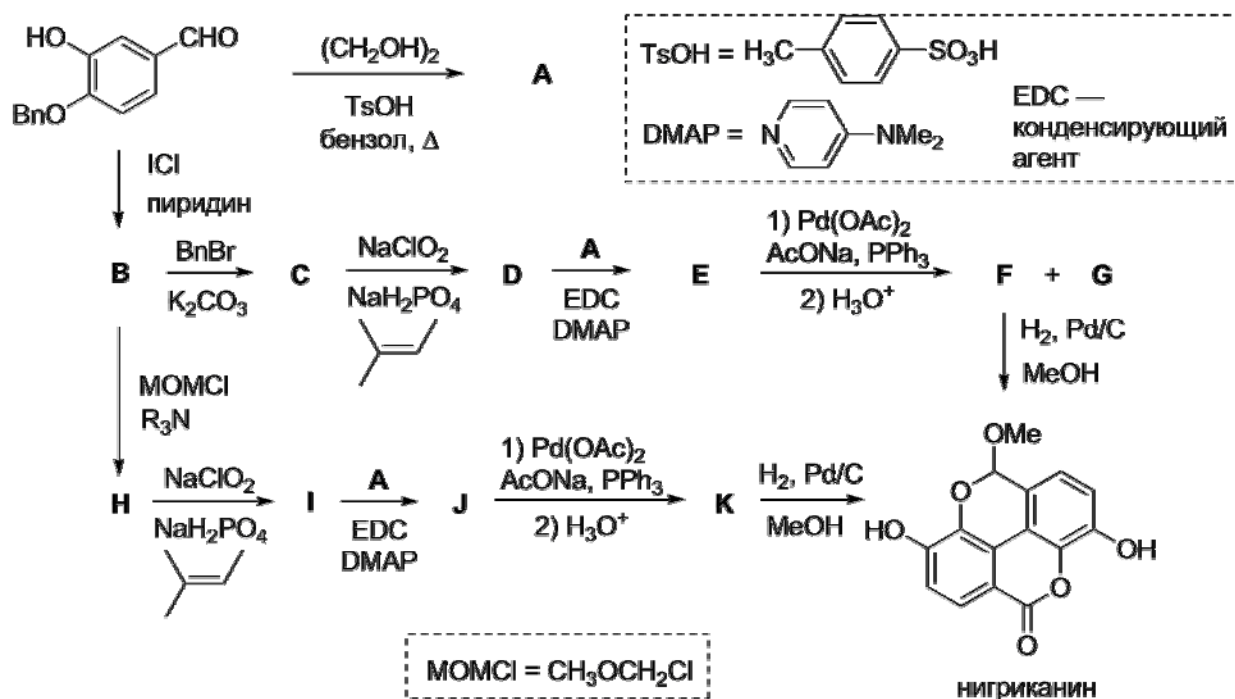


Озонолиз углеводорода **I** даёт единственное соединение **P** или **Q** в зависимости от обработки продукта озоноллиза. При действии  $\text{I}_2$  и NaOH соединение **Q** образует жёлтый осадок, содержащий 96,7 % иода. В щелочных условиях **Q** превращается в соединение **R**, содержащее 4 типа атомов водорода (4 сигнала в  $^1\text{H}$  ЯМР-спектре с интегральной интенсивностью 1:1:2:2). Молекулярная формула **R** —  $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$ . Молекула соединения **N** имеет бициклический скелет, содержащий **R** в качестве фрагмента. Молекула соединения **O** содержит три цикла.

3. Расшифруйте схему синтеза пенталенена.

## Задача 19. Два в одном

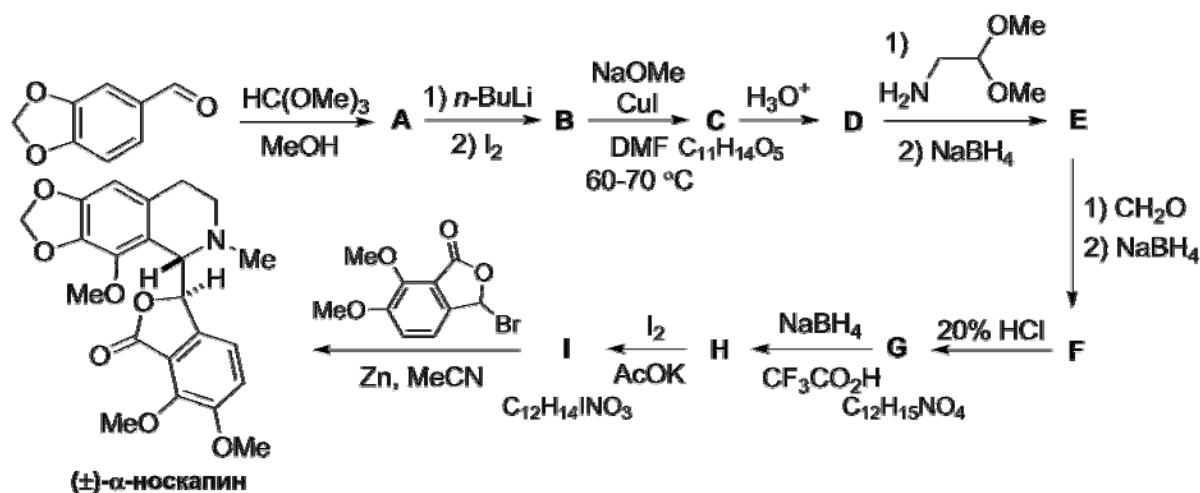
Эллаговая кислота и родственные ей соединения проявляют антиоксидантные, противораковые и другие биологические свойства. Недавно был описан первый полный синтез нигриканина, одного из аналогов эллаговой кислоты (схема 1).



Расшифруйте эту схему. Запишите структурные формулы соединений А–К, учитывая, что F и G являются изомерами, а молекулярные формулы D и E —  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{IO}_4$  и  $\text{C}_{37}\text{H}_{31}\text{IO}_7$  соответственно.

## Задача 20. Противокашлевый наркотин

(–)- $\alpha$ -Носкапин представляет собой алкалоид, выделенный из опийного мака *Papaver somniferum* L. в 1817 году французским химиком Пьером Жаном Робике, который и назвал это соединение наркотин. Это вещество проявляет сильное обезболивающее и противокашлевое действие. Оно также используется в лечении рака, инсультов, тревоги и т. д. (–)- $\alpha$ -Носкапин для медицинского использования получают экстракцией из природных источников или расщеплением рацемического синтетического продукта. Опубликовано несколько методов синтеза ( $\pm$ )- $\alpha$ -носкапина. Один из них приведён на схеме ниже.

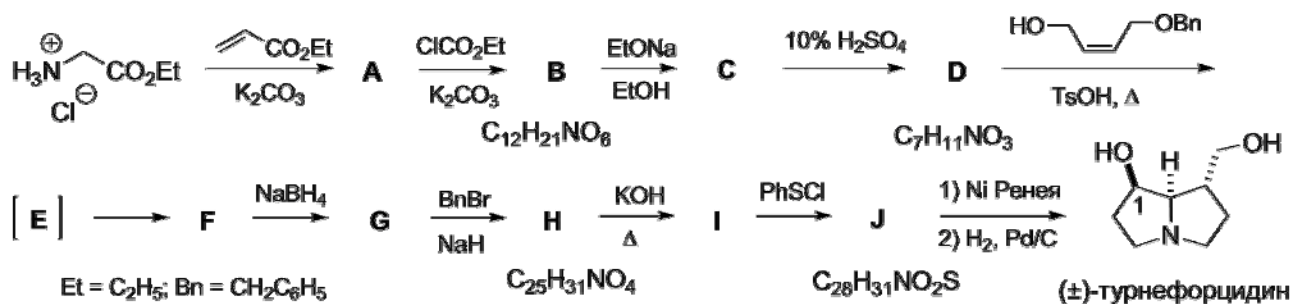


Расшифруйте эту схему. Запишите структурные формулы соединений A–I, если G представляет собой трициклическое соединение.

## Задача 21. Пирролизидиновые алкалоиды

Пирролизидиновые алкалоиды и их неприродные аналоги занимают важное место в органической химии, благодаря широкому спектру физиологической активности. Полигидроксированные пирролизидины образуют подкласс этих алкалоидов, члены которого также называют аза-сахарами (или иминосахарами). Они ингибируют различные гликозидазы, которые могут быть полезны для лечения диабета, гриппа, ВИЧ и других заболеваний. Синтез дигидрокси-пирролизидинового алкалоида (±)-турнефорцидина приведён на схеме 1. В данной последовательности E представляет собой неустойчивый интермедиат, который спонтанно подвергается перегруппировке Кляйзена, давая F.

Схема 1

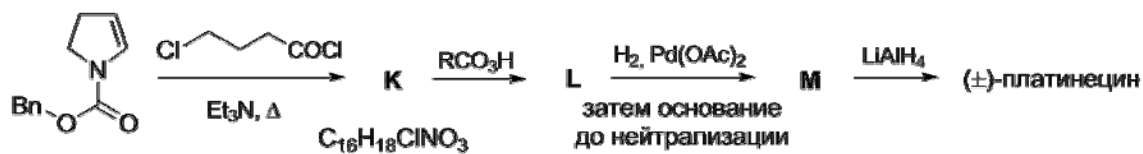


Эпимер турнефорцидина по атому C(7), (±)-платинецин, был синтезирован через последовательность реакций, приведённых на схеме 2. Обратите внимание, что K является



продуктом [2+2]-циклоприсоединения.

Схема 2



Расшифруйте эти схемы. Запишите структурные формулы соединений А–М, а также структурную формулу (±)-платиненина.

## Задача 22. Восхитительный аромат трюфелей

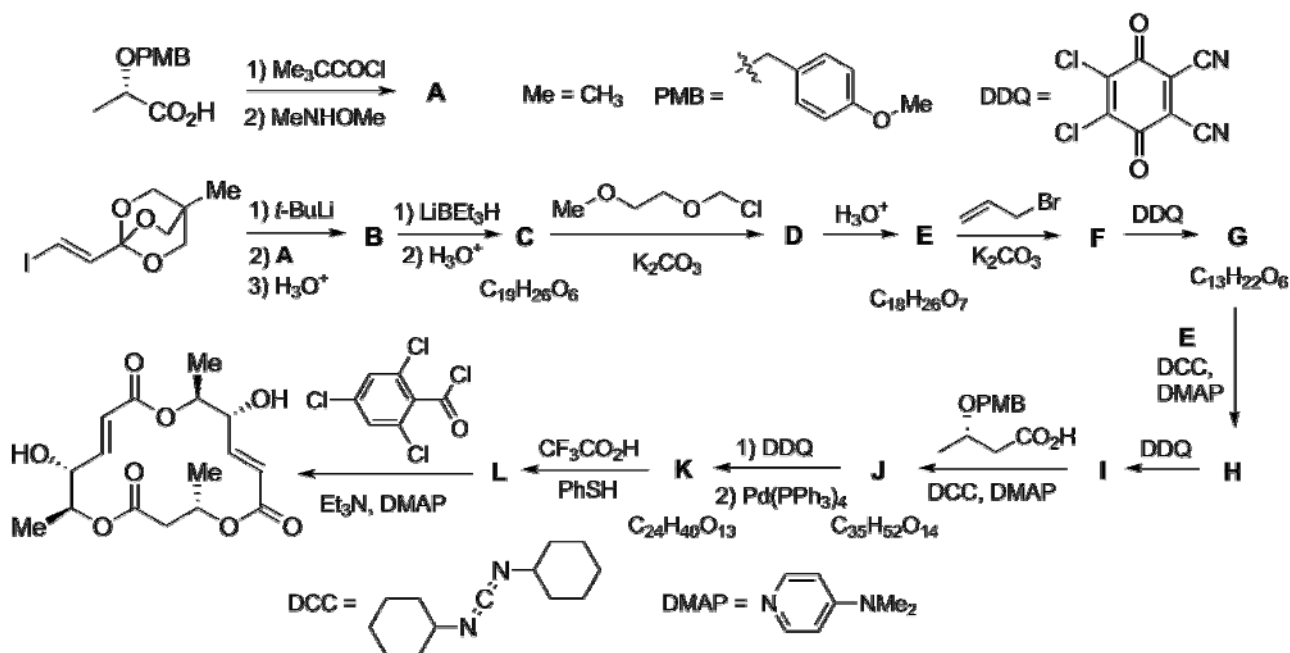
Для многих людей вкус и аромат трюфелей настолько приятны, что трюфели стоят дороже, чем аналогичная масса золота. Соединение **X** отвечает за божественный вкус чёрного трюфеля. Обработка 0,108 г соединения **X** подкисленным раствором  $\text{HgSO}_4$  приводит к образованию некоторого осадка **Z**. Если на образовавшееся органическое вещество **A** подействовать избытком  $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ , образуется 0,432 г металлического серебра. Газ, образовавшийся в результате сгорания 0,648 г соединения **X**, разделили на две равные части. Одну часть пропустили через раствор  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ : при этом выделилось 3,075 г осадка. Другую часть пропустили через раствор  $\text{NaOH}$ , а через некоторое время добавили избыток раствора  $\text{BaCl}_2$ . Эти операции привели к образованию 3,171 г осадка.

