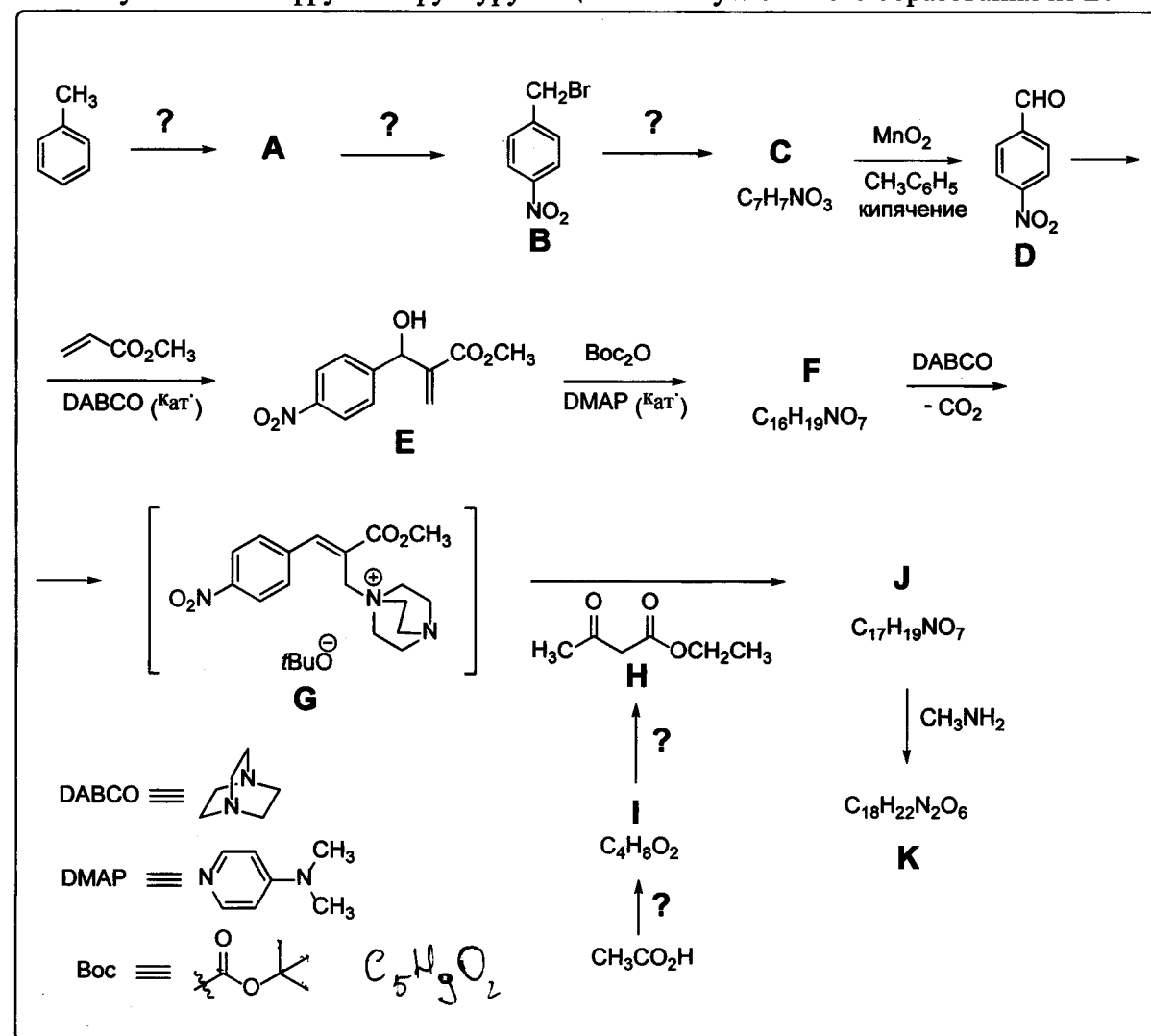


Р — растворимое (больше 10 г на 1000 г воды) М — малорастворимое (от 10 г до 0,01 г на 1000 г воды)
Н — нерастворимое (меньше 0,01 г на 1000 г воды) — — вещество разлагается водой или не существует



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 °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. «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 откачан. 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 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, °C	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.

