

* лантаноиды													
Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
140,1	140,9	144,2	[145]	150,4	151,9	157,3	158,9	162,5	164,9	167,3	168,9	173,0	174,9
церий	празеодим	неодим	прометий	самарий	европий	гадолиний	тербий	диспрозий	гольмий	эрбий	тулий	иттербий	лютеций
** актиноиды													
Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lr 103
232,0	231,0	238,0	[237]	[244]	[243]	[247]	[247]	[251]	[252]	[257]	[258]	[259]	[262]
торий	протактиний	уран	нептуний	плутоний	амерций	кюри	берклий	калифорний	эйнштейний	фермий	менделевий	нобелий	лоуренсий

**активность металлов уменьшается**

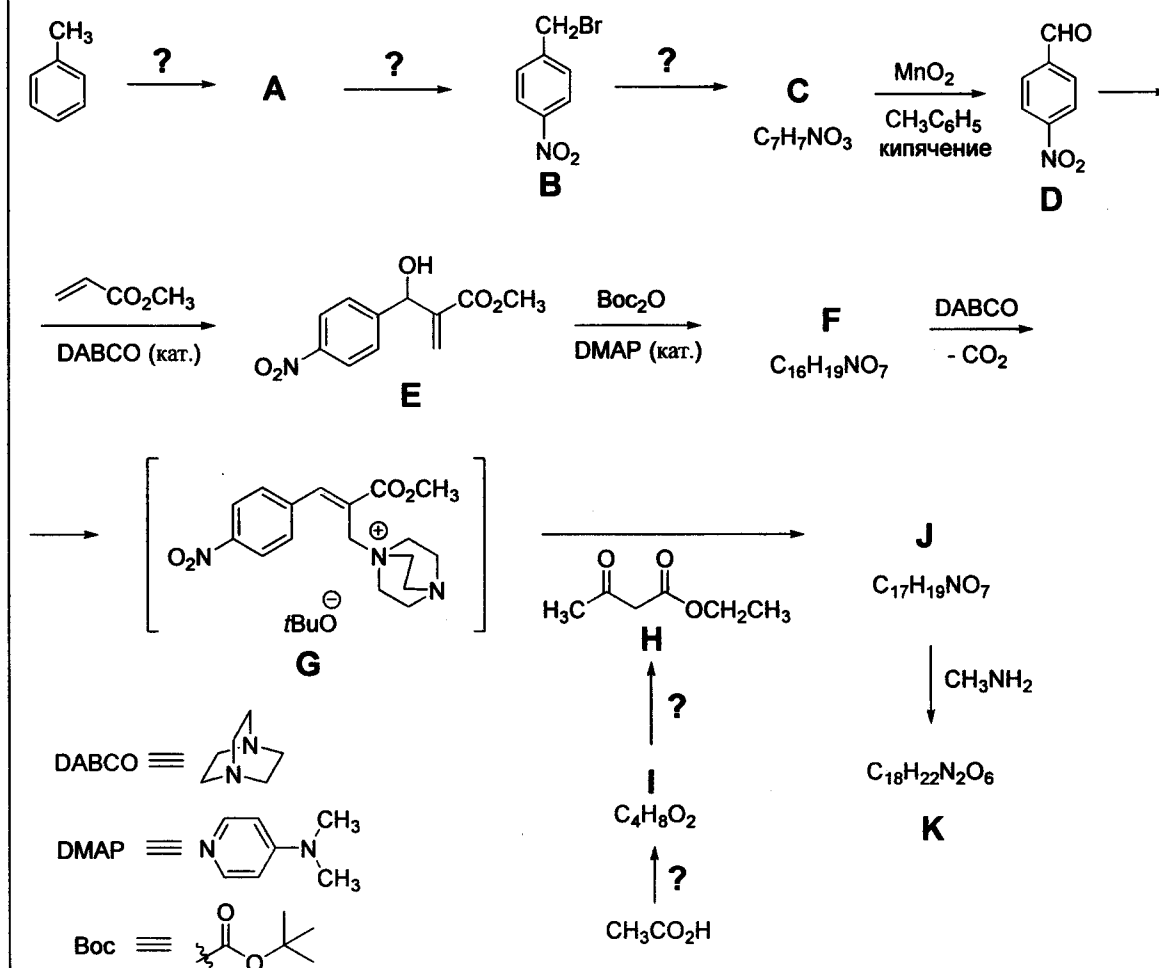
Р — растворимое (больше 10 г на 1000 г воды)      М — малорастворимое (от 10 г до 0,01 г на 1000 г воды)  
Н — нерастворимое (меньше 0,01 г на 1000 г воды)      — — вещество разлагается водой или не существует

1 3313

$$\Sigma = 50$$

\*\*\*\*\*

Осуществите цепочку превращений. Предложите двухстадийный способ получения соединения **В** из толуола. Расшифруйте структуру вещества **С** и условия его образования из **В**.