Запишите структурные формулы **X**, **Z**, **A**. Определите массу осадка **Z**. Считайте, что все реакции протекали с выходом в 100%.

## Задача 23. Синтез больших циклов: волшебство или рутина?

Синтез больших циклов представляет собой важную проблему синтетической органической химии. Природа, напротив, решает эту задачу очень эффективно. Так, различные грибы продуцируют поликетиды, являющиеся макролактонами. Один из них, макросфелид **A**, привлекает внимание как мощный, применяемый перорально ингибитор взаимодействия раковых клеток с клетками эндотелия. В литературе предложен ряд методов синтеза этого соединения. Один из них основан на использовании производного молочной (2-

гидроксипропионовой) кислоты, согласно следующей схеме.

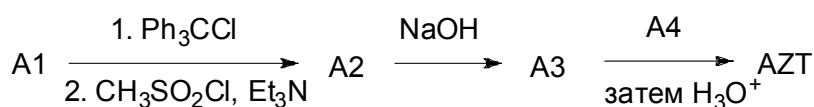


1. Расшифруйте эту схему. Запишите структурные формулы соединений A-L.
2. Запишите систематическое название соединения E.

## Задача 24. Который час в Баку или игра со смертью

Один, глядя в лужу, видит в ней грязь,  
 другой же – отражающиеся звезды  
 Иммануил Кант

Для удобства люди используют различные сокращения, хотя подчас их значение бывает неоднозначным. Так, аббревиатурой AZT обозначают азербайджанское время. Альтернативное значение AZT в фармакологии скрывает название одного из наиболее употребительных анти-ВИЧ средств. Исходным веществом в синтезе AZT часто выступает нуклеозид A1 – компонент нуклеиновых кислот. При полном сгорании A1 с последующей конденсацией паров воды образуется газ, уменьшающийся в объеме в 11 раз в результате пропускания через 1 М раствор KOH.



1. Из каких блоков построены нуклеозиды?

2. Установите структуры **A1** – **A4**. Учтите, что:

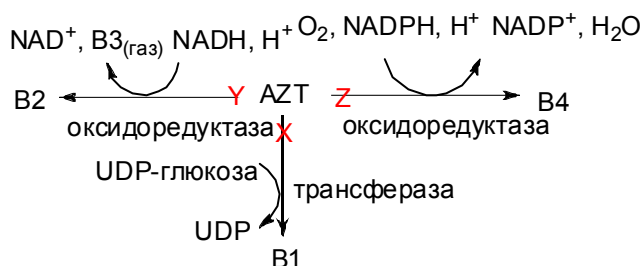
- из числа атомов элементов в **A1** невозможно образовать ни арифметической, ни геометрической прогрессии
- все стадии вышеприведенного синтеза являются реакциями  $S_N$ -типа
- **A4** – бинарное вещество, содержащее 85,8 % N по массе
- кислород – самый тяжелый из элементов как в **A3**, так и в AZT

3. В виде скольких стереоизомеров существует AZT?

4. Расшифруйте фармакологический вариант аббревиатуры AZT.

5. Предложите механизм противовирусного действия AZT.

Метаболизм AZT многогранен и включает несколько возможных путей (X, Y, и Z), представленных на схеме ниже (все реакции уравнены). X, основной из них, приводит к более водорастворимому продукту **B1**, выводимому с мочой. Y дает цитотоксичный продукт **B2** с тем же числом атомов, что и AZT. Z реализуется у пациентов, инфицированных определенными бактериями, а его продукт **B4** сохраняет активность, подобную AZT.



6. Приведите структуры **B1**-**B4**.

Вышедший в 2013 году фильм "Далласский клуб покупателей" был отмечен рядом наград, включая три Оскара. Его сюжет основан на реальной истории, описывающей неоднозначные результаты первых клинических испытаний AZT. Страдающий от СПИДа главный герой не находит положительных эффектов от приема AZT и переключается на другие средства, не одобренные US FDA (Управление по санитарному надзору за качеством пищевых продуктов и медикаментов). Один из препаратов содержит вещество **D**.

**D** (51,17 % C по массе) и нуклеозид **N** (компонент нуклеиновых кислот; 47,57 % C по массе) отличаются на один атом. При полном сгорании с последующей конденсацией паров воды, смесь **D** и **N** любого состава дает газ, объем которого уменьшается в 7 раз при пропускании

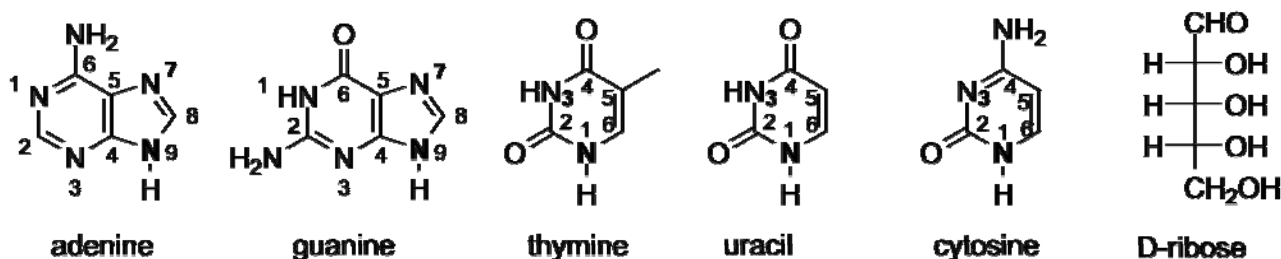
через 1 М раствор КОН. Обнаружено, что **D** напоминает AZT по механизму действия.

7. Без раскрытия структуры вещества **D**, рассчитайте число атомов С и N в нем.
8. Приведите строение **D** и N.
9. Согласны ли Вы с героем “Далласского клуба покупателей”, что **D** имеет существенные клинические преимущества перед AZT? Почему медики часто назначают AZT и **D** в комбинации?

В реальности вещество **D** – пролекарство. Его активный метаболит **M** (17,23 % P и 35,62 % O по массе) производится рядом фирм для исследовательских целей.

10. Приведите структуру **M**.

*Замечание: Если Вы желает посмотреть кинофильм, учтите возрастные ограничения.*

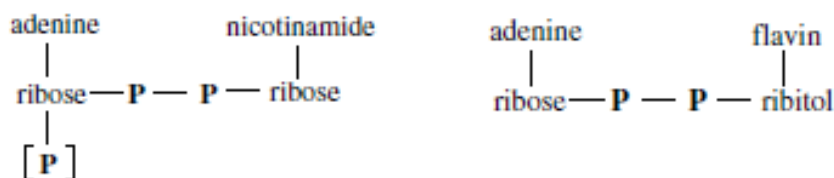


## Задача 25. Фермент номер один

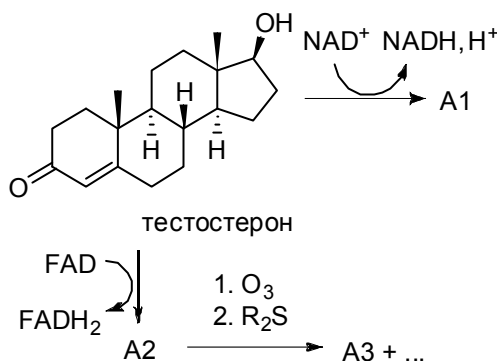
Ферменты управляют биохимическими процессами. Для того, чтобы ориентироваться в многообразии биокатализаторов, Комиссией по ферментам (ЕС) были предложены числовые коды. Эта четырехуровневая классификация ферментативных процессов описывает каждый из них четырьмя числами, разделенными точкой. Число 1 из 6 кодов первого уровня зарезервировано за оксидоредуктазами – ферментами катализирующими реакции окисления/восстановления (перенос атомов Н и О или электронов между веществами). Данные процессы особенно важны в биоэнергетике и метаболизме ксенобиотиков.

Изменение степеней окисления может достигаться разными путями, что открывает возможность для дальнейшей классификации оксидоредуктаз. Многие из них требуют кофермента или кофактора для действия. Так, *дегидрогеназы* удаляют два атома водорода с

органического субстрата и переносят их на подходящий акцептор, например, никотинамидадениндинуклеотид {фосфат} ( $\text{NAD}^+$  { $\text{NADP}^+$ }) или флавинадениндинуклеотид (FAD).

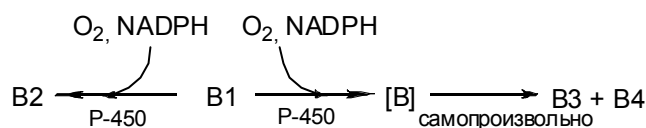


1. Запишите уравнение реакции окисления этанола с участием  $\text{NAD}^+$  в качестве кофермента. Укажите изменения, происходящие в никотинамидном фрагменте.
2. Иногда направление дегидрогеназной реакции определяется участвующим в ней кофактором. Предложите структуры **A1–A3** на следующей схеме, если 1,00 г **A3** выделяет 7,52 г серебра при обработке реактивом Толленса.



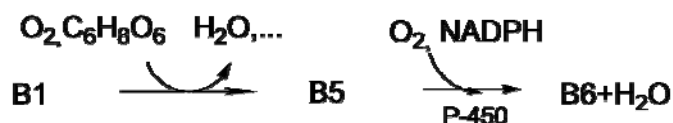
*Оксигеназы* катализируют непосредственное присоединение кислорода из  $\text{O}_2$  к органическому субстрату. Эти ферменты, в свою очередь, подразделяются на *моно-* и *ди-оксигеназы*, в зависимости от числа внедряемых атомов кислорода (один и два, соответственно). Второй атом кислорода в случае монооксигеназ восстанавливается до воды подходящим реагентом. Цитохром Р-450-зависимая монооксигеназа является наиболее важным представителем подкласса.

Ароматическое вещество **B1** содержит 77,75% С и 14,80% О по массе. Метаболизм **B1** в микросомах печени крыс идет двояко (схема ниже). **B2** имеет 4 сигнала в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР. **B2** и **B3** изменяют окраску 1 %-го раствора  $\text{FeCl}_3$ , тогда как **B1** не дает такой пробы. **B1 – B4** имеют одинаковый качественный состав. **B4** – газ при н.у.



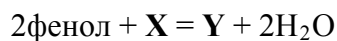
3. Расшифруйте вещества **B1** – **B4**. Запишите уравнения реакций метаболизма.

При кислородном голодании **B1** частично превращается в **B5**, являющееся изомером **B2**. Акцептором кислорода в этой реакции служит витамин. Дальнейшее окисление **B5** дает **B6** с двумя сигналами в  $^1\text{H}$ -ЯМР спектре.



4. Приведите структурные формулы **B5**, **B6** и обеих форм витамина.

Подобно дегидрогеназам, *оксидазы* отнимают водород у органических субстратов, правда перенося его на молекулярный кислород или вещество **X**, конечным результатом чего является образование воды. Окисление фенола можно описать уравнением:



Реакция идет через радикальные частицы и приводит к смеси изомеров **Y** (77,4 % C по массе).

