

Реакция получения **E** из **D** (реакция Бейлиса-Хиллмана) была открыта в 1967 году японским химиком Морита, а в 1972 детально исследована американцами Бейлисом и Хиллманом. Предложите механизм протекания этой реакции и структуру интермедиата, образующегося при взаимодействии метилакрилата с DABCO.

Расшифруйте структуру **F**.

Предложите условия получения соединения **H** из уксусной кислоты, расшифруйте структуру **I**.

Расшифруйте структуры **J** и **H**.

Какое гетероциклическое соединение **K** получается при реакции **J** с метиламином?

Задача 2. «Катион- не близнец»

(20 баллов)

Доцент Сергей Михайлович очень обиделся на школьников, которые в прошлом году даже не пытались решить задачу «катион-близнец» и поэтому придумал еще одну задачу на определение неизвестного катиона:

Юный химик нашел на полке банку со стертой надписью «... хлорид». Массовая доля хлора в этом соединении составляет 28.1%. Вещество имело солеобразную природу, было гигроскопично и хорошо растворимо в воде, но нерастворимо в неполярных органических растворителях. Водный раствор соединения имел кислую реакцию. Температура плавления вещества составила 102 °C. При добавлении его к раствору дихромата калия раствор окрасился в зеленый цвет и появился запах горького миндаля вследствие образования соединения, в котором массовая доля элемента, открытого К. Шееле и независимо от него Дж. Пристли, составляет 15.1%. При восстановлении исходного хлорида алюмогидридом лития образуются две соли и несмешивающаяся с водой прозрачная жидкость с температурой замерзания -80 °C и температурой кипения 116 °C. Массовая доля углерода в этой жидкости составляет 91.3%. Определите строение соединения, если известно, что катион не содержит атомов металла. Запишите уравнения реакций. Какой процесс происходит при растворении вещества в воде? По какой причине стабилен данный катион? Приведите структурную формулу аниона, стабильного по той же самой причине, что и неизвестный катион?

Задача 3. «Цилиндр»

(20 баллов)

Герметичный цилиндр с внутренним радиусом 10 см и высотой 10 см разделен на две части тонкой перегородкой, плотно прилегающей к стенкам цилиндра и свободно перемещающейся внутри его. В одну часть цилиндра помещено 4,88 г неона, а во вторую 60 г твердого продукта взаимодействия избытка нашатыря и оловянного масла (массовая доля хлора в оловянном масле составляет 54.43 %). Предварительно воздух из обеих частей был тщательно откачен. Систему нагрели до 800 К. Определите расстояние от перегородки до оснований цилиндра и количество вещества твердого продукта, оставшееся в конденсированной фазе. Зависимость константы равновесия термического разложения упомянутого выше твердого вещества от температуры выражается уравнением:

$$\ln K = -(61066/T) + 83.32$$

Как изменится положение перегородки, если температуру понизить на 50 К? Ответ подтвердите расчетами.

Задача 4. «Квантовые точки»

(20 баллов)

Среди многочисленных типов наноматериалов одним из важнейших являются так называемые *квантовые точки* – фрагменты проводника или полупроводника с размером, близким к длине волны электрона. К таковым относятся, например, нанокристаллы селенида кадмия. Для их приготовления в инертной атмосфере к водному раствору хлорида кадмия добавляют водный раствор селениита натрия и раствор органического соединения (например, меркаптоэтанола) для предотвращения агрегации частиц.

Для полученных наночастиц положение максимума поглощения в электронных спектрах зависит от размера частиц. Увеличение диаметра частиц при увеличении температуры синтеза сопровождается следующим сдвигом полосы поглощения:

$t, ^\circ C$	10	22	30	40	50	60	70
$\lambda, \text{ нм}$	420	421	421	425	433	440	448
$d, \text{ нм}$	2.78	2.78	2.78	2.83	2.90	?	3.03

- 1) Напишите уравнение реакции, лежащей в основе синтеза селенида кадмия;
- 2) Для чего требуется проводить синтез в инертной атмосфере? По возможности проиллюстрируйте ответ уравнением реакции.
- 3) Оцените диаметр наночастиц при 60 °C;
- 4) Как известно, в растворе происходит мономолекулярная адсорбция молекул тиола на поверхности наночастиц. Во сколько раз изменится количество сорбированного тиола при изменении температуры синтеза с 22 °C до 70 °C?
- 5) Вместо меркаптоэтанола может быть использован и додецилтиол. В какой форме он будет присутствовать в растворе?

Задача 5.