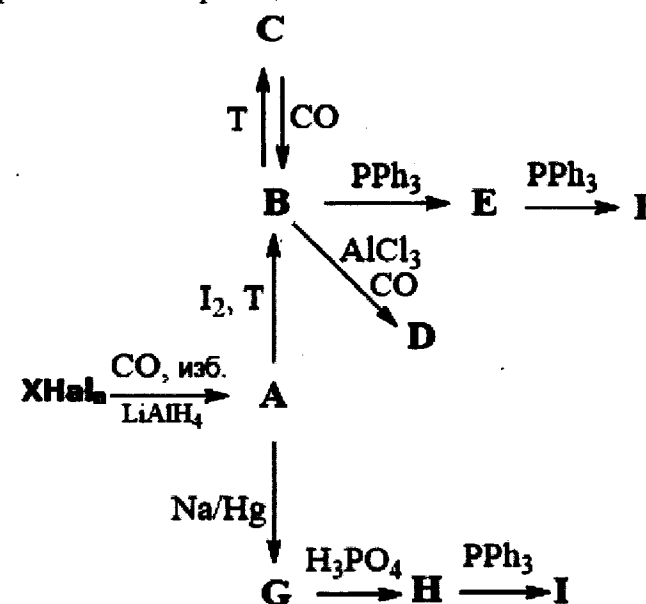
(20 баллов)

На схеме приведены некоторые реакции соединений металла **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 °С, $\omega(X) = 28,21\%$), 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** ($\omega(X) = 18,71\%$). **C** превращается в **B** при действии монооксида углерода под давлением. Соединение **B** также реагирует с кислотами и основаниями Льюиса. С трихлоридом алюминия в присутствии СО под давлением образуется соединение **D** ($\omega(X) = 11,38\%$), а при действии трифенилфосфина на **B** последовательно образуются соединения **E** и **F** ($\omega(X) = 7,46\%$).

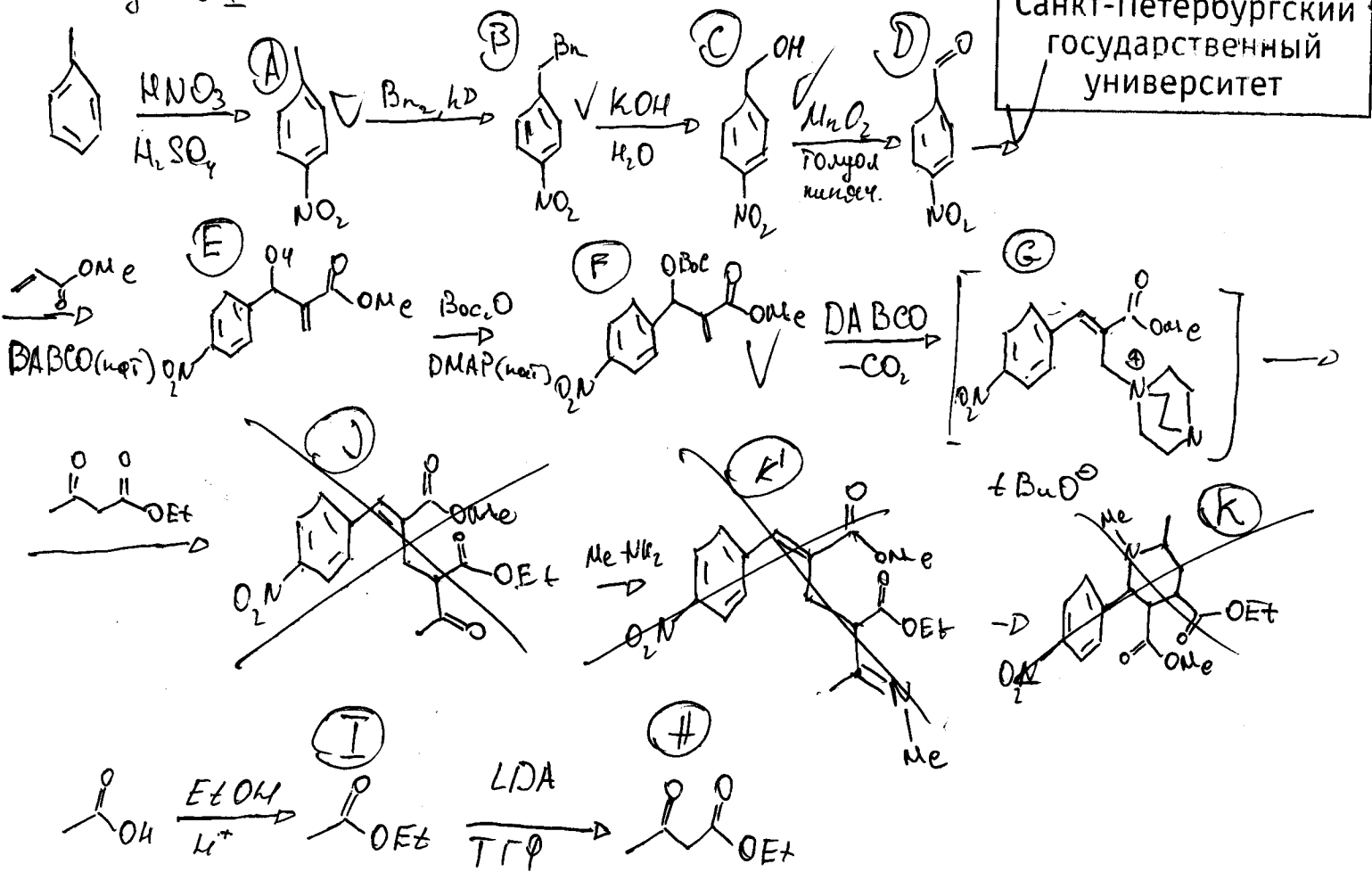
Восстановление **A** амальгамой натрия приводит к образованию соединения **G** ($\omega(X) = 25,23\%$), которое при действии фосфорной кислоты может быть переведено в соединение **H**. **H** реагирует с трифенилфосфином с образованием **I** ($\omega(X) = 12,79\%$). Молекулярные массы катиона в соединении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