5. Установите **X**. Изобразите те из изомеров **Y**, которые имеют единственный сигнал в фенольной области  $^1\text{H}$ -ЯМР спектра при низкой температуре.

### Задача 26. Священная война против четырех всадников Апокалипсиса

Каспийское море издавна известно своими запасами нефти. Сегодня оно привлекает внимание исследователей как сокровищница биоресурсов, в частности, водорослей, являющихся практически неисчерпаемым источником уникальных веществ. Эти исследования отлично вписываются в борьбу просвещенного человечества с четырьмя всадниками Апокалипсиса – Голодом, Войной, Чумой и Смертью.

Соединения **X** и **Y** были выделены из красных водорослей *Asparagopsis armata*. Они редко встречаются в природе и принадлежат к одному классу органических веществ. Навеску 1,000

г **Y** сожгли в избытке кислорода при высокой температуре. При полном поглощении полученной бесцветной газообразной смеси продуктов (25°C, 1 атм) избытком известковой воды выделяется 1,620 г белого осадка. Добавление к супернатанту избытка раствора нитрата серебра приводит к выделению 1,786 г окрашенного осадка.

Также известно, что:

- охлаждение продуктов сгорания **Y** от 150 до 0°C не приводит к образованию конденсированной фазы;
- белый осадок – индивидуальное вещество;
- молярная масса как **X**, так и **Y** не превышает 275 г/моль;
- число атомов любого из элементов в составе **X** и **Y** не превышает 3.

6. Не раскрывая молекулярной формулы, установите круг элементов, которые могут входить в состав **Y**.

7. Не раскрывая молекулярной формулы **Y**, запишите уравнение, включающее в качестве переменных число атомов в молекуле. Можно ли с его помощью установить состав **Y**?

8. Выведите молекулярную формулу **Y** с использованием всех представленных данных.

9. Изменяется ли окраска и масса осадка в опыте, если заменить раствор нитрата серебра на аммиачный раствор оксида серебра? Для обоснованного ответа на вопрос рассчитайте растворимость, скажем, AgBr ( $K_{sp} = 5,4 \cdot 10^{-13}$ ) в 1,0 М  $\text{NH}_3$ , приняв две первые ступенчатые константы образования аммиачного комплекса равными  $10^{3,32}$  и  $10^{3,92}$ , соответственно.

Если подвергнуть описанной выше аналитической процедуре 1,000 г **X**, то полученная газовая смесь продуктов сгорания (при 250°C и 1 атм) будет окрашена, ее пропускание через известковую воду даст 0,756 г белого индивидуального осадка, а добавление нитрата серебра к супернатанту приведет к окрашенному осадку.

Известно, что: состав веществ **Y** и **X** отличается одним химическим элементом; молекула **Y** содержит на один атом больше; **X** существует в виде энантиомеров, а **Y** проявляет геометрическую изомерию; **Y** взаимодействует с 0,1 М раствором KOH при комнатных условиях.

10. Установите молекулярную формулу и приведите структуру **X**.

11. Изобразите все возможные геометрические изомеры **Y**.

12. Из общих соображений для борьбы с какими из всадников возможно применение **X** и **Y**?

Вещество **Z** (41,00% О по массе) принадлежит к тому же классу веществ, что и **X** с **Y**. Однако, **Z** обнаруживается только в высших растениях, но не в водорослях.

Сжигание 1,000 г **Z** в большом избытке кислорода с последующим поглощением бесцветной смеси газообразных (25°C, 1 атм) продуктов известковой водой приводит к выпадению 3,065 г белого осадка. В то же время действие на супернатант аммиачного раствора оксида серебра осадка не дает.

Известно, что:

- один из газообразных продуктов сгорания **Z** имеет плотность 1,43 г/л (измерено при 34°C и 750 торр);
- число атомов любого элемента в составе **Z** не превышает 3.

13. Установите молекулярную и приведите структурную формулу **Z**.

Как вещество **Z**, так и его натриевое производное токсичны для животных.

14. Знание ареалов произрастания продуцентов **Z** и его путей метаболизма могут быть полезны в борьбе со всадниками Апокалипсиса. С которыми из них?



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

### **Задание 27. Определение никеля в никелевом и медно-никелевом сплаве методом комплексонометрического титрования**

Никель образует однофазные твердые растворы с такими металлами, как медь, железо и хром. Никель и медь обладают неограниченной растворимостью друг в друге. Медно-никелевые сплавы, называемые иногда купроникель, обладают разнообразными свойствами в зависимости от их состава. Наиболее часто используемые медно-никелевые сплавы содержат от 10 до 45 % никеля.

Наиболее важным свойством медно-никелевых сплавов с высоким содержанием меди (70–90 % меди) является высокая устойчивость к коррозии, высокая электропроводность, ковкость, прочность при повышенных температурах. Эти особенности делают такие сплавы весьма привлекательными для различных применений: изготовление коррозионно-устойчивых конструкций, включая детали буровых нефтяных установок (имеющих особую важность для Азербайджана!), деталей систем охлаждения в опреснительных установках, контуров охлаждения, корпусов боеприпасов. Небольшие добавки других элементов обычно добавляются в сплав для придания ему специфических свойств; два наиболее распространенных сплава для использования в морской воде содержат до 2 % железа и марганца. Медно-никелевый сплав с содержанием никеля 45 % имеет почти постоянное сопротивление в широком температурном интервале и благодаря этому используется в производстве термопар, проволоки для изготовления проволочных резисторов высокой точности. Медно-никелевый сплав, содержащий 25 % никеля, с добавкой 0.05-0.4 % марганца часто используется для штамповки монет и медалей.

Осаждение никеля в виде диметилглиоксимата с последующим взвешиванием широко используется для его количественного определения в сталях и сплавах. Никель также может быть определен путем обработки раствора, содержащего  $\text{Ni}^{2+}$ , раствором KI и KCN с последующим титрованием нитратом серебра.

Прямым титрованием с ЭДТА могут быть определены только ионы металлов, которые быстро образуют комплексы с ЭДТА (Zn(II), Cu(II), Ca(II) или Mg(II)). Поскольку комплекс

ЭДТА с никелем(II) образуется медленно, то для определения Ni(II) используется обратное титрование: прибавляется избыток реагента, а непрореагировавший ЭДТА оттитровывается с помощью Ca(II) или Mg(II). Металлы, которые также образуют окрашенные комплексы с подходящим индикатором (таким как Эриохром Черный Т) имеют еще меньшую устойчивость, чем комплекс никеля.

В данной задаче вам предлагается осадить никель с помощью раствора, содержащего аммиак и диметилглиоксим (в качестве маскирующего агента\* используются лимонная или винная кислота), с последующим определением содержания металла комплексонометрическим титрованием с Эриохромом Черным Т в качестве индикатора\*\*.

### Примечания.

\*На этой стадии может проведено гравиметрическое определение никеля в виде диметилглиоксимата. Однако, для этого следует высушить осадок до постоянной массы, на что требуется длительное время.

\*\*Данный метод дает наилучшие результаты при анализе сплавов, содержащих менее 0.5 % (по массе) Cu.

### Реагенты и материалы:

- образец сплава, ~0.5 г, или тестовый раствор (содержащий примерно  $1 \text{ г л}^{-1} \text{ Ni}^{2+}$ ,  $0.5\text{-}0.7 \text{ г л}^{-1} \text{ Fe}^{3+}$ ,  $5\text{-}6 \text{ г л}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ )
- разбавленная азотная кислота (1: 1 по объему)
- разбавленная соляная кислота (1: 1 по объему)
- разбавленная серная кислота (1: 1 по объему)
- лимонная или винная кислота
- концентрированный раствор аммиака
- раствор диметилглиоксима ( $10 \text{ г л}^{-1}$  в этаноле)
- раствор хлорида аммония, 10%
- раствор гидроксида натрия ( $200 \text{ г л}^{-1}$ )
- раствор пероксида водорода, 3%
- Эриохром Черный Т (смесь с NaCl, 1:100 по массе)
- 0.05 М стандартный раствор ЭДТА: растворите 18.61 г дигидрата трилона Б в 500 мл дистиллированной воды, перенесите раствор в мерную колбу на 1 л и разбавьте водой до метки.
- аммиачный буфер с pH 10: растворите 70 г твердого  $\text{NH}_4\text{Cl}$  в 600 мл концентрированного раствора аммиака (~15 М) и разбавьте до 1 л дистиллированной водой.
- 0,05 М раствор сульфата марганца: растворите 12.33 г твердого гептагидрата сульфата марганца в 500 мл дистиллированной воды и разбавьте раствор до 1 л.

**Оборудование и посуда:**

- аналитические весы ( $\pm 0.0001$  г)
- стакан, 250 и 400 мл
- часовое стекло
- мешалка с подогревом
- мерная колба, 500 и 100 мл
- бумажные фильтры (3 шт.)
- воронка
- pH индикаторная бумага
- бюретка, 25 или 50 мл (2 шт.)
- воронки для заполнения бюреток
- мерная пипетка, 10 мл
- колба Эрленмейера, 100 мл (3 шт.)
- мерный цилиндр, 10 и 25 мл
- промывалка с дистиллированной водой

**Методика****А. Стандартизация раствора  $\text{MgSO}_4$** 

1) Заполните бюретку стандартным раствором  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ . Поместите аликвоту 5.00 мл анализируемого раствора в 100 мл колбу Эрленмейера. С помощью аммиачного буфера доведите pH раствора до 10 (около 3–4 мл). Добавьте 20–30 мг индикатора Эриохрома Черного Т.

2) Заполните другую бюретку раствором  $\text{MgSO}_4$ . Титруйте приготовленный раствор ЭДТА раствором  $\text{MgSO}_4$  при непрерывном перемешивании до тех пор, пока голубая окраска резко не перейдет в пурпурную (переход должен быть необратимым). Запишите затраченный на титрование объем раствора  $\text{MgSO}_4$ . Повторите титрование до получения сходимого результата.

Концентрацию раствора  $\text{MgSO}_4$  (М) можно рассчитать по уравнению:

$$C_1 = V_0 \cdot C_0 / V_1,$$

где  $V_0$  – объем раствора  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ , взятый для титрования, мл,

$V_1$  – объем раствора сульфата магния, израсходованный на титрование, мл,

$C_0$  – концентрация раствора  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$ .

**В. Растворение образца сплава (эксперимент следует проводить в вытяжном шкафу)**

*(Пропустите эту стадию и переходите к этапу С, если вы используете для анализа тестовый раствор, а не реальный образец сплава)*

1) Аккуратно отвесьте навеску сплава, поместите ее в 250 мл стакан и осторожно растворите в 15 мл азотной кислоты (разбавленной водой в соотношении 1:1 по объему).

Накройте стакан часовым стеклом.

2) Нагрейте раствор и кипятите его до полного растворения сплава (конечный объем должен быть примерно 5 мл). Перенесите раствор в мерную колбу на 500 мл, сполосните часовое стекло и стакан дистиллированной водой и добавьте смывные воды в ту же мерную колбу, разбавьте дистиллированной водой до метки с помощью промывалки.

3) Если сплав не растворяется полностью (он может содержать W и/или Si), выпарьте смесь до сухого остатка, затем добавьте 10 мл раствора HCl (1:1 по объему) и выпарьте еще раз до сухого остатка. Растворите сухой остаток в 10 мл концентрированной HCl и разбавьте дистиллированной водой до объема 100 мл. Отфильтруйте осадок вольфрамовой кислоты с помощью двух фильтров с воронки с длинным носиком. Промойте осадок горячим разбавленным раствором HCl (1:10 по объему) до тех пор, пока промывные воды не будут давать положительную реакцию на ионы  $\text{Ni}^{2+}$  с диметилглиоксимом.

4) Если образец содержит более 0.1 % по массе Si, добавьте 10 мл раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1 по объему) и выпаривайте до появления паров серной кислоты. Охладите смесь и осторожно добавьте примерно 10 мл холодной воды. Затем добавьте 100 мл горячей воды и растворите остаток при нагревании. Отфильтруйте осадок кремниевой кислоты с помощью бумажного фильтра и промойте его горячей водой. Перенесите фильтрат, полученный после отделения W и/или Si в мерную колбу на 500 мл и разбавьте раствор до метки.