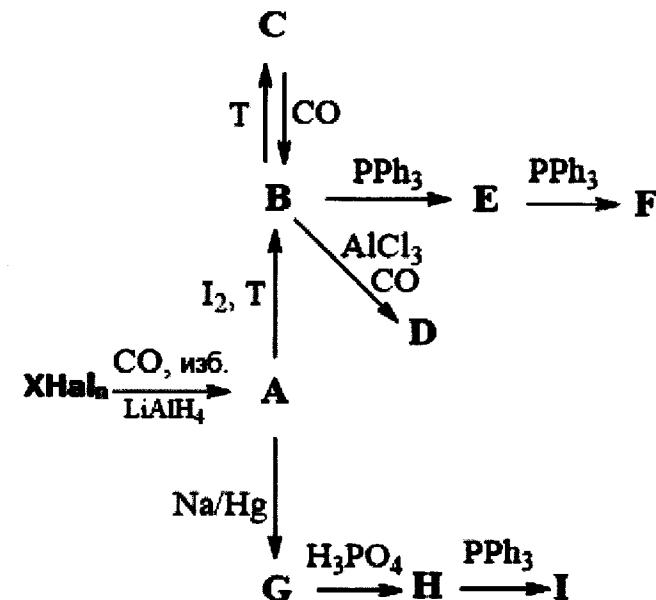
(20 баллов)

На схеме приведены некоторые реакции соединений металла **X** в низких степенях окисления. При взаимодействии галогенида **X** ($\omega(X) = 17,80\%$) с избытком монооксида углерода под давлением в присутствии LiAlH_4 образуется золотисто-желтое летучее соединение **A** (температура плавления 154 °C, $\omega(X) = 28,21\%$), плотность паров которого по воздуху равна 13.45.

Окисление **A** эквивалентным количеством молекулярного иода приводит к образованию соединения **B** ($\omega(X) = 17,08\%$), которое при небольшом нагревании переходит в **C** ($\omega(X) = 18,71\%$). С превращается в **B** при действии монооксида углерода под давлением. Соединение **B** также реагирует с кислотами и основаниями Льюиса. С трихлоридом алюминия в присутствии CO под давлением образуется соединение **D** ($\omega(X) = 11,38\%$), а при действии трифенилfosфина на **B** последовательно образуются соединения **E** и **F** ($\omega(X) = 7,46\%$).

Восстановление **A** амальгамой натрия приводит к образованию соединения **G** ($\omega(X) = 25,23\%$), которое при действии фосфорной кислоты может быть переведено в соединение **H**. **H** реагирует с трифенилфосфином с образованием **I** ($\omega(X) = 12,79\%$). Молекулярные массы катиона в соединении **D** и аниона в соединении **G** отличаются на 28 а.е.м.

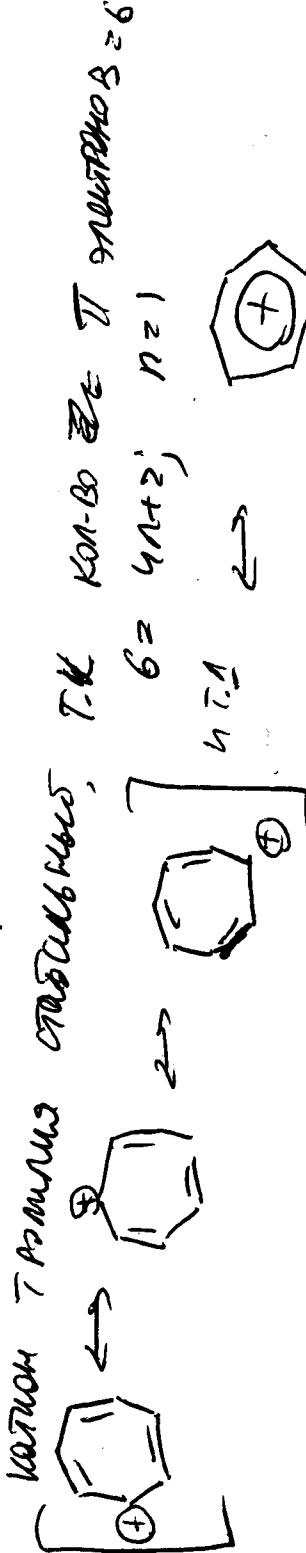
Идентифицируйте соединения **A–I**, если известно, что вещества **A**, **B**, **E** и **F** являются молекулярными комплексами. Напишите уравнения реакций. Чему равна степень окисления **X** в соединениях **A**, **B**, **G**? Какова структура соединения **A** и кратность связи **X–X** в этом соединении? Ответ аргументируйте. Нарисуйте структуры комплексов **B**, **E** и **F**. Впервые соединение, аналогичное **A**, было получено в 1890 г Людвигом Мондом из оксида другого металла. Приведите уравнение этой реакции.



Yukterek

Sarkas 2 (Naphthalene) 2 notes

Bromine reacts with aromatic molecules.

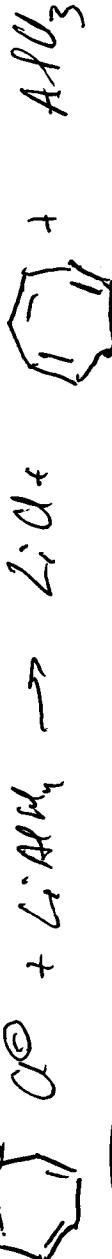


$n = 4n + 2 -$ no resonance structures for benzene
with odd n, resonance structures exist for even n.