Реакция получения **Е** из **Д** (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 **Г**.

Предложите условия получения соединения **Н** из уксусной кислоты, расшифруйте структуру **И**.

Расшифруйте структуры **Ж** и **Н**.

Какое гетероциклическое соединение **К** получается при реакции **Ж** 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 °С. 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 °С и температурой кипения 116 °С. 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.

(20 баллов)

Для качественного анализа содержащей некоторое количество крезолы смеси сложных эфиров **Х** и **У**, образованных одним спиртом и двумя разными одноосновными карбоновыми кислотами, провели следующие эксперименты. Порцию такой смеси массой 36 г обработали 16% раствором гидроксида натрия, на количественное взаимодействие пошло 100 г раствора щелочи. Такую же порцию исходной смеси разделили на две равные части, первую обработали избытком бромной воды и получили 34,5 г осадка, а вторую обработали избытком реактива Толленса, выпавший осадок отфильтровали и высушили, его масса составила 20,35 г. Обработка этого осадка избытком соляной кислоты уменьшает его массу на 11,67%. Установите структуры эфиров **Х** и **У** и напишите уравнения описанных реакций.

### 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 селенита 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, °С	10	22	30	40	50	60	70
λ, нм	420	421	421	425	433	440	448
d, 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 °С;
- 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 °С до 70 °С?
- 5) Вместо меркаптоэтанола может быть использован и додецилтиол. В какой форме он будет присутствовать в растворе?

### Задача 5.

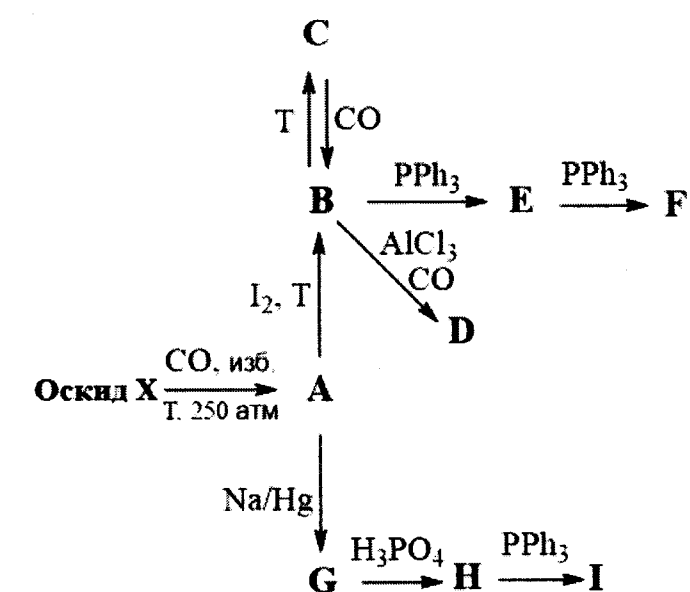
(20 баллов)

На схеме приведены некоторые реакции соединений металла **Х** в низких степенях окисления. При взаимодействии оксида **Х** ( $\omega(\text{X}) = 76,86\%$ ) с избытком монооксида углерода под давлением 250 атм образуется золотисто-желтое летучее соединение **А** (температура плавления 177 °С,  $\omega(\text{X}) = 57,06\%$ ), плотность паров которого по воздуху равна 12.5.

Окисление **А** эквивалентным количеством молекулярного иода приводит к образованию соединения **В** ( $\omega(\text{X}) = 41,06\%$ ), которое при небольшом нагревании переходит в **С** ( $\omega(\text{X}) = 43,76\%$ ). **С** превращается в **В** при действии монооксида углерода под давлением. Соединение **В** также реагирует с кислотами и основаниями Льюиса. С трихлоридом алюминия в присутствии СО под давлением образуется соединение **Д** ( $\omega(\text{X}) = 30,27\%$ ), а при действии трифенилфосфина на **В** последовательно образуются соединения **Е** и **Г** ( $\omega(\text{X}) = 20,2\%$ ).