### **С. Осаждение диметилглиоксимата никеля**

1) Поместите аликвоту 50.00 мл тестового раствора в стакан на 400 мл, добавьте воды до объема 200 мл и добавьте 6–8 г твердой винной или лимонной кислоты. Нагревайте раствор на плитке до полного растворения кислоты. Нейтрализуйте раствор до pH 4–5 с помощью 5–10 мл раствора аммиака (проверьте pH индикаторной бумагой).

2) По каплям добавьте 25 мл этанольного раствора диметилглиоксима при интенсивном перемешивании, добавьте 2–3 мл концентрированного раствора аммиака до pH 10, а затем вторую порцию 2–3 мл раствора аммиака для обеспечения избытка  $\text{NH}_3$ . Вы должны наблюдать осаждение диметилглиоксимата никеля.

3) Если при подщелачивании раствора выпадает осадок гидроксида железа, добавьте еще винной или лимонной кислоты.

4) Нагрейте раствор с осадком на плитке до кипения (не позволяя кипеть!), после чего поставьте смесь в теплое место на 40–50 мин.

5) Отфильтруйте осадок с помощью бумажного фильтра и промойте его 4–5 порциями горячей дистиллированной воды. Затем смойте осадок с фильтра в стакан на 400 мл сначала

30–50 мл раствора HCl (1:1 по объему), а затем горячей водой. Если сразу не удалось растворить осадок, нагрейте раствор и слегка прокипятите его при перемешивании.

б) Охладите раствор до комнатной температуры, перенесите в мерную колбу на 100 мл разбавьте до метки дистиллированной водой.

#### **D. Определение $\text{Ni}^{2+}$**

1) Поместите аликвоту 10.00 мл приготовленного раствора  $\text{Ni}^{2+}$  в 100 мл колбу Эрленмейера. Доведите pH до 10 с помощью аммиачного буфера (4–6 мл) и добавьте аликвоту 10.00 мл стандартного раствора  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  из бюретки. Добавьте 20–30 мг индикатора Эриохрома Черного Т (раствор окрасится в синий цвет).

2) Заполните бюретку стандартным раствором  $\text{MgSO}_4$  и запишите начальное показание объема. Титруйте синий раствор, содержащий никель(II), стандартным раствором  $\text{MgSO}_4$  до тех пор, пока раствор постоянно не станет розовым. Снимите конечное показание объема титранта. Повторите титрование до получения сходимых результатов.

3) Рассчитайте количество  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  затраченного на титрование  $\text{Ni}^{2+}$ , исходя из аликвоты раствора  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  и объема затраченного на титрование раствора  $\text{MgSO}_4$ .

#### **Вопросы и анализ полученных данных**

1. Запишите уравнение реакций, протекающих:

- при растворении сплава в азотной кислоте;
- при титровании тестового раствора раствором сульфата магния.

2. Объясните роль лимонной и винной кислот в том случае, когда образуется диметилглиоксимат никеля? Запишите уравнения соответствующих реакций.

3. Объясните необходимость осаждения диметилглиоксимата никеля. Как присутствие Cu и Mg в тестовом растворе влияет на определение никеля? Запишите соответствующие уравнения реакций.

4. Объясните, почему величина pH в растворе для титрования должна быть ниже 10. В вычислениях используйте следующие величины констант образования комплексов:  $K[\text{Ni}(\text{EDTA})]^{2-} = 4.2 \times 10^{18}$ ,  $K[\text{Mg}(\text{EDTA})]^{2-} = 4.9 \times 10^8$ .

5. Какова наиболее устойчивая форма ЭДТА при pH 10? Сравните мольную долю  $\text{H}_2\text{EDTA}^{3-}$  и  $\text{EDTA}^{4-}$ . Учтите, что  $\text{H}_4\text{EDTA}$  является слабой кислотой, имеющей следующие значения констант кислотной диссоциации:  $K_1 = 1.0 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 2.1 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_3 = 6.9 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_4 = 5.5 \cdot 10^{-11}$ .

6. Выведите формулу для расчета концентрации  $\text{Ni}^{2+}$  в тестовом растворе. Рассчитайте массовую долю Ni в сплаве.

### Задача 28. Титриметрическое определение свинца и серебра в их смеси

Свинец и серебро часто совместно присутствуют в сплавах (например, олово – свинец – серебро или свинец – серебро), которые находят применение в производстве подшипников, балласта, при литье, для точечной пайки и радиационной защиты. Обычно такие сплавы содержат 30–90 % свинца и 1–5 % серебра. Известно, что окислительно-восстановительное титрование является точным методом определения этих металлов, не требующим стандартов.

В данной задаче Вам предстоит определить содержание свинца и серебра в растворе редокс-титрованием.

#### Реактивы:

- Образец свинцово-серебряного сплава или моделирующий его раствор (с содержанием порядка 500–1000 мг Pb и 70–190 мг Ag в 0,1 л)
- Нашатырный спирт (полученный разбавлением 25% аммиака водой 1:1 по объему)
- Щавелевая кислота, насыщенный при комнатной температуре раствор
- Перманганат калия, 0,0100 М стандартизированный раствор
- Серная кислота, 1 М раствор
- Азотная кислота, 4 М раствор
- Железо-аммонийные квасцы, насыщенный раствор
- Роданид аммония, 0,0100М стандартизированный раствор.

#### Оборудование:

- Весы аналитические ( $\pm 0,0001$  г)
- Электроплитка
- Фильтр Шотта
- Бюретка, 25 мл (2 шт.)
- Воронки (для заполнения бюреток)

- Пипетка мерная, 10,00 мл
- Груша
- Колба Эрленмейера, 100 мл
- Колба мерная, 100 мл
- Стаканы, 100 и 250 мл
- Цилиндр мерный
- Емкость для отходов

## Методика

### А. Растворение сплава

(Необязательная часть задачи, может быть пропущена при использовании модельного раствора)

Возьмите точную навеску сплава (~250 мг) и поместите ее в стакан. Осторожно добавьте 5 мл концентрированной азотной кислоты (под тягой из-за выделения  $\text{NO}_2$ ). Слегка подогрейте стакан на плитке для быстреего растворения. По завершении процесса сильно упарьте раствор для удаления избытка кислоты (избегайте упаривания досуха во избежание возможного гидролиза; если таковое произошло добавьте минимум  $\text{HNO}_3$  для растворения осадка). Охладите стакан до комнатной температуры.

**Внимание!** Азотная кислота весьма агрессивна! Будьте осторожны при работе с горячими растворами!

### В1. Отделение свинца

Используя плитку, нагрейте полученный в части А раствор для испарения избытка кислоты, выпарьте его досуха и растворите осадок в воде. (Если Вы работаете с модельным раствором – пропустите этот шаг). Доведите раствор до кипения, а затем добавьте к нему около 10 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты – будет наблюдаться выпадение осадка. (Избегайте большого избытка оксалата). Для частичного растворения осадка добавьте к нему по каплям водный раствор аммиака.

**Внимание!** Раствор аммиака едкий и дурнопахнущий! Закрывайте емкости с ним, когда они не используются.

### С. Определение свинца

Нагрейте раствор над осадком на плитке для удаления избытка аммиака, а затем быстро

охладите сосуд водопроводной водой. Отфильтруйте суспензию с помощью фильтра Шотта. Сохраните фильтрат для следующего этапа. Промойте осадок на фильтре холодной водой, а затем растворите его в горячей 1М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , добавляя кислоту малыми порциями. Перенесите полученный раствор в мерную колбу на 100 мл и доведите до метки. Оттитруйте оксалат в 10,00 мл аликвоте полученного раствора с помощью 0,0100 М раствора перманганата калия.

**Внимание!** Оксалаты токсичны. Не выливайте раствор в раковину, а собирайте их в специальной емкости.

#### **D. Определение серебра**

Прибавьте 10 мл 4М азотной кислоты и 1–2 мл насыщенного раствора железо-аммонийных квасцов к фильтрату, полученному на стадии C. С помощью бюретки добавляйте раствор роданида аммония до появления красновато-коричневого осадка. Хорошенько встряхните колбу и завершите титрование при появлении устойчивой окраски.

#### **Вопросы и обработка результатов**

1. Запишите уравнения химических реакций, имеющих место при:
  - a) образовании осадка (шаг B),
  - b) частичном растворении осадка в аммиаке (шаг B),
  - c) растворении оксалата свинца (шаг C),
  - d) титровании оксалата перманганатом (шаг C).
2. В чем заключается роль железа(III) на этапе D?
3. Рассчитайте содержание свинца и серебра в образце.

#### **Задача 29. Комплексометрическое определение железа, хрома и цинка в сплаве**

Феррохром – сплав железа и хрома, который в основном (более 80% мирового потребления) используется для производства нержавеющей стали. Для улучшения коррозионной стойкости стали ее часто покрывают цинком в процессе, именуемом гальванизацией. Важно точно контролировать содержание цинка, железа и хрома в полученной оцинкованной стали. Обычно образцы стали растворяют в концентрированной азотной кислоте, а содержание



основных компонентов в полученном растворе определяют различными методами.

Анализ многокомпонентных систем часто затруднен взаимным влиянием их компонентов. Для устранения таких помех обычно прибегают к различным методам разделения (осаждение, экстракция) или маскирования. В настоящее время исследователи тяготеют к аналитическим методам, позволяющим последовательно определять содержание компонентов в одном растворе без каких-либо процедур разделения. Эти методы, как правило, основаны на простых манипуляциях, например, изменении pH.

В данной задаче Вам предстоит использовать подобную методику для последовательного определения железа(III), хрома(III) и цинка(II) в водном растворе.

#### Реактивы:

- Модельный раствор оцинкованной стали (содержит ионы  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в диапазоне концентраций 0,1–0,3 М)
- Соляная кислота, 1 М
- $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$  стандартный раствор, 0,025 М
- Ацетатный буфер, pH 5,5–6,0, 0,1 М ацетат-ионов
- Стандартный раствор сульфата меди(II), 0,025 М
- Вода дистиллированная
- Индикаторы:
  - водный раствор 5-сульфосалициловой кислоты, 5%
  - спиртовой раствор 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола (PAN), 0,1%
  - универсальная индикаторная бумага

#### Оборудование:

- Электроплитка
- Воронки (для заполнения бюреток)
- Бумажные фильтры
- Колба мерная, 100 мл
- Пипетки мерные, 1 и 10 мл
- Бюретка, 25 мл (2 шт.)
- Колба Эрленмейера, 200 мл (3 шт.)
- Цилиндр мерный, 10 мл (2 шт.)
- Капельница

#### Методика

##### А. Подготовка образца

Приготовьте 100 мл рабочего раствора путем 10-кратного разбавления исходного модельного раствора водой в мерной колбе на 100 мл. Концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в

нем должна быть в диапазоне 0,01 – 0,03 М.

### **В. Определение $\text{Fe}^{3+}$**

Поместите 10,00 мл рабочего раствора в коническую колбу на 200 мл, добавьте около 20 мл воды и доведите pH до 1 добавлением около 5 мл 1М HCl (контролируйте pH с помощью универсального индикатора). После чего внесите 1 мл 5 %-го водного раствора сульфосалициловой кислоты (индикатор) и тщательно перемешайте.

Оттитруйте содержимое колбы 0,025 М стандартным раствором EDTA до изменения окраски с фиолетовой на желто-зеленую. Запишите израсходованный объем ( $V_1$ , мл). Повторите анализ нужное число раз. Раствор не выливайте.

### **С. Определение $\text{Zn}^{2+}$**

Доведите pH раствора, полученного на этапе В, до 5–6, добавив около 5 мл ацетатного буфера, внесите 3–5 капель раствора PAN (индикатор) и тщательно перемешайте.

Оттитруйте содержимое колбы 0,025 М стандартным раствором EDTA до изменения окраски с розовой на желто-зеленую. Запишите израсходованный объем ( $V_2$ , мл). Повторите анализ нужное число раз. Раствор не выливайте.