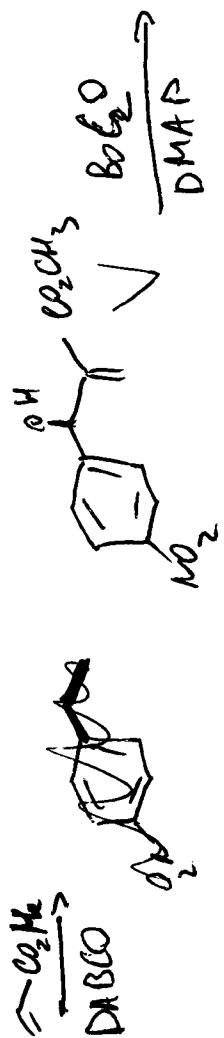
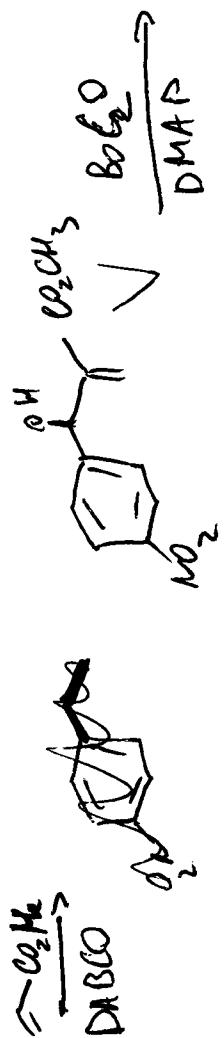
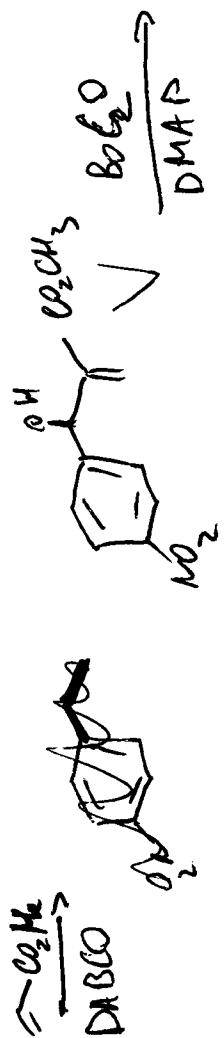
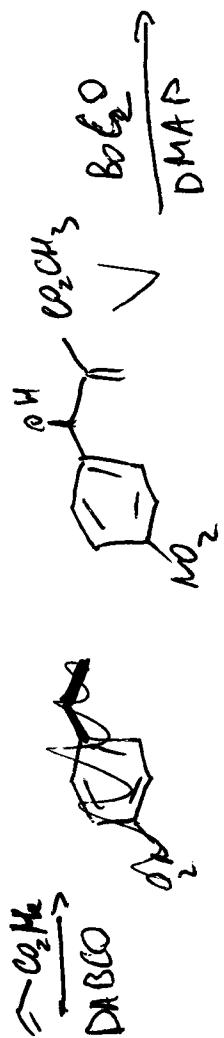
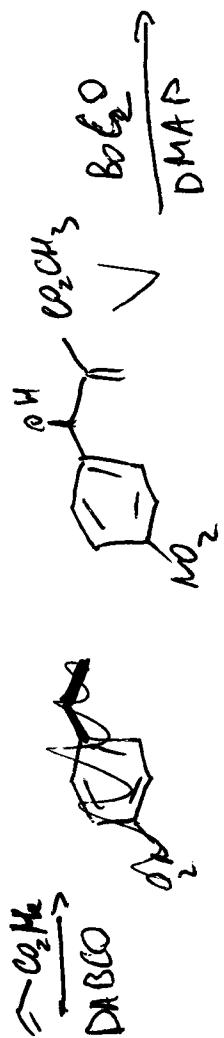
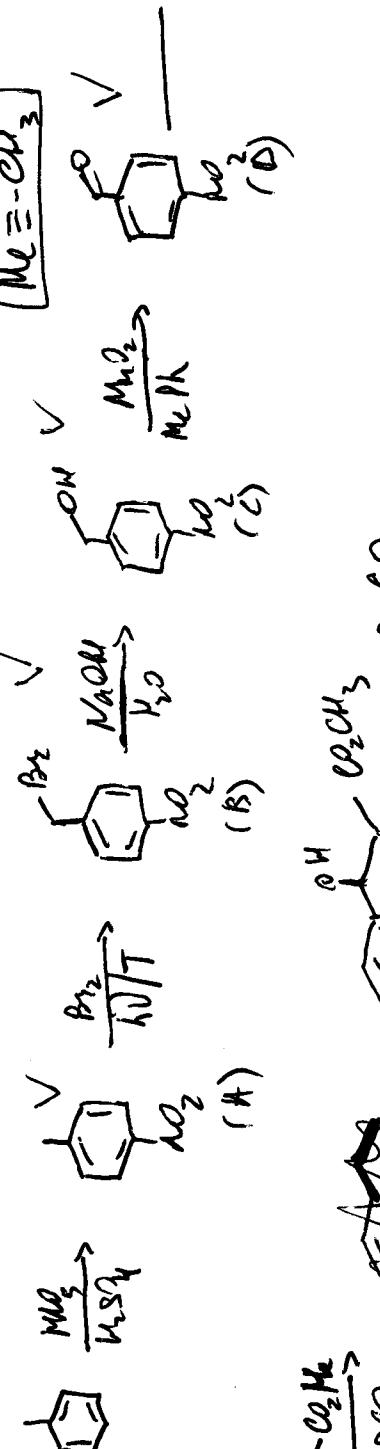
Annai:



Other ways



Zayaka!