Восстановление **А** амальгамой натрия приводит к соединению **Г** ( $\omega(\text{X}) = 53,3\%$ ), которое при действии фосфорной кислоты может быть переведено в соединение **Н**. **Н** реагирует с трифенилфосфином с образованием **И** ( $\omega(\text{X}) = 33,16\%$ ). Молекулярные массы катиона в соединении **Д** и аниона в соединении **Г** отличаются на 28 а.е.м.

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



## Условие

\* 5. Монегуэпий имеет монегуэпий и при р-м  
оxygen металл с CO - металл, значит H -  $\text{Me}(\text{CO})_x$

$$M(A) = 12,5 \cdot 2 \cdot \frac{1}{100} = 362,5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}, \text{ тогда можно Me, так}$$

$$\text{выразить } (\text{CO}), \omega(\text{CO}) = 100\% - 57,06\% = 42,94\%,$$

при данном молярной массы (CO) ~~и~~ и 0,4294 монегуэпий  
пробное число, значит в составе монегуэпийного  
монегуэпий не только молярные массы, но  
и массы - то есть, молярные массы молекул, но  
из них, тогда монегуэпий имеет M - металл,  
 $M(\text{Me}) = \frac{362,5 \cdot \frac{1}{100}}{0,5706} = 206,04 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$

монегуэпийного монегуэпий « 5 молярных CO не  
быдет; Но если  $M(\text{Me})$  молярная масса 2, с.с. при мо-  
нолите, что молярная масса молекул  $[\text{Me}_2(\text{CO})_x]$   
монегуэпий  $103,42 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \approx 103 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$ , что видно Rh -  
он имеет молярную массу - ~~и~~  $\text{CO}$  ~~и~~  
~~и~~; тогда формула:  $\text{Rh}_2\text{O}_2$ ; что есть  $\omega(\text{Rh}) = 36,36\%$

X - Rh;

$$A - [\text{Rh}_2(\text{CO})_6] \quad \omega(\text{Rh}) = 0$$



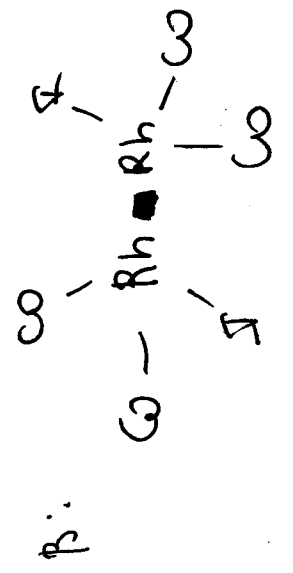
$$B - [\text{Rh}_2\text{I}_2(\text{CO})_4] \quad \omega(\text{Rh}) = 2 \quad \omega(\text{Rh}) = 41,06\%$$

$$* [\text{Rh}_2\text{I}_2(\text{CO})_4] \xrightarrow{\text{ок}} \text{RhI}_2 + [\text{Rh}(\text{CO})_2] \quad \omega(\text{Rh}) =$$