### **Д. Определение $\text{Cr}^{3+}$**

Из-за низкой скорости комплексообразования прямое титрование ионов  $\text{Cr}^{3+}$  с помощью EDTA невозможно. Поэтому используют обратное титрование: вводится заведомый избыток EDTA, а непрореагировавшее количество определяют по реакции с  $\text{Cu}^{2+}$ .

Добавьте к раствору, полученному на этапе С, избыток (20 мл) 0,025 М стандартного раствора EDTA, тщательно перемешайте и прокипятите смесь в течении 5 минут. Систему охладите, внесите 3–5 капель раствора PAN (индикатор) и тщательно перемешайте.

Оттитруйте содержимое колбы 0,025 М стандартизированным раствором  $\text{CuSO}_4$  до изменения окраски с винно-красной на сине-фиолетовую. Запишите израсходованный объем титранта ( $V_3$ , мл). Повторите анализ нужное число раз.

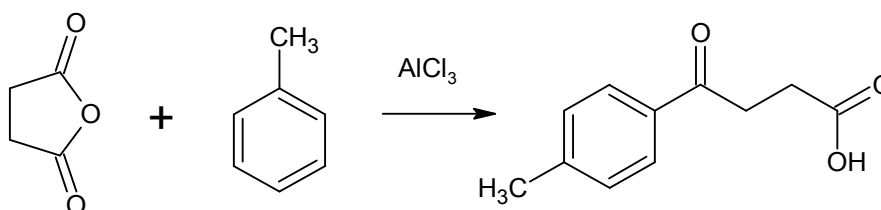
### **Вопросы и обработка результатов**

1. Запишите уравнения химических реакций, протекающих при:  
а) растворении навески описанной стали в концентрированной азотной кислоте  
б) титровании рабочего раствора раствором  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{EDTA}$
2. Получите выражения для расчета концентраций ионов  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  в модельном растворе и рассчитайте эти концентрации.
3. Рассчитайте мольную долю формы  $\text{H}_2\text{EDTA}^{2-}$  при pH 1. EDTA – слабая кислота со следующими величинами констант кислотности:  $K_1 = 1,0 \cdot 10^{-2}$ ,  $K_2 = 2,1 \cdot 10^{-3}$ ,  $K_3 = 6,9 \cdot 10^{-7}$ ,  $K_4 = 5,5 \cdot 10^{-11}$ .

### Задача 30. Синтез 3-(4-метилбензоил)пропионовой кислоты

Реакции Фриделя — Крафта представляют собой семейство процессов (ацилирование, алкилирование и некоторые другие, менее важные), разработанных Шарлем Фриделем и Джеймсом Крафтом в 1877 году в Сорбонне.

Ацилирование по Фриделю — Крафту позволяет вводить ацильную группу в ароматическое кольцо при помощи подходящего ацилирующего реагента (галогенангидрида или ангидрида карбоновой кислоты) и сильной кислоты Льюиса в качестве катализатора. Сегодня это важный синтетический метод, ведущий к ароматическим и жирно-ароматическим кетонам, которые являются важными полупродуктами в производстве лекарственных препаратов, красителей и других ценных веществ.



Алкилирование по Фриделю — Крафту находит сравнительно небольшое применение, поскольку оно может приводить к смеси продуктов полиалкилирования. Интересно, что решение этой проблемы содержится в реакции ацилирования по Фриделю — Крафту, так как продукты ацилирования легко восстанавливаются до соответствующих алканов

(например, по реакции Клемменсена или Кижнера — Вольфа).

### Химические вещества и реагенты

- Тoluол (сухой), 25 г
- Янтарный ангидрид, 5 г
- Хлорид алюминия, безводный, 13,3 г
- Дихлорметан (хлористый метилен), 100 мл
- Гексан, 75 мл
- Соляная кислота, концентрированная, 25 мл
- Сульфат натрия, прокалённый, 20 г
- Дистиллированная вода, 100 мл

Вещество	Название	Состояние	Краткие характеристики опасности (СГС)
$C_7H_8$	толуол	жидкость	H225, H304, H315, H336, H361, H373
$C_4H_4O_3$	янтарный ангидрид	тв.	H302, H319, H335
$AlCl_3$	хлорид алюминия	тв.	H315, H319, H335, H402
$CH_2Cl_2$	дихлорметан	жидкость	H302, H315, H320, H351
$C_6H_{14}$	<i>n</i> -гексан	жидкость	H225, H304, H315, H335, H336, H361, H373, H411
HCl	соляная кислота	водный раствор	H302, H314, H318, H335, H402
$Na_2SO_4$	сульфат натрия	тв.	H317

### Оборудование и посуда

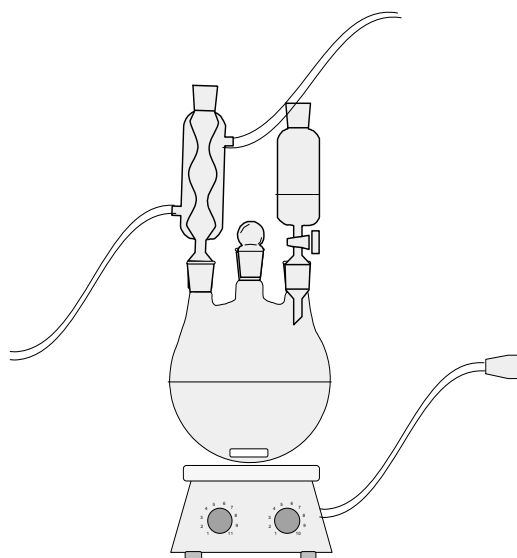
- Лабораторный штатив с лапками
- Трёхгорлая колба, 250 мл
- Обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой
- Капельная воронка, 100 мл
- Магнитная мешалка с нагревом
- Тефлоновый магнитный якорь
- Шланги
- Термометр со шлифом
- Притёртая пробка
- Ледяная баня
- Мерный цилиндр, 50 мл
- Стакан, 100 мл
- Делительная воронка, 250 мл
- Роторный испаритель
- Бумажный фильтр
- Стекланный фильтр, пористость 2-3

- Колба Бунзена
- Стеклянная палочка
- Прибор для определения температуры плавления
- Капилляр для определения температуры плавления (2-3 шт.)
- Стеклянная трубка для заполнения капилляра
- Шпатель
- Вакуумная смазка или тефлоновая лента для пробок
- Аналитические весы ( $\pm 0,001$  г)

## Методика

### А. Подготовка прибора

Соберите прибор, как изображено на следующем рисунке. Оберните каждое соединение тефлоновой лентой или используйте вакуумную смазку.



### В. Подготовка реагентов и синтез продукта

Закрепите трёхгорлую колбу в штативе над магнитной мешалкой. Поместите 25 г толуола и 5 г янтарного ангидрида в колбу, подсоедините обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой, капельную воронку и поместите в колбу магнитный якорь. Начните перемешивать смесь. Используя свободное горло колбы, добавьте 13,3 г измельчённого безводного хлорида алюминия порциями при постоянном перемешивании. Когда реагент будет добавлен, снабдите колбу термометром так, чтобы ртутный шарик был погружён в реакционную смесь. Включите нагревание. Закройте горло колбы пробкой и интенсивно перемешивайте реакционную смесь в течение 1 ч при 60 °С.

### С. Выделение продукта

Охладите колбу до комнатной температуры и поместите её в ледяную баню. Заполните

делительную воронку 50 мл ледяной воды. Медленно (по каплям) добавьте всю воду из воронки к реакционной смеси при постоянном интенсивном перемешивании. Затем добавьте по каплям 25 мл концентрированной соляной кислоты и 60 мл дихлорметана. Перенесите реакционную смесь в делительную воронку и плотно закройте её пробкой.

В течение нескольких минут интенсивно встряхивайте делительную воронку, поворачивая её вверх и вниз, а затем дождитесь разделения фаз. Если разделение фаз происходит с трудом, добавьте ещё 10 мл воды и 10 мл дихлорметана. Отделите органический слой. Для лучшей экстракции добавьте 20 мл дихлорметана к водному слою и повторите экстракцию дважды. Объедините органические фазы в делительной воронке и промойте их 30 мл воды. Органическую фазу отделите и сушите её над прокалённым сульфатом натрия в течение 1 ч. Отфильтруйте осушитель, используя бумажный или стеклянный фильтр. Упарьте фильтрат на роторном испарителе примерно до 20 % от начального объёма.

#### **D. Очистка продукта**

Перенесите остаток после упаривания в стакан и добавьте 30 мл гексана, который вызовет процесс кристаллизации. Поместите стакан в ледяную баню на 20 мин, чтобы завершить кристаллизацию. Отфильтруйте осадок на стеклянном фильтре и трижды промойте продукт порциями по 15 мл гексана.

#### **E. Анализ продукта**

Взвесьте продукт. Рассчитайте выход.

Поместите незапаянный конец капилляра в кристаллы продукта, затем поверните его запаянным концом вниз и бросьте несколько раз сверху вниз через стеклянную трубку. Убедитесь, что запаянный конец капилляра заполнен кристаллами продукта. Поместите капилляр в прибор для измерения температуры плавления и запишите его показания в точке плавления. Сравните полученное значение со справочным и сделайте вывод о чистоте продукта.

**Примечание.** Получившийся продукт, если он чистый, может быть использован в качестве исходного соединения в задаче 31.

#### **Вопросы**

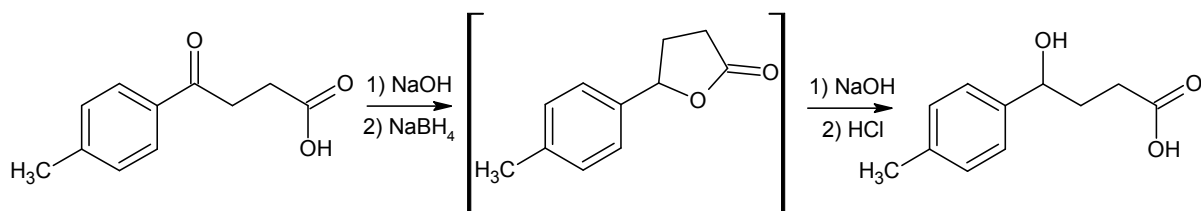
1. Можно ли ввести две ацильные группы в ароматическое кольцо в ходе электрофильного замещения по реакции Фриделя — Крафтса? Предложите способ получения 1,4-диацетилбензола.
2. Сравните активность бензола, *n*-нитрофенола и *n*-метоксифенола в реакции О-ацилирования в нейтральной среде (например, в ТГФ). Приведите схему реакции наиболее активного (как вам кажется) вещества с пропионилхлоридом.
3. Почему ацилирование по Фриделю — Крафтсу используется чаще, чем реакция алкилирования?
4. Какие реагенты, кроме упомянутых в данной задаче, можно использовать в реакции ацилирования по Фриделю — Крафтсу?
5. С какой целью после окончания реакции к реакционной смеси добавляют ледяную воду и концентрированную соляную кислоту?
6. Почему хлорид алюминия берётся в двукратном избытке?

### Задача 31. Синтез 4-(4-метилфенил)-4-гидроксимасляной кислоты

Промежуточная степень окисления углерода в карбонильных соединениях определяет его способность участвовать в окислительно-восстановительных реакциях. В зависимости от выбранных условий реакции, восстановление карбонильной группы может приводить как к спиртам (первичным в случае альдегидов и вторичным в случае кетонов), так и к насыщенным углеводородам. Последние обычно образуются в результате гидрирования при повышенных температуре и давлении, но также могут быть получены в более мягких условиях (например, по реакции Клемменсена или Кижнера — Вольфа).

Восстановление карбонильных соединений до спиртов можно успешно провести по реакции каталитического гидрирования. Однако сегодня, благодаря простоте экспериментальных методик и доступности реагентов, предпочтение отдают другим химическим процессам. Гидридные комплексы алюминия (или бора) и щелочных металлов незаменимы в

органическом синтезе из-за их высокой восстанавливающей способности в широком интервале температур, а также из-за возможности выбора растворителей с различной полярностью. В данном эксперименте вы познакомитесь с одним из таких реагентов — боргидридом натрия.