Часть 2

Задача 2
Дан экспр.: $\mu_{\text{н}} \propto -k_B T$

$$\chi_{\text{сп}} = \frac{\mu_{\text{н}}(C)}{CST}$$

$$\mu_{\text{н}}(T) = \left(\frac{\mu_{\text{н}}(0)}{CST} \cdot 100 - \mu_{\text{н}}(0) \right) \cdot n$$

$$\mu_{\text{н}}(T) = 91 \cdot n$$

$$n_{\text{п}}(T) = 1 \rightarrow z_2 = n_{\text{п}}(T) = 100 \text{ нано нано нано}$$

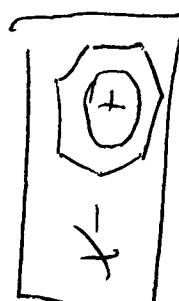
$$n_{\text{п}}(T) > 2 \Rightarrow z_2 = n_{\text{п}}(T) > 100 \text{ нано нано нано}$$

$$n_{\text{п}}(T) > 1 \Rightarrow z_2 = n_{\text{п}}(T) = 100 \text{ нано нано нано}$$

$$\mu_{\text{н}}(T) = \mu_{\text{н}}(0) + k_B T \ln \frac{n_{\text{п}}(T)}{n_{\text{п}}(0)}$$

$$\mu_{\text{н}}(T) = \mu_{\text{н}}(0) + k_B T \ln \frac{n_{\text{п}}(T)}{n_{\text{п}}(0)}$$

$$\mu_{\text{н}}(T) = \mu_{\text{н}}(0) + k_B T \ln \frac{n_{\text{п}}(T)}{n_{\text{п}}(0)}$$

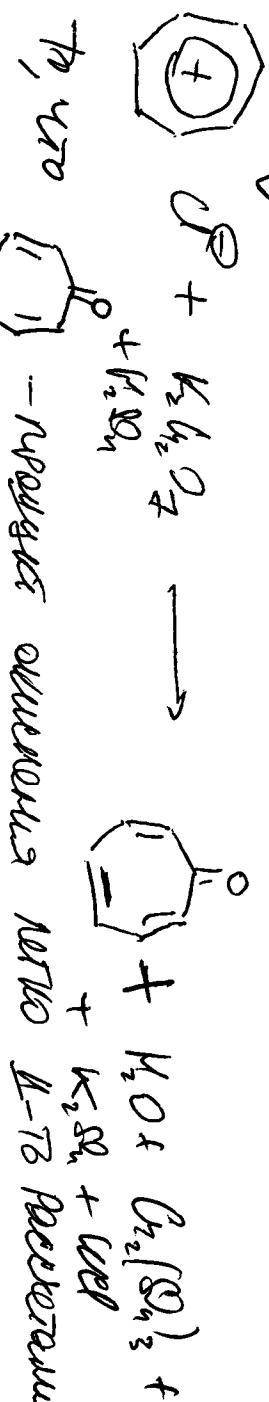


$$\text{Тогда } \mu_{\text{н}}(0) = 91,3 \text{ мкБорнольд}$$

$$\text{где } n_{\text{п}}(0) = 100$$

$$\text{иначе, } n_{\text{п}}(0) \text{ означает } 2, \text{ а значит } n_{\text{п}}(0) = 2.$$

$$\checkmark$$

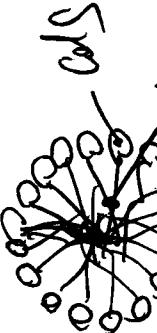


- несет одновременно и то и то назначение.



Solutions & Separation

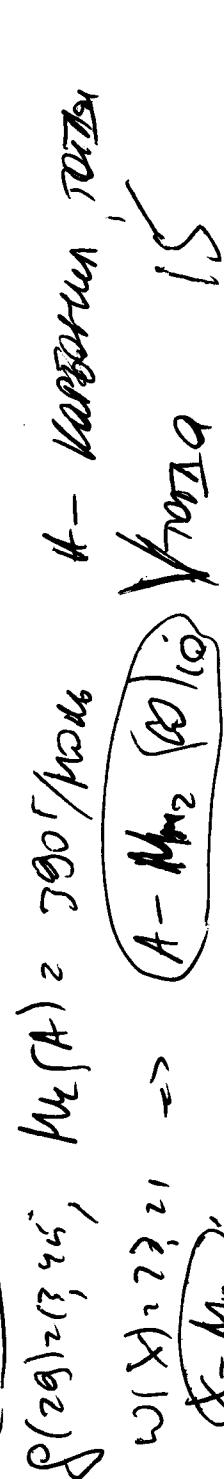
④ Separation of aqueous mixtures + basic
water-soluble salts by common
solvents: organic solvents, water,
+ base + the following
operations are:



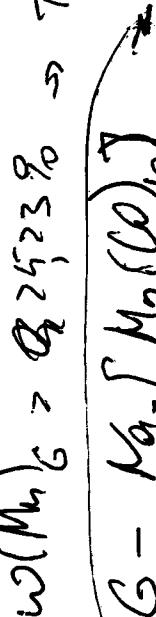
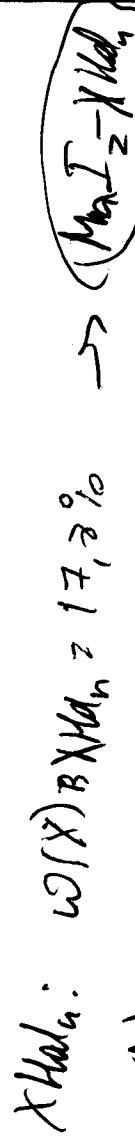
18

Solvent + basic solution + water, i.e. organic solvent, water,
+ base

(wrong)



(X-Na)

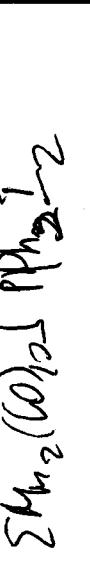
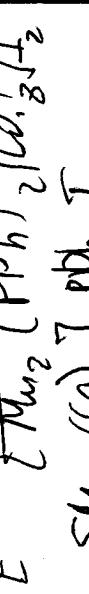
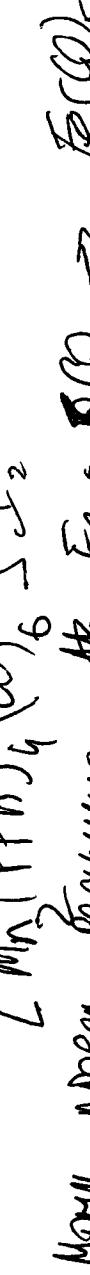
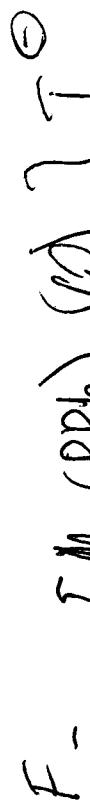


T.k. 6 hours \rightarrow H₂O



(right)

separation occurs, two yellow layers
(pph), tanaka



QUESTION



② Mette O_2 , vermindere CO_2 & vergrößere die
durchsetzende Cemente -



③ Berechnen d der CdSe Partikel
Aus den Beobachtungen der A - sind dann - kann man das

$$K_{\text{sp}} = ? \quad \text{Hyper K} = \frac{d}{a}, \quad \text{Hyper } K_{\text{sp}} = \frac{k_b}{n_1} \cdot d = k \frac{d^2}{K_{\text{sp}}}$$

$$d = \sqrt{\frac{k_b + k_3 + k_4 + k_5 + k_7}{7}} = \frac{151 + 156 + 151 + 150 + 149}{7} = 2,94$$

Noch c sein. t die K wiedergibt gleichzeitiges, normale

$$\text{Naturale} \quad \text{werte}, \quad \text{t} = \sqrt{65^\circ\text{C}} = 2,945 \quad \checkmark$$

4. f.u. die Differenz zwischen K_{sp} und K_{sp} (Hyper K) ist gleich der ΔH° des Prozesses, da (Hyper K ist ein Prozess, der nicht abläuft)

Wann CdSe & Na_2SeO_3 reagieren, T die Werte für ΔH° und ΔS° für CdSe und Na_2SeO_3 sind gleich, so dass ΔG° gleich Null ist.

Was spricht für passenden entnahmen, mit
V. - chemischen Daten CdSe, normale



$$V = V_1 \cdot \frac{4}{3}\pi R_1^3 \cdot n_1$$

$$V = V_2 \cdot \frac{4}{3}\pi R_2^3 \cdot n_2$$

$$\frac{n_2}{n_1} \cdot \sqrt[3]{\frac{R_1^3}{R_2^3}} = \sqrt[3]{\frac{9175}{9175}} = 9,97 \neq 1 \Rightarrow \text{passt nicht}$$

T. C. HgSe 70°C kann Seo weder geben als passt nicht

Wertesatz 1,029 ✓

$$y' \cdot y = \frac{3}{17} \quad \text{and} \quad \frac{y'}{y} = \frac{3}{17} \Rightarrow (\frac{3}{17})^2 = \frac{y'}{y} = \frac{9}{289}$$

$$\frac{3}{17} = \frac{1}{17} \cdot 3 \quad p = \frac{1}{17} \quad A = p^2$$

regarding 'CH₃COOH' reagent no precipitation will occur, since $\text{Ag}^{+} \cdot \text{Cl}^{-} = (\text{AgCl})$

$$y' \cdot y = 1' \cdot 2 + 2' \cdot 3 + 3' \cdot 1 = (1 \cdot 2 + 2 \cdot 3 + 3 \cdot 1)C =$$