$$= 43,76\%$$

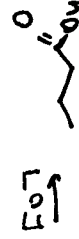
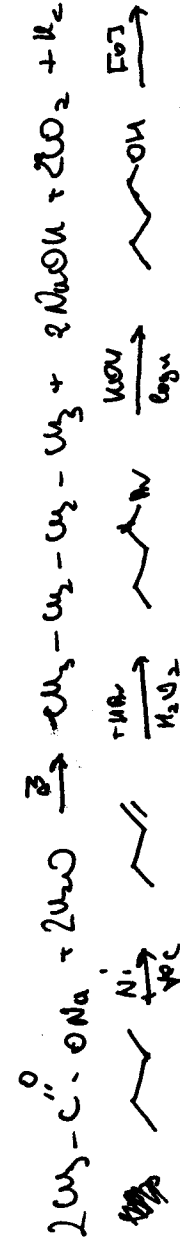
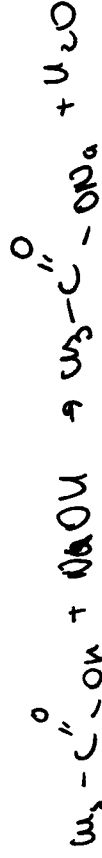
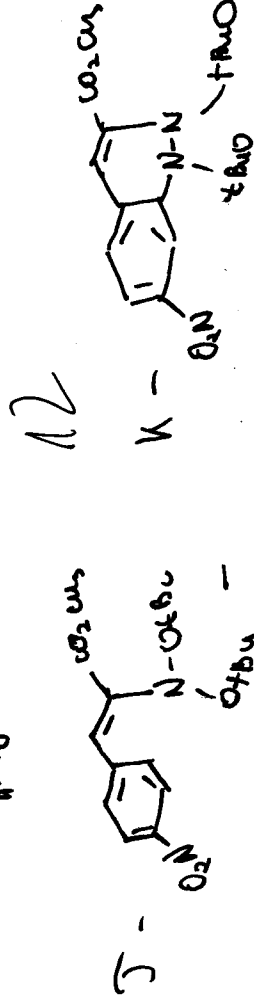
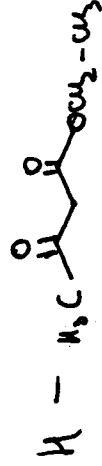
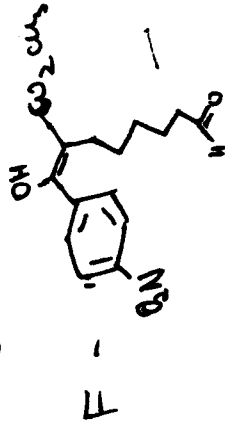
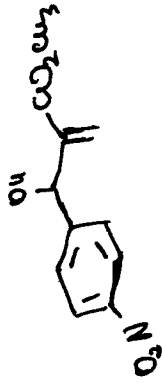
~~и~~  
~~и~~

B A ~~Hydrogen~~ bezu  $\text{seer g Rh}$ , T.u. wavyen us  $\text{RhO}_3$   
 Gynapne



Coeyneue unanorune  $\{\text{Rh}_2(\text{CO})_4\} - [\text{Fe}(\text{CO})_5]$   
 $\text{Fe} + \text{NO} \xrightarrow{\text{CO}} [\text{Fe}(\text{CO})_5]$

Исходные

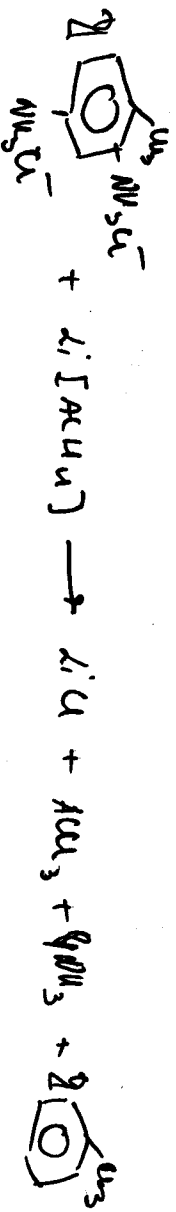
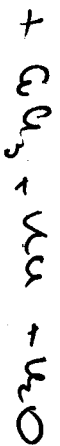
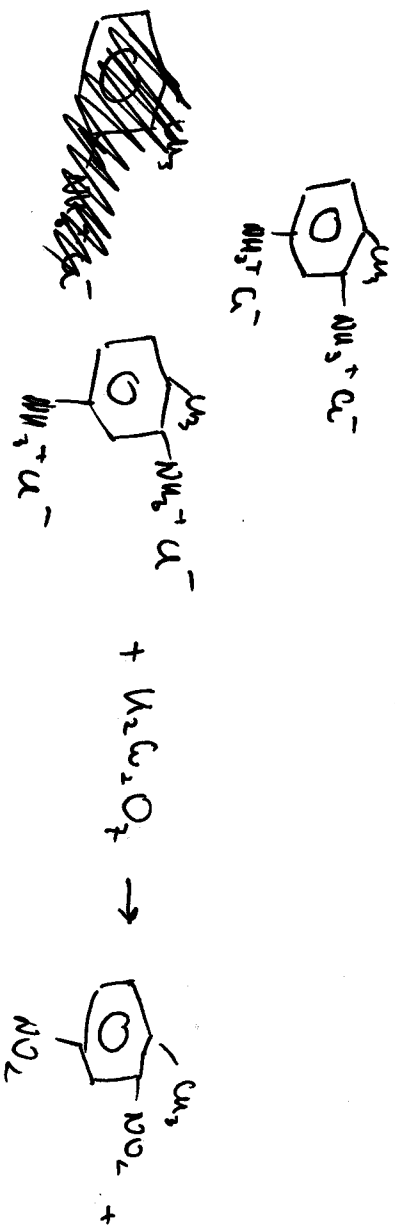


2. Карбон имеет ароматическую структуру, что подтверждает бензольное кольцо при восстановлении, которое, как известно, стабильно -  $\omega(C) = \frac{2n_{\text{аром}}}{92 \frac{F_{\text{аром}}}{F_{\text{неаром}}}} = 0.913$ , что соответствует бензолу.