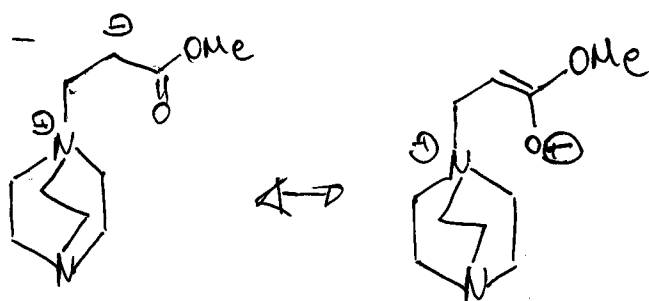
Задача 1

Санкт-Петербургский
государственный
университет

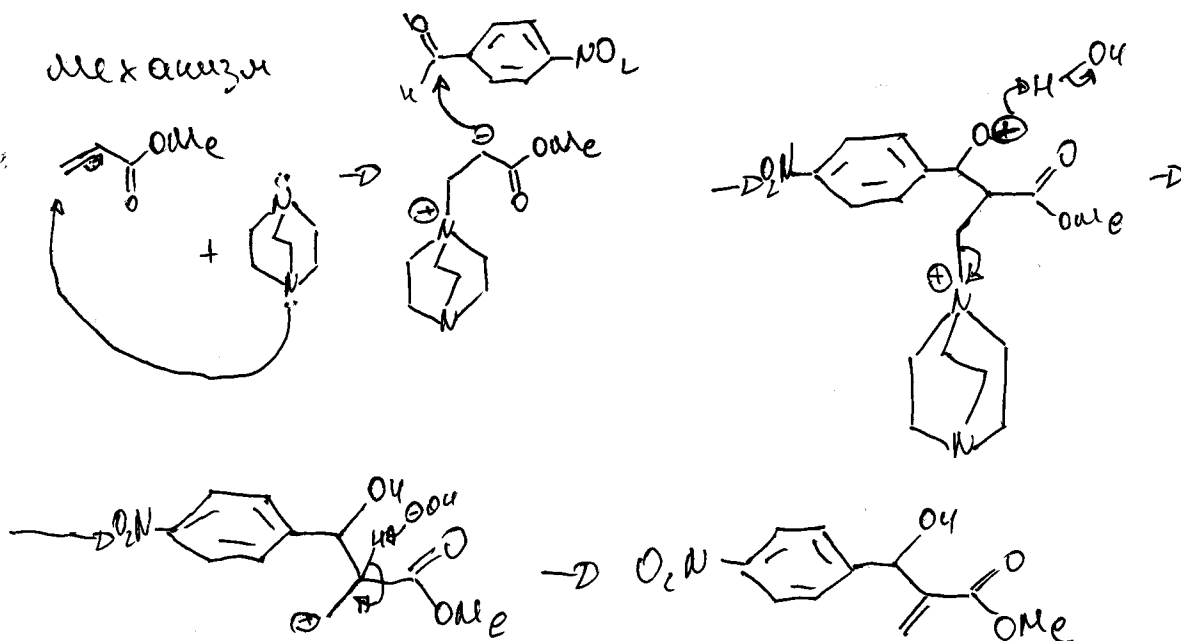


(вместо LDA можно исп. любое сильное ненуклеофил. основание.)