$x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 + x_6 + x_7 + x_8 + x_9 + x_{10}$ is due to C from CH_3COOH

S1

$$x_2' = x$$

$$0 = 1'62 - (180, x) \cdot x$$

$$0 = 1'62 - x_180 + x$$

$$x_1 = 0$$

$$x = 180 - 1'62 \quad [\overline{x}]_1 [\overline{x}] = 180$$

join the equations a in a row - []

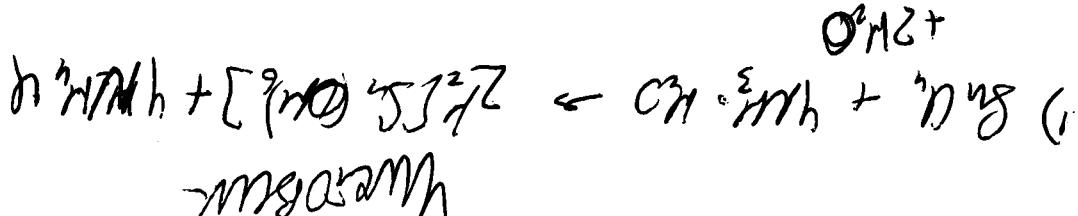
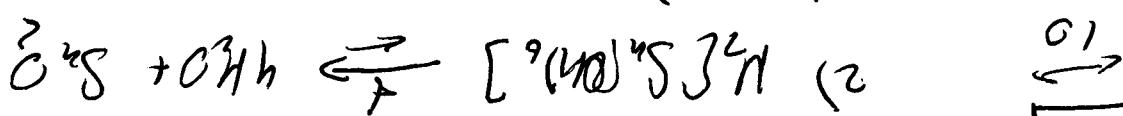
thus we have two x now, one

$$x_2' = \frac{180 - 1'62}{180} = ((180) \cdot 55) \cdot C \quad \frac{[180] \cdot [55] \cdot [C]}{[180] \cdot [55] \cdot [C]} = 180$$

$$180 = 180 = 180 \quad k = t \cdot y$$

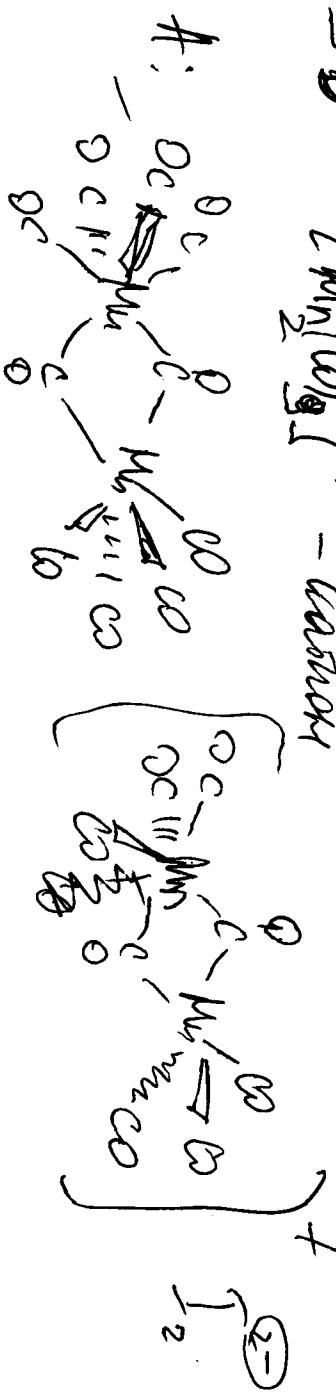
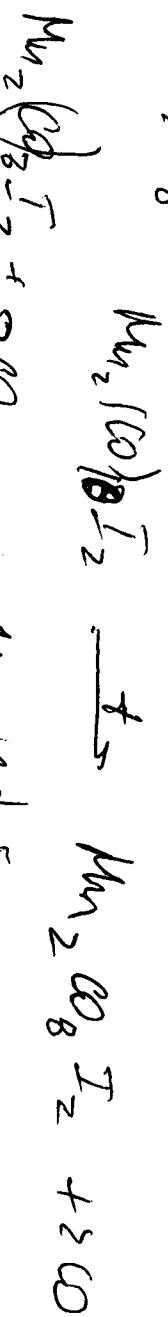
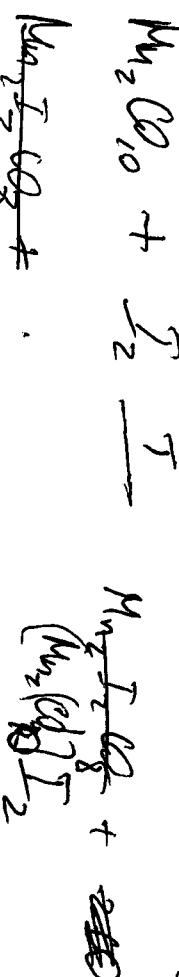
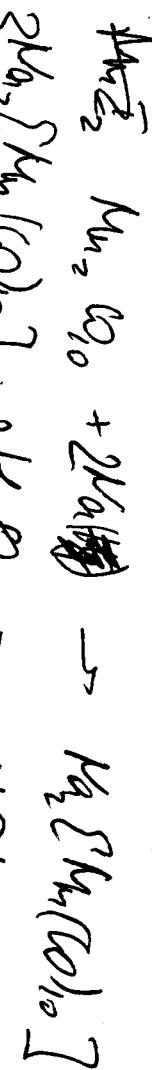
$$t \approx 55 \cdot 85'9 \cdot 180 = 23'88 + \left(\frac{008}{09019} \right) = k = 180$$