Для всех типов восстановителей: хлорид натрия и анионный, а также преобразование в электролит.

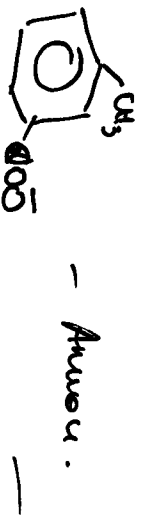
Т.е. при окислении гидроксидом бензола, с образованием бензола, значит при окислении бензола ароматическое кольцо, что подтверждает  $\omega(N) = 0.151$ , тогда молярная масса нитробензола равна:  $92.1 \frac{F_{\text{неаром}}}{F_{\text{аром}}}$ , что невозможно, значит в нитробензоле 2 нитрогруппы, тогда молярная масса:  $184.2$ , что равно толщине с бензольным

Задать векторы волн - гашения 0-й и -го порядка

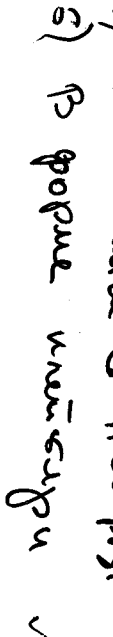
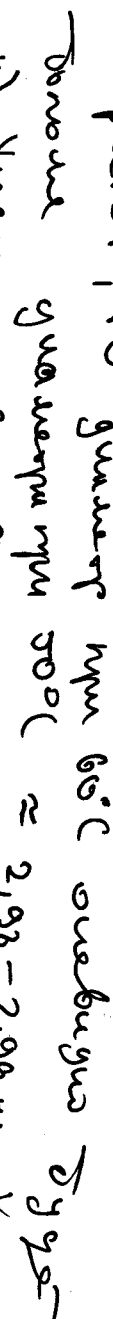
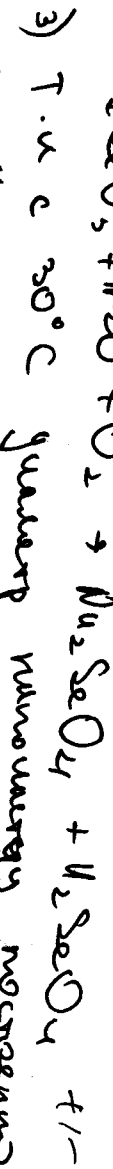
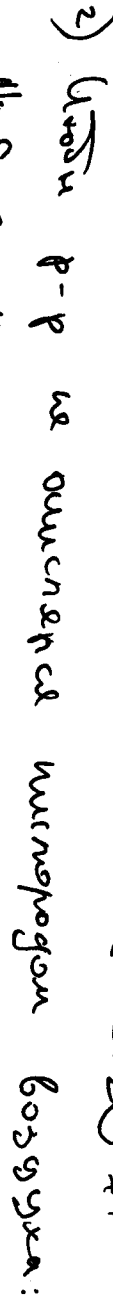
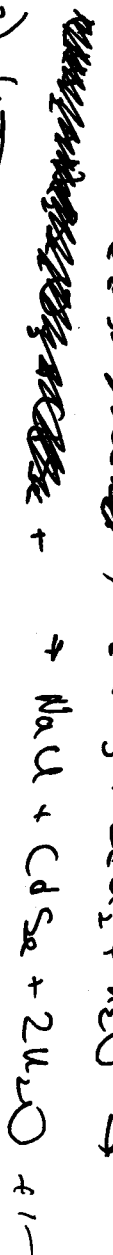
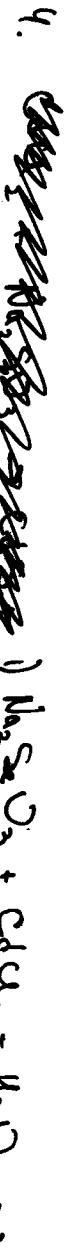


Нам предстоит 6-6а посмотреть аналитика.