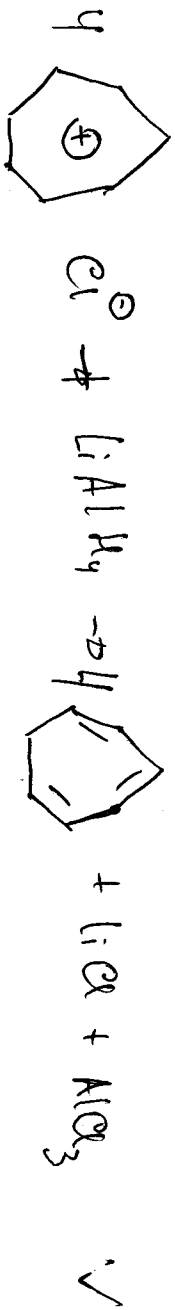
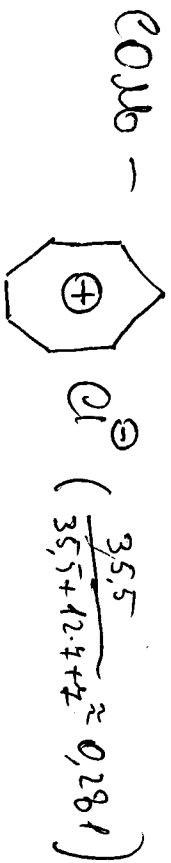
Интермеднат -



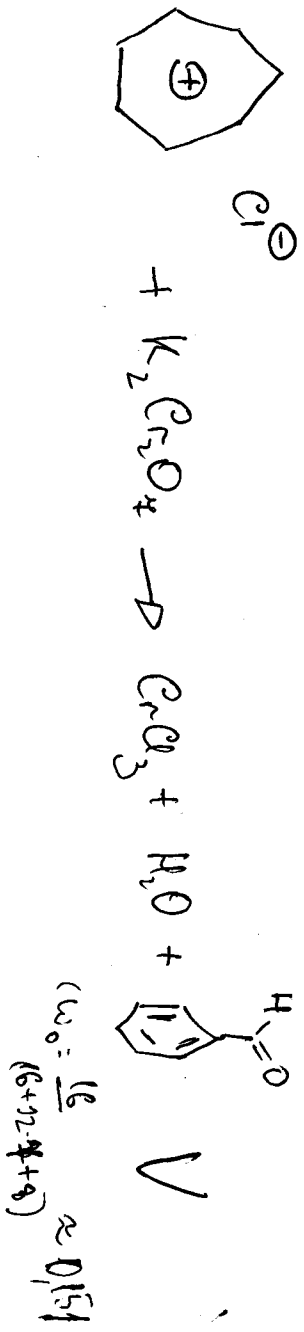
Механизм



№ 2



$$w_e = \frac{12 \cdot 4 \cdot 100\%}{12 \cdot 4 + 9} \approx 81,3\%$$



При разложении 8-6а имеют место следующие и обратные реакции и вообще реакция взаимного обмена

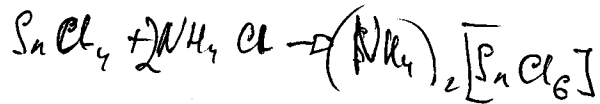
Данный обмен возможен, т.к. образуется ароматический (6π электронов) и одна новая двойная связь образуется замкнуто и энергия с 4n+2 электронов (n=1.)

Структурная формула:



и 3

Судя по $\omega_{\text{с}}$, оловянное масло - это SnCl_4



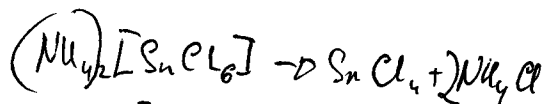
$$\nu_{\text{Ne}} = \frac{4,882}{20,179 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} \approx 0,2418 \text{ моль}$$

$$V_0 = \pi R^2 \cdot h = 3,1416 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \approx 3,1416 \text{ л}$$