$$k = 180 \quad \text{and} \quad \frac{[180] \cdot [55] \cdot [C]}{[180] \cdot [55] \cdot [C]} = k$$



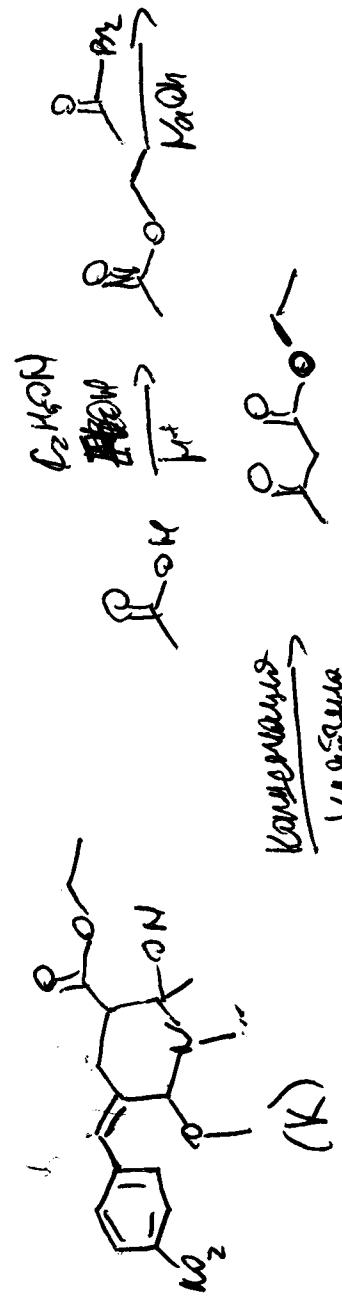
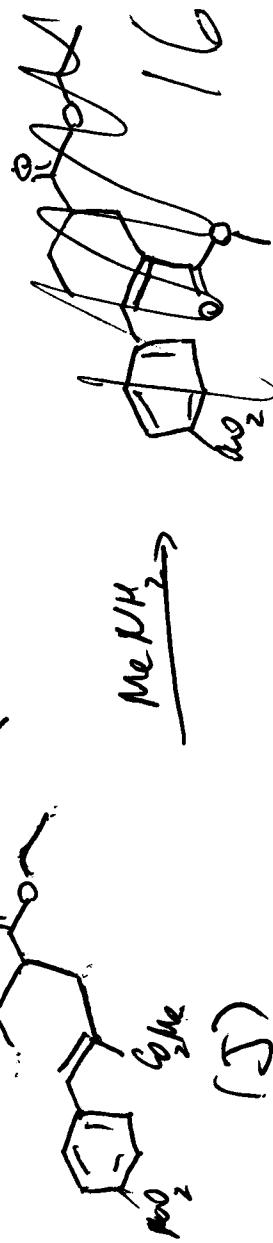
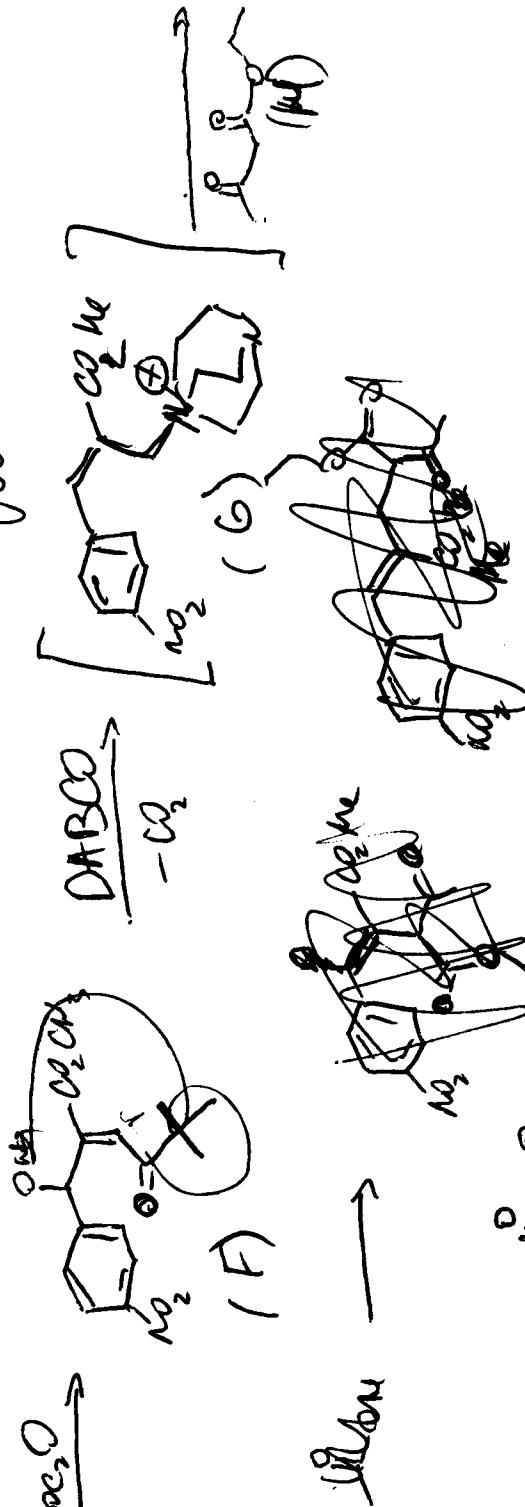
some