### Химические вещества и реагенты

- $\beta$ -(4-метилбензоил)пропионовая кислота, 4 г
- Боргидрид натрия, 0,8 г
- Гидроксид натрия, 2,5 М водный раствор, 24 мл
- Соляная кислота, 6 М водный раствор, 20 мл
- Дистиллированная вода, 100 мл

Вещество	Название	Состояние	Краткие характеристики опасности (СГС)
$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$	$\beta$ -(4-метилбензоил)-пропионовая кислота	тв.	H315, H319, H335
$\text{NaBH}_4$	боргидрид натрия	тв.	H260, H301+H311, H314
NaOH	гидроксид натрия	водный раствор	H314
HCl	соляная кислота	водный раствор	H302, H314, H318, H335, H402

### Оборудования и посуда

- Лабораторный штатив с лапками
- Трёхгорлая колба, 250 мл
- Обратный холодильник с хлоркальциевой трубкой
- Капельная воронка, 100 мл
- Магнитная мешалка с нагревом
- Тефлоновый магнитный якорь
- Шланги
- Термометр со шлифом
- Притёртая пробка
- Ледяная баня
- Стакан, 100 мл (2 шт.)
- Индикаторная бумага
- Стекланный фильтр, пористость 2-3
- Стекланная палочка
- Прибор для определения температуры плавления



- Капилляры для определения температуры плавления (2-3 шт.)
- Стеклянная трубка для заполнения капилляров
- Шпатель
- Тефлоновая лента или вакуумная смазка
- Аналитические весы ( $\pm 0,001$  г)

## Методика

### А. Подготовка прибора

Соберите прибор, как показано на рисунке в задаче 30. Оберните каждое соединение тефлоновой лентой или используйте вакуумную смазку.

### В. Подготовка реагентов и синтез продукта

Приготовьте раствор 0,8 г боргидрида натрия в 12 мл воды и охладите его до 0-5 °С. Закрепите трёхгорлую колбу в лабораторном штативе над магнитной мешалкой. Взвесьте и отмерьте необходимые количества реагентов. Поместите 4 г  $\beta$ -(4-метилбензоил)пропионовой кислоты и 12 мл 2,5 М водного раствора NaOH в колбу и снабдите её обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, капельной воронкой и магнитным якорем. Включите перемешивание. В неиспользуемом горле закрепите термометр так, чтобы ртутный шарик был погружён в реакционную смесь. Поместите ледяную баню под колбу. Когда реакционная смесь охладится до 0-5 °С, быстро и при интенсивном перемешивании добавьте охлаждённый раствор боргидрида натрия. Уберите ледяную баню и отопгрейте реакционную смесь до комнатной температуры. Аккуратно нагрейте смесь до кипения и продолжайте кипячение в течение 40 мин. Затем добавьте 12 мл 2,5 М водного раствора NaOH к нагретой реакционной смеси и продолжайте кипячение в течение ещё 20 мин.

### С. Выделение продукта

Выключите нагревание. Охладите колбу до комнатной температуры и затем поместите её в баню со льдом, которая содержит хлорид натрия. Заполните капельную воронку 15 мл 6 М HCl и медленно при быстром перемешивании прибавляйте раствор кислоты в колбу, контролируя pH реакционной смеси при помощи индикаторной бумаги (отберите каплю реакционной смеси через горло колбы при помощи стеклянной палочки и нанесите её на индикаторную бумагу). **Важно!** Температура реакционной смеси **не должна** превышать 5 °С. Постоянно контролируйте температуру, погружая ртутный шарик термометра в реакционную смесь. Доведите pH до 2 и отметьте выпадение бесцветных кристаллов. Отфильтруйте продукт на стеклянном фильтре и промойте его 2-4 раза ледяной воды, пока

pH фильтрата не достигнет значения 4-5.

Сушите полученный продукт на фильтровальной бумаге в течение нескольких часов. Для ускорения процесса осадок можно сушить в круглодонной колбе на ротаторном испарителе при пониженном давлении. Проверьте чистоту продукта по его температуре плавления.

#### **Е. Анализ продукта**

Взвесьте продукт. Рассчитайте выход.

Поместите незапаянный конец капилляра в кристаллы продукта, затем поверните его запаянным концом вниз и бросьте несколько раз сверху вниз через стеклянную трубку. Убедитесь, что запаянный конец капилляра заполнен кристаллами продукта. Поместите капилляр в прибор для измерения температуры плавления и запишите его показания в точке плавления. Сравните полученное значение со справочным и сделайте вывод о чистоте продукта.

#### **Вопросы**

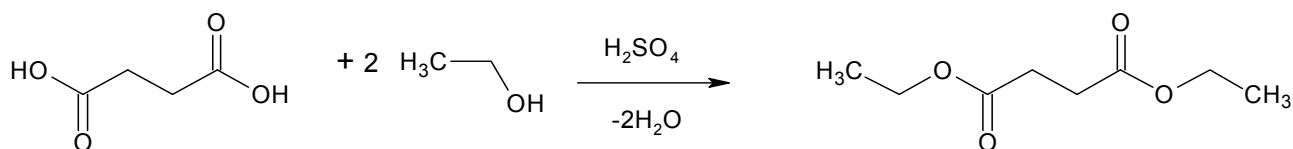
1. Какое влияние оказывает щёлочь на исходные реагенты и интермедиаты в данном процессе? Запишите уравнение реакции боргидрида натрия с водой в нейтральной среде. Предложите механизм разрушения лактона.
2. Почему добавление кислоты на последней стадии синтеза приводит к выпадению продукта?
3. Представьте, что у вас есть алифатические альдегид и кетон. Карбонильная группа какого соединения будет восстанавливаться боргидридом натрия быстрее? Поясните свой ответ.
4. Реакция, проводимая в данной задаче, служит примером селективного восстановления карбонильной группы в присутствии карбоксильной. Предложите метод, позволяющий селективно восстановить карбоксильную группу в присутствии карбонильной.
5. Соединение с молекулярной формулой  $C_{17}H_{25}NO_2$  образуется при обработке

исходного соединения циклогексиламином (в эквимолярном количестве по отношению к кетокислоте) в метаноле в присутствии каталитических количеств сильной кислоты с последующим добавлением боргидрида натрия. Предложите структуры конечного и промежуточного продуктов, а также механизм первой стадии реакции.

### Задача 32. Синтез диэтилового эфира янтарной кислоты

Сложные эфиры широко распространены в природе. В частности, эти соединения являются причиной приятного запаха цветов, фруктов и ягод. Сложные эфиры с небольшой молекулярной массой, горючие жидкости с низкими температурами кипения, применяются в качестве растворителей для лаков и красок, ароматизаторов в пищевой промышленности и т. д. Сложные эфиры высших монокарбоновых кислот и высших спиртов называются восками. Жиры и растительные масла, жизненно важные запасные вещества, представляют собой сложные эфиры многоатомного спирта глицерина и высших карбоновых кислот.

Для приготовления сложных эфиров существует несколько методов. Один из наиболее применяемых в лаборатории основан на кислотно-катализируемой этерификации карбоновой кислоты спиртом. Поскольку реакция обратима, особое внимание необходимо уделить смещению равновесия в сторону образования эфира. Этого можно достичь, вводя в реакцию дегидратирующие реагенты либо путём удаления продуктов (сложного эфира и/или воды) из реакционной смеси. В случае исходных вещества с относительно низкими температурами кипения возможно азеотропное удаление воды. В этой работе вы воспользуетесь последним упомянутым методом синтеза сложных эфиров.



#### Химические вещества и реагенты:

- Янтарная кислота, 18 г
- Этанол (абсолютный), 55 мл
- Толуол (сухой), 24 мл
- Серная кислота (концентрированная), 0,5 мл
- Карбонат калия (прокалённый), 25 г

Вещество	Название	Состояние	Краткие
----------	----------	-----------	---------

			характеристики опасности (СГС)
$C_4H_6O_4$	янтарная кислота	тв.	H319
$C_2H_5OH$	этанол	жидкость	H315, H320, H335, H401
$C_7H_8$	толуол	жидкость	H225, H304, H336, H361, H373, H401
$H_2SO_4$	серная кислота	водный раствор	H302, H314, H332, H351
$K_2CO_3$	карбонат калия	тв.	H315, H319, H335, H336

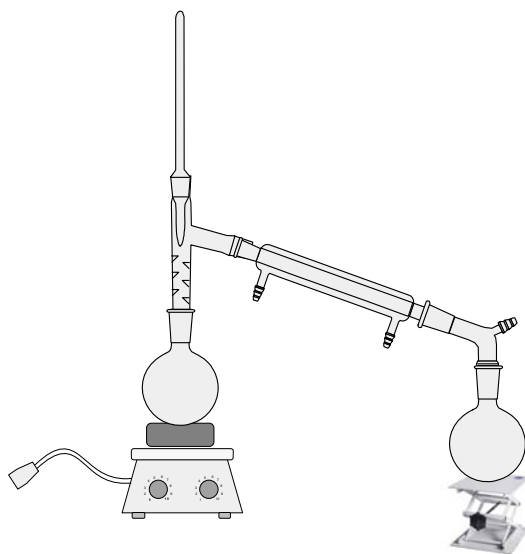
### Оборудование и посуда:

- Мерные цилиндры, 5 и 50 мл
- Круглодонная колба, 250 мл
- Длинная колонка Вигре с нисходящим холодильником
- Вакуумный адаптер
- Шланги для холодильника
- Стекланные капилляры или кипелки
- Колба-приёмник, 100 мл
- Термометр со шлифом
- Магнитная мешалка с нагревом или плитка
- Колба Кляйзена (150 мл) с нисходящим холодильником
- Капилляры для колбы Кляйзена
- Бумажный или стеклянный фильтр
- Стакан, 100 мл
- Трёхходовой кран для вакуума
- Приёмник, 50 мл (3 шт.)
- Водоструйный насос
- Манометр
- Аналитические весы ( $\pm 0,001$  г)
- Рефрактометр
- Тефлоновая лента или вакуумная смазка
- Шпатель
- Номограмма давлений

### Методика

#### А. Подготовка прибора

Соберите прибор, как показано на рисунке ниже. Оберните каждое соединение тефлоновой лентой или используйте вакуумную смазку.



**Примечание:** ртутный шарик термометра должен быть расположен немного ниже отвода к холодильнику.

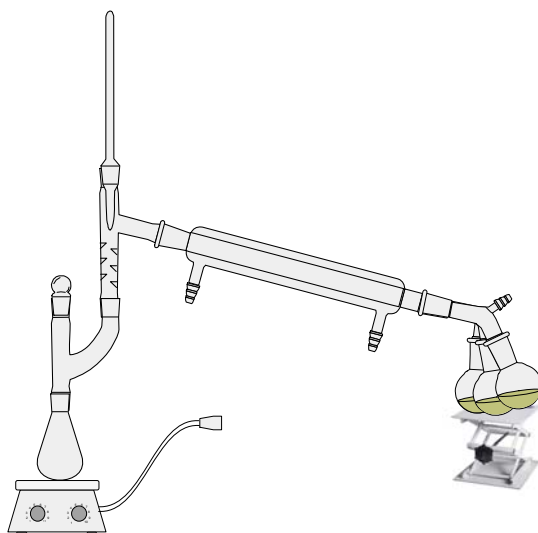
### **В. Подготовка реагентов и синтез продукта**

Взвесьте и отмерьте необходимые количества янтарной кислоты (18 г), абсолютного этанола (55 мл), толуола (24 мл) и концентрированной серной кислоты (0,5 мл). Поместите все вещества в круглодонную колбу на 250 мл.

Нагревайте реакционную смесь, постоянно наблюдая за температурой. Фракция, содержащая азеотропную смесь спирта, воды и толуола, должна начать отгоняться при 74-80 °С. Соберите дистиллят в колбу-приёмник на 100 мл и прекратите перегонку (отключите нагрев и снимите приёмник с собранным дистиллятом). Добавьте 25 г прокалённого  $K_2CO_3$  в приёмник, чтобы высушить дистиллят. Встряхните колбу и оставьте на 1 ч. Затем отделите жидкость от осушителя фильтрованием через какой-либо фильтр, указанный в списке оборудования и посуды. Поместите высушенный дистиллят обратно в реакционную смесь в круглодонную колбу, включите нагревание и снова соберите азеотропную смесь этанола, воды и толуола, которая отгоняется при 80 °С.