Пусть ~~некоторый~~ Ne занимает объем V . Тогда

$$pV = \nu_{\text{Ne}} RT$$

$$p(V_0 - \nu_{\text{NH}_4\text{Cl}} RT) \Rightarrow \frac{V}{V_0 - V} = \frac{\nu_{\text{Ne}}}{\nu_{\text{NH}_4\text{Cl}}} \Rightarrow \frac{\nu_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V_0 - V} = \frac{\nu_{\text{Ne}}}{V}$$



$$K = C_{\text{NH}_4\text{Cl}}^2; C_{\text{NH}_4\text{Cl}} = \frac{\nu_{\text{NH}_4\text{Cl}}}{V_0 - V} = \frac{p}{RT}$$

$$\ln K = -\left(\frac{61066}{T}\right) + 83,32$$

$$2 \ln \frac{p}{RT} = \frac{-61066}{T} + 83,32$$

16

$$2 \ln p - 2 \ln R - 2 \ln T = \frac{-61066}{T} + 83,32 \Rightarrow \ln p = \frac{-61066}{273 + 300} + 83,32 + \ln 8,314 + \ln 10^{10} \approx 35,2$$

$$p \approx 1,83 \cdot 10^{15} \text{ Па} \Rightarrow p \approx 3,61 \cdot 10^9 \text{ Па}$$

$$\Rightarrow V = \frac{0,2418 \cdot 8,314 \cdot 10^4}{3,61 \cdot 10^9} = 5,875 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3 \Rightarrow V_0 - V = 3,141 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \Rightarrow \nu_{\text{NH}_4\text{Cl}} \approx 12,4 \text{ моль} \Rightarrow$$

$(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ разложился полностью $\Rightarrow \nu_{(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6} \approx 0,163 \Rightarrow \nu_{\text{NH}_4\text{Cl}} \approx 0,3266 \text{ моль} \Rightarrow$

$$\Rightarrow \frac{V}{V_0 - V} = \frac{0,2418}{0,3266} = 0,7404 \Rightarrow V = 0,7404 V_0 = 0,7404 V \Rightarrow V_0 = \frac{1,4404 V}{0,2404} \Rightarrow V = \frac{V_0 \cdot 0,2404}{1,4404} = 1,805 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$$

\Rightarrow поршень на $0,872018 \text{ см}$ урален от края с Ne и остаток воздуха - 0 моль

$$\ln p = \frac{-61066}{2(273 + 300)} + \frac{83,32}{2} + \ln 8,314 + 2 \ln 10^{10} \approx 20,86 \Rightarrow p \approx 1,15 \cdot 10^9 \text{ Па}$$

то больше масс. ~~химическое~~ равновесие \Rightarrow не измещается положением.

$$M(A) = D_{(CO_2)_A} \cdot M_{(CO_2)} \approx 390 \frac{г}{моль}$$

$$В нем \omega_x = 28,21\% \Rightarrow M_x = \frac{M_A \cdot \omega_x}{100}, \text{ либо } \frac{M_A \cdot \omega_x}{100 \cdot 2}$$

Санкт-Петербургский
государственный
университет

110, либо 55 г/моль, Разумным ответом будет Mn ($M_{Mn} = 55 \frac{г}{моль}$), тогда

A - $Mn_2(CO)_{10}$ (из масс.) Тогда по X_{Mn} подходит только MnI_2

B - $Mn(CO)_5I$ ($\omega_x = \frac{55}{55+28 \cdot 5+127} \approx 0,1408$) (правило ве вытесн. (6+10+2))

C - $[Mn_2(CO)_8]I_2$ ($\omega_x = \frac{55 \cdot 2}{55 \cdot 2+28 \cdot 8+127 \cdot 2} \approx 0,1341$) (правило ве вытесн.: 6+8+2+2 (двойная связь $Mn=Mn$))

D - $[Mn(CO)_6][AlCl_3I]$ ($\omega_x = \frac{55}{55+28 \cdot 6+127+135,45+127} \approx 0,1138$) (правило ве: 6+2+6)

E - $[Mn(CO)_4PPh]I$ ✓

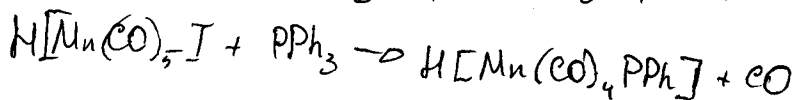
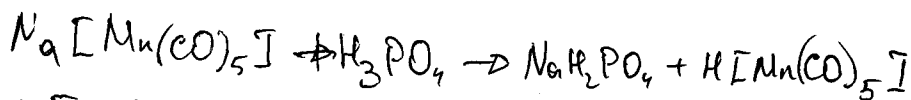
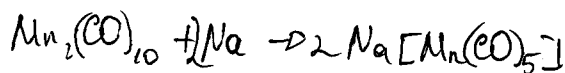
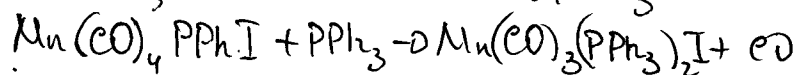