Chem. of. Ternary system Mn₂CO₃, TiO₂,
 K₂CO₃ c [Mn(CO)₆] structures in reworking
 measurements, i.e. synthesis is carrying $\frac{1}{2}[\text{S}_n(\text{an})]$
Barriers of reworking

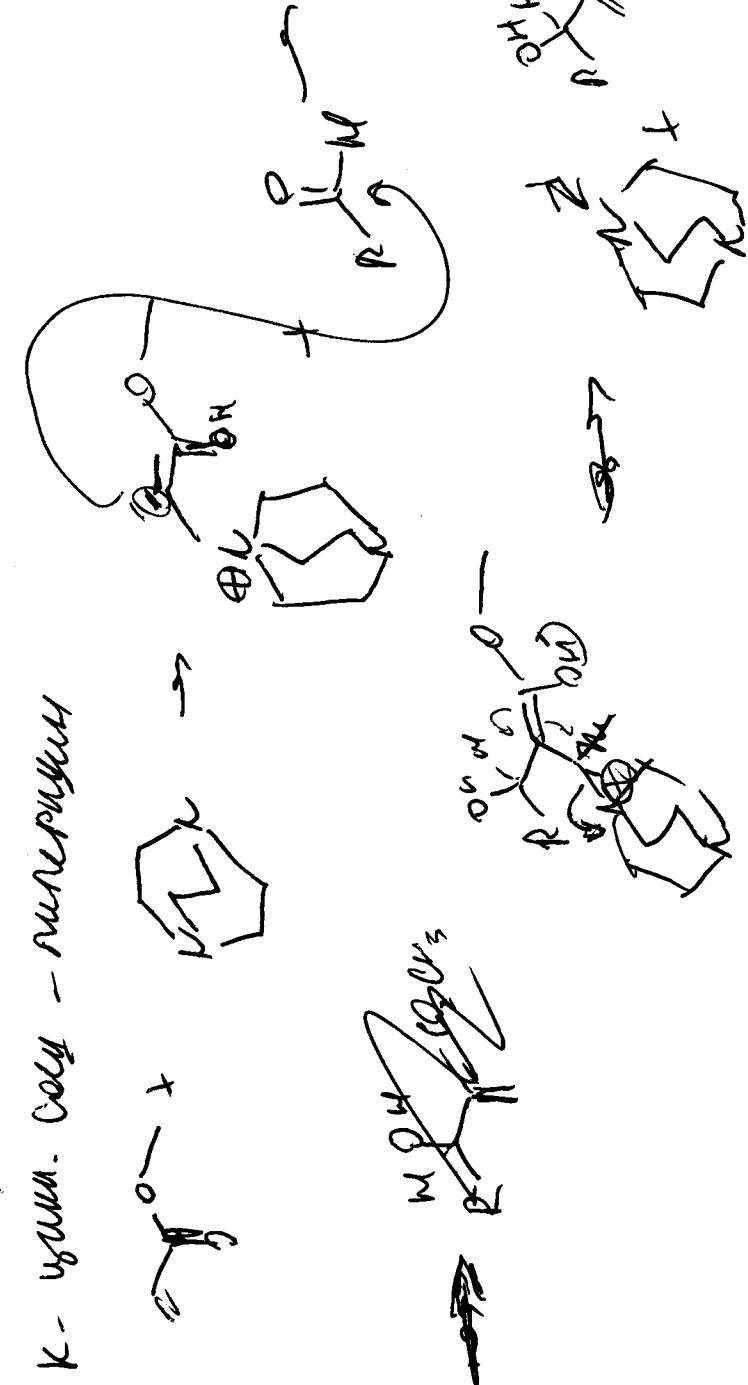


Benzene I - Naphthalene I monomer

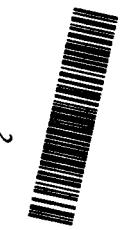
Unstable



K - unsta. C6H - naphthalene



Zonyana ξ (Αναγεννήσια)



2