### **С. Вакуумная перегонка остатка**

Подпишите и взвесьте все пустые колбы-приёмники на 50 мл. Перенесите остаток из круглодонной колбы в колбу Кляйзена и добавьте туда стеклянные капилляры или кипелки. Соберите прибор для вакуумной перегонки, как показано на картинке ниже. Оберните каждое соединение тефлоновой лентой или используйте вакуумную смазку. Подключите систему к вакуумной линии.



Перегоните остаток, используя водоструйный насос. Соберите фракции в колбы-приёмники. Поддерживайте скорость перегонки на уровне 1-2 капель дистиллята в секунду. Когда температура достигнет 103 °С (по показаниям термометра) при 15 мм рт. ст., соберите примерно 10 капель в первый приёмник и смените его на второй путём поворота аллонжа. Соберите фракцию до 107 °С при 15 мм рт. ст. Затем смените приёмник на третий и выключите нагревание. Позвольте системе охладиться перед отключением вакуума и впуском воздуха.

Примечание. Используйте номограмму давления, чтобы пересчитать температуры для давления, отличного от 15 мм рт. ст.

Запишите давление и температуру перегонки.

### **Внимание!**

**Никогда не используйте плоскодонные колбы в качестве приёмников!**

**При проведении вакуумной перегонки всегда используйте защитные очки или маску!**

### **D. Анализ продукта**

Взвесьте приёмник с нужной фракцией и вычислите массу продукта. Рассчитайте выход.

Определите показатель преломления  $n_D^{20}$  продукта, используя рефрактометр. Если вы проводите измерения при другой температуре, приведите ваше значение к температуре 20 °С.

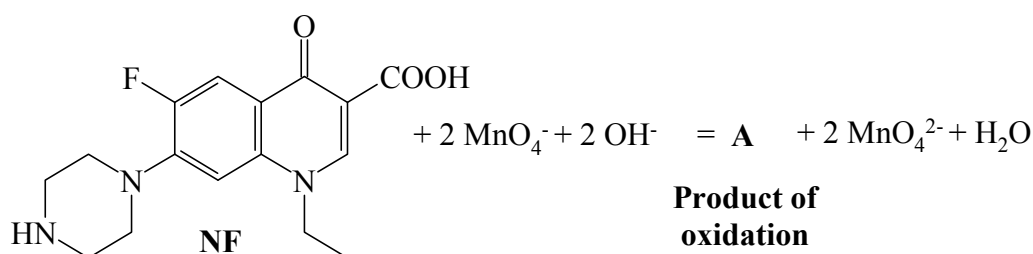
**Вопросы**

1. Какова роль толуола в проведённом процессе?
2. Напишите механизм реакции.
3. Предположим, вместо немеченого этилового спирта в реакции участвовали  $^{18}\text{O}$ -меченый этиловый спирт и  $^{18}\text{O}$ -меченый *трет*-бутиловый спирт. В каких соединениях будет обнаружен атом  $^{18}\text{O}$  по завершении реакции с мечеными спиртами? Обоснуйте ваш ответ.

**Задача 33. Исследование кинетики окисления норфлоксацина  
перманганат-ионом в щелочной среде**

Норфлоксацин [1-этил-6-фтор-1,4-дигидро-4-оксо-7-(1-пиперазинил)-3-хинолинкарбоновая кислота] является синтетическим антибактериальным агентом – фторхинолоном широкого спектра действия, который обладает высокой активностью против различных грамположительных и грамотрицательных бактерий. Поскольку фторхинолоны назначают все больше и больше, они попадают в окружающую среду через сточные воды. Эти вещества могут нанести серьезный вред флоре и фауне водоемов даже при крайне низких концентрациях главным образом из-за того, что они способствуют появлению бактерий, устойчивых к данному виду лекарственных средств. Разработка улучшенных методов окисления фторхинолонов, приводящих к их превращениям в водной среде, является важной задачей современной химии.

Недавно было установлено, что норфлоксацин (NF) можно окислить перманганатом калия в щелочной среде согласно следующей реакции:



**A** – продукт окисления.

Согласно закону действующих масс, скорость реакции можно выразить следующим образом:

$$r = k[\text{NF}]^{v_1}[\text{MnO}_4^-]^{v_2}[\text{OH}^-]^{v_3}$$

где  $[NF]$ ,  $[MnO_4^-]$ ,  $[OH^-]$  – концентрации норфлоксацина, перманганат-иона и щелочи соответственно, а  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  – порядки реакций по соответствующим реагентам.

В этой задаче вы определите частные порядки реакции по реагентам. За ходом реакции вы будете следить фотометрически с использованием излучения с длиной волны 525 нм, соответствующей максимуму поглощения перманганат-иона.

### Реактивы:

- Перманганат калия
- Гидроксид натрия
- Перхлорат натрия
- Норфлоксацин

### Оборудование и посуда:

- Аналитические весы ( $\pm 0.0001$  г)
- Спектрофотометр в видимой области (или фотометр, который может работать при длине волны 525 нм), оснащенный термостатируемым держателем кюветы
- Кюветы для спектрофотометра с длиной оптического пути 3.5 см. Если вы используете кюветы с другой длиной оптического пути, пересчитайте концентрации реагентов.
- Салфетки для протирания стенок кюветы
- Термостат
- Компьютер с англоязычной версией Microsoft Excel
- Мерные колбы объемом 100 мл (4 шт.)
- Мерный цилиндр объемом 100 мл
- Пипетки Мора объемом 1, 2, 5 и 10 мл
- Груша
- Шпатель

### Экспериментальная часть

#### А. Приготовление исходных растворов

Прочитайте экспериментальную часть до конца и вычислите концентрации исходных растворов перманганата калия, гидроксида натрия, перхлората натрия и норфлоксацина, которые позволят наиболее просто приготовить реакционные смеси для исследования. Приготовьте исходные растворы перманганата калия, гидроксида натрия и перхлората натрия в мерных колбах согласно стандартным процедурам. Норфлоксацин плохо растворяется в воде при значениях pH, близких к нейтральному, поэтому растворите его в небольшом количестве (примерно 6 мл) 0.3 М щелочи в мерной колбе, а затем добавьте воду до метки. Не забудьте учесть щелочь, которую содержит раствор норфлоксацина, при



приготовлении реакционных смесей. Заткните колбы с исходными растворами пробками и поместите их в термостат, предварительно установленный на температуру 25 °C.

**Замечание.** Норфлоксацин продают в чистом виде, его также можно найти в виде ингредиента лекарственных средств. В последнем случае необходимо убедиться, что другие ингредиенты не мешают окислению норфлоксацина перманганат-ионом.

## В. Общее описание задачи

Эксперимент состоит из трех частей, как видно из представленной ниже таблицы:

- Часть 1: Изменяется концентрация  $\text{KMnO}_4$ , концентрации всех остальных реагентов остаются постоянными (эксперименты 1–5);
- Часть 2: Изменяется концентрация норфлоксацина (NF), концентрации всех остальных реагентов остаются постоянными (эксперименты 6–10);
- Part 3: Изменяется концентрация  $\text{NaOH}$ , концентрации всех остальных реагентов остаются постоянными (эксперименты 11–16).

	$[\text{MnO}_4^-] \cdot 10^4 \text{ M}$	$[\text{NF}] \cdot 10^3 \text{ M}$	$[\text{OH}^-] \cdot 10^2 \text{ M}$	$[\text{ClO}_4^-] \cdot 10^2 \text{ M}$	$k_{\text{obs}}$
1	0.4	1.0	5.0	5.0	
2	0.8	1.0	5.0	5.0	
3	1.0	1.0	5.0	5.0	
4	2.0	1.0	5.0	5.0	
5	4.0	1.0	5.0	5.0	
6	1.0	0.8	5.0	5.0	
7	1.0	1.0	5.0	5.0	
8	1.0	4.0	5.0	5.0	
9	1.0	6.0	5.0	5.0	
10	1.0	8.0	5.0	5.0	
11	1.0	1.0	1.0	5.0	
12	1.0	1.0	2.0	5.0	
13	1.0	1.0	5.0	5.0	
14	1.0	1.0	6.0	5.0	
15	1.0	1.0	8.0	5.0	
16	1.0	1.0	10.0	5.0	

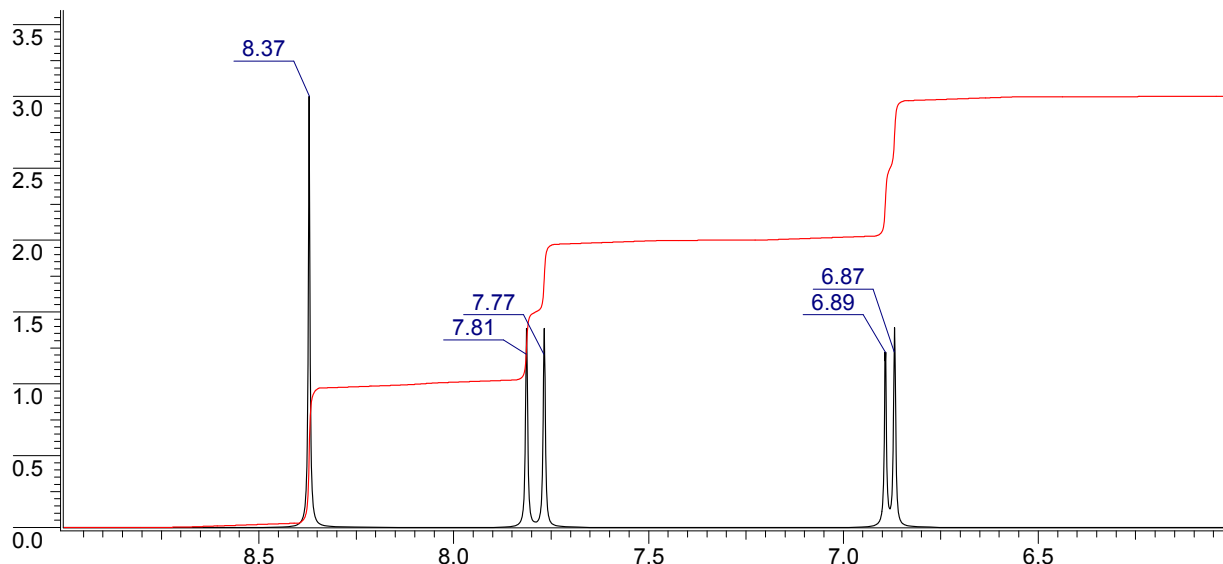
## С. Определение порядков реакции

- 1) Установите температуру термостатируемого держателя кюветы равной 25 °С.
  - 2) Поместите колбы с исходными растворами в термостат и выдержите там до тех пор, пока растворы не достигнут требуемой температуры. Периодически проверяйте температуру внутри колб с помощью термометра. Всегда тщательно промывайте термометр водой перед тем, как поместить его в другую колбу.
  - 3) В кювете для спектрофотометра приготовьте смесь, содержащую  $\text{KMnO}_4$ ,  $\text{NaOH}$  и  $\text{NaClO}_4$  в концентрациях, указанных в соответствующей строке таблицы. Добавьте раствор норфлоксацина в последнюю очередь (помните, что его добавление начинает реакцию) и поместите кювету в держатель.  
а
- Замечание.** Если термостатируемый держатель кюветы отсутствует, выполняйте задачу при комнатной температуре. Изменение температуры окажет незначительное влияние на результаты кинетических исследований.
- 4) Сразу же включите секундомер и начните фиксировать поглощение при длине волны 525 нм. Продолжайте измерения до тех пор, пока поглощение не станет постоянным ( $A_\infty$ ).
  - 5) Постройте график зависимости  $\ln(A_t - A_\infty)$  от времени ( $A_t$  – поглощение реакционной смеси в момент времени  $t$ ).
  - 6) Тщательно промойте кювету большим количеством воды, слейте остатки воды и протрите стенки чистой салфеткой.
  - 7) Используйте начальный прямолинейный участок кривой для расчета наблюдаемой константы скорости окисления норфлоксацина. Запишите значением в таблицу.
  - 8) Повторите операции 3-7 для всех экспериментов, указанных в таблице.