Менее стабильно, т.к. гидролиз и спонтанное окисление, но гомологизация это важно и интересно.



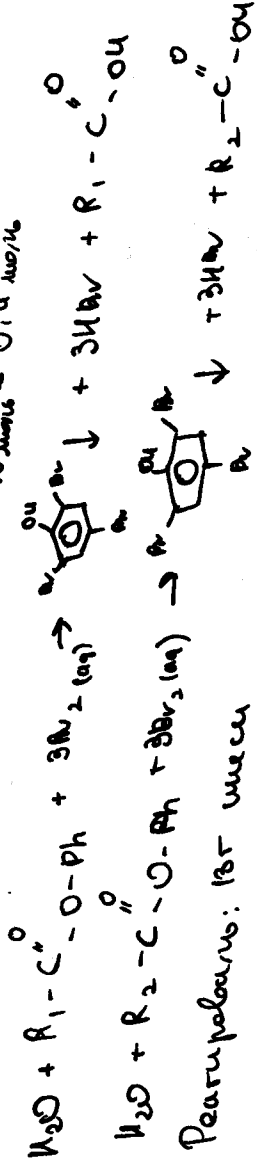
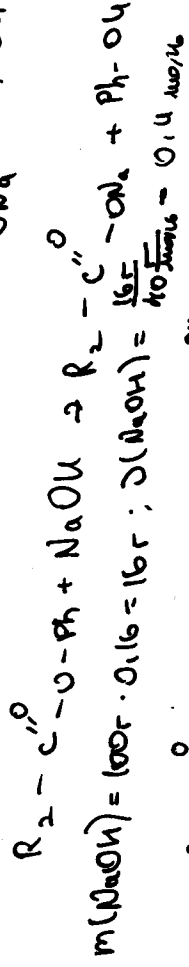
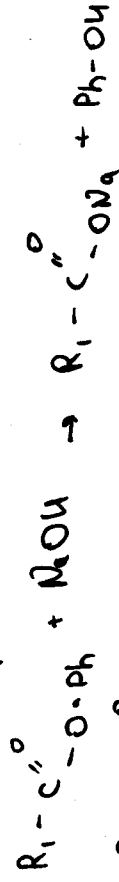
5



18

3: очевидно, что если происходит ионизированный анион смеси на крезол, то в составе эфира должен быть ароматический спирт, либо ароматическая кислота.

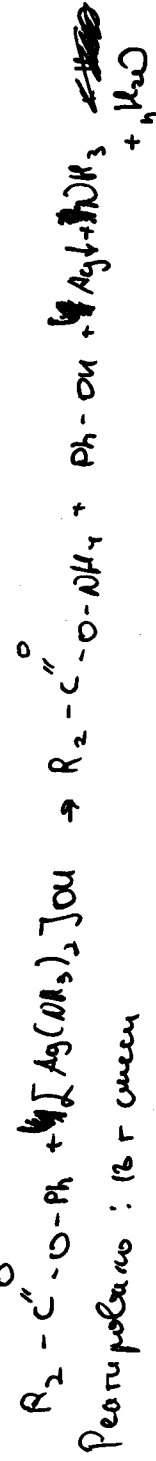
Т.к. по условию сказано, что эфиры образуются двумя разными одноосновными карбоновыми кислотами, можно предположить, что ароматический - спирт, тем более один из эфиров взаимодействует с  $[Ag(NH_3)_2]OH$ , что указывает на то, что это эфир муравьиной кислоты. Т.к. при р-ии с  $Br_2$  в водных растворах выделяется сложение эфиры образованы из фенола, или его производных. Предположим р-ии с фенолом:



Реактивы: 16г смеси

$$m(\text{бензол}) = 34.5g$$

$$n(\text{основа}) = \frac{34.5g}{530.7 \frac{g}{mole}} = 0.1 \text{ моль}$$



$$m(Ag) = 20.35g$$

$$n(\text{основа}) = \frac{20.35g}{107.9 \frac{g}{mole}} = 0.1886 \text{ моль}$$

$$\frac{n(Ag)}{4} = n(R_2-C(=O)-O-Ph); \quad n(R_2-C(=O)-O-Ph) = 0.04715 \text{ моль};$$

$$\text{значит } n(R_1-C(=O)-O-Ph) = 0.05285 \text{ моль}$$

Такое малое количество в н, предполагает, что кислот р-ицирование не сильно, значит Бромная кислота в составе сложного эфира - уксусная

2



2



2



2



2