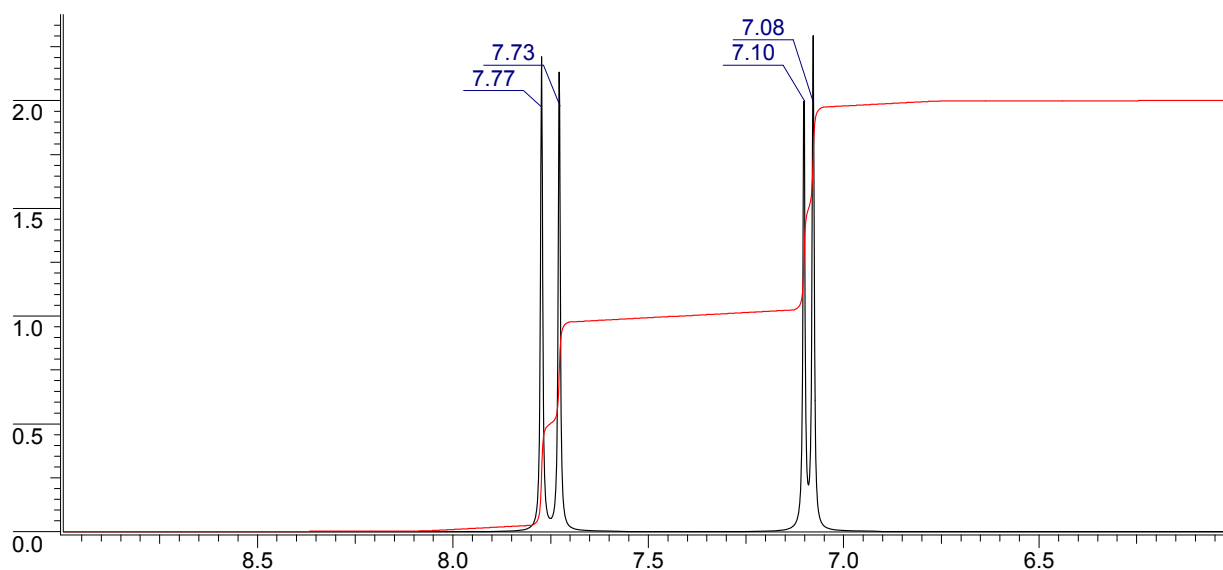
#### **D. Теоретические вопросы и анализ данных**

**1a.** Предложите возможную структуру продукта окисления **A** с использованием следующих данных:

- Масс-спектр продукта **A** имеет линии с  $m/z = 335$ ,  $321$  и  $64$ ;
- Спектры ЯМР норфлоксацина и продукта **A** имеют следующий вид:



Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР норфлоксацина (300 МГц, 5% NaOD/D<sub>2</sub>O, ароматическая область).



Спектр  $^1\text{H}$  ЯМР продукта **A** (300 МГц, 5% NaOD/D<sub>2</sub>O, ароматическая область).

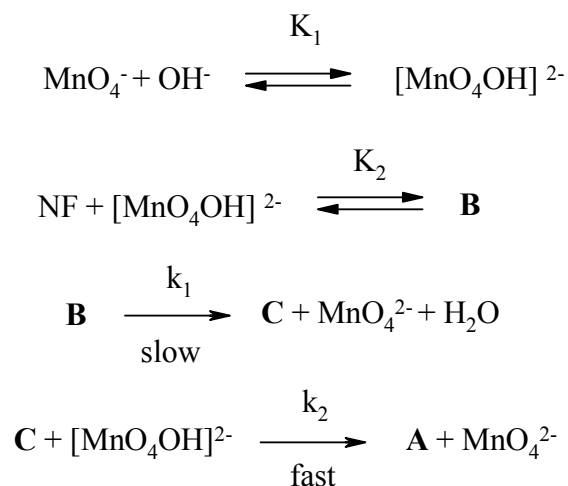
- 1b.** Объясните наблюдаемые сигналы в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР норфлоксацина в ароматической области.
- 2.** Укажите, в каких координатах необходимо строить график для определения порядков реакции по реагентам.
- 3.** По найденным значениям  $k_{\text{obs}}$  и составам смесей постройте необходимые графики и

определите порядки реакции по перманганат-иону, норфлоксацину и гидроксид-иону.

**Замечание.** Вам следует выполнять это задание с использованием англоязычной версии Microsoft Excel.

4. Запишите выражение для расчета скорости окисления норфлоксацина перманганат-ионом.

Механизм окисления норфлоксацина перманганатом в щелочной среде представлен ниже (**B** и **C** – интермедиаты).



5a. Предложите возможные структуры **B** и **C**. Учтите, что **C** представляет собой радикал.

5b. Предложите дифференциальное кинетическое уравнение для окисления норфлоксацина перманганат-ионом по предложенному выше механизму.

### Задача 34. Зависимость скорости реакции диспропорционирования от температуры

Автокаталитическая реакция – это химический процесс, в котором как минимум один из реагентов является также и продуктом. Уравнения скорости автокаталитических реакций принципиально являются нелинейными. Окисление щавелевой кислоты перманганат-ионом является одним из знаменитых примеров таких реакций. Если первоначально в системе отсутствуют ионы марганца(II), реакция протекает медленно. В какой-то момент скорость реакции резко увеличивается, поскольку продукт автокатализирует реакцию. Добавление нескольких кристаллов  $\text{MnSO}_4$  значительно ускоряет восстановление перманганат-иона,

имеющего розово-фиолетовую окраску. Одним из продуктов реакции является комплексный ион **A**, в присутствии которого раствор приобретает бледно-коричневую окраску. Для этого комплексного иона характерна крайне низкая устойчивость в водном растворе. Он практически мгновенно начинает разлагаться путем диспропорционирования с образованием бесцветных продуктов.

За ходом реакции диспропорционирования можно следить фотометрически. Наиболее оптимальным является использование излучения с длиной волны 405 нм, соответствующей максимальному поглощению триоксаломанганат-иона. Поскольку перманганат калия быстро и количественно расходуется в реакции, а все остальные участники реакции являются бесцветными, то, согласно закону Бугера-Ламберта-Бееера

$$A = \varepsilon cl$$

измеряемая величина поглощения  $A$  будет прямо пропорциональна концентрации  $c$  комплексного иона. Здесь  $\varepsilon$  – молярный коэффициент поглощения,  $l$  – длина оптического пути.

#### Используемые реактивы:

- Перманганат калия
- Сульфат марганца(II)
- Щавелевая кислота

#### Оборудование и посуда:

- Аналитические весы ( $\pm 0.0001$  г)
- Спектрофотометр, работающий в видимой области спектра, оснащенный термостатируемым держателем кюветы
- Кюветы для спектрофотометра
- Салфетки для протирания стенок ячеек
- Термостат
- Термометр
- Компьютер с установленным Microsoft Excel (англоязычная версия)
- Мерная колба объемом 100 мл с пробкой (4 шт.)
- Мерный цилиндр объемом 100 мл
- Пипетки Мора объемом 5 и 10 мл
- Груша
- Шпатель

#### Экспериментальная часть

##### **A. Приготовление исходных растворов**

Прочитайте экспериментальную часть до конца и вычислите концентрации исходных растворов перманганата калия, сульфата марганца(II) и щавелевой кислоты, которые позволят вам оптимальным образом приготовить реакционную смесь для анализа. Приготовьте исходные растворы перманганата калия, сульфата марганца(II) и щавелевой кислоты в мерных колбах согласно стандартным процедурам.

### **В. Общие сведения**

Реакции проводят при пяти различных температурах, оставляя постоянными исходные концентрации реагентов: 0.012 М сульфата марганца(II), 0.085 М щавелевой кислоты и 0.002 М перманганата калия). За ходом реакции диспропорционирования следят фотометрически, используя излучение с длиной волны 405 нм и определяя уменьшение концентрации комплексного иона. Первоначально реакцию проводят при какой-либо температуре в интервале 20–25 °С. В каждом последующем опыте температуру поднимают примерно на 10 °С. Тщательно фиксируйте реальные температуры проведения опытов. Эта информация будет необходима для получения надежных результатов при анализе экспериментальных данных.

### **С. Определение зависимости скорости реакции от температуры**

- 1) Приготовьте смесь, содержащую  $\text{MnSO}_4$  и щавелевую кислоту в требуемых концентрациях в мерной колбе.
- 2) Задайте требуемую температуру термостатируемого держателя кюветы и термостата. После установления температуры термостата поместите колбы с реакционной смесью и исходным раствором перманганата калия в термостат и выдержите там до тех пор, пока растворы не достигнут требуемой температуры. Периодически проверяйте температуру внутри колб с помощью термометра. Всегда тщательно промывайте термометр водой перед тем, как поместить его в другую колбу.
- 3) Когда температура установилась, добавьте необходимое количество исходного раствора перманганата калия и активно перемешайте в течение 2-3 с. Переместите смесь в кювету фотометра, поместите кювету в держатель спектрофотометра. Запись поглощения и отсчет времени начинайте сразу же.

Замечание. Использование термостатируемого держателя кюветы желательно, но не

обязательно, поскольку реакция заканчивается достаточно быстро. В результате этого изменение температуры окажет незначительное влияние на результаты кинетических измерений. (Прим. переводчика: ТОЛЬКО ТЕМПЕРАТУРА РАСТВОРА В КЮВЕТЕ БУДЕТ НЕ ТАКАЯ, КАК В ТЕРМОСТАТЕ !!!)

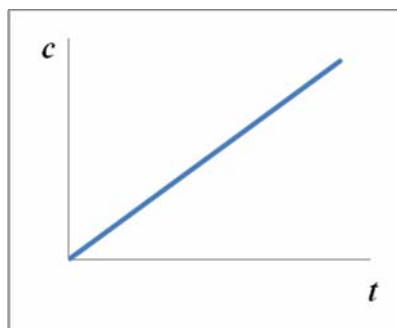
4) Продолжайте записывать изменения поглощения до тех пор, пока реакционная смесь не станет бесцветной.

5) Тщательно промойте кювету большим количеством воды, слейте остатки воды и протрите стенки чистой салфеткой.

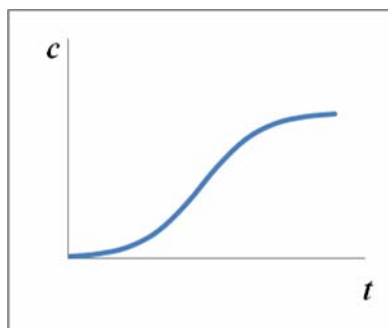
6) Повторите шаги 2-5 при оставшихся четырех температурах.

#### D. Анализ данных

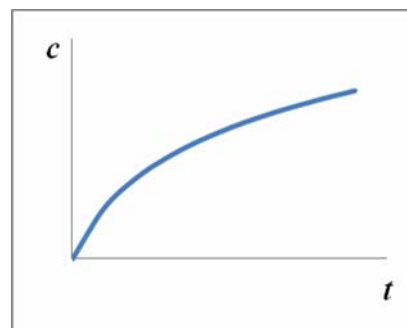
1. Выберите график, который соответствует автокаталитической реакции ( $c$  – концентрация продукта,  $t$  – время).



a



b



c

2. Предложите химическую формулу иона А, если известно, что он имеет заряд  $-3$  и содержит 17.22% марганца.

3. Запишите уравнение образования иона А.

4. Запишите уравнение реакции диспропорционирования иона А.

5. Графически определите общий порядок реакции путем проверки в координатах,

соответствующих реакции 1-го и 2-го порядков, и выбора лучшего из этих двух вариантов.

6. Для каждой исследованной температуры изобразите график в координатах, выбранных в п. 2, и из него найдите значение константы скорости. Подсказка: используйте начальный участок графика.

7. Вычислите энергию активации реакции диспропорционирования.

**Замечание.** Для выполнения пп. 5-7 рекомендуется использовать англоязычную версию Microsoft Excel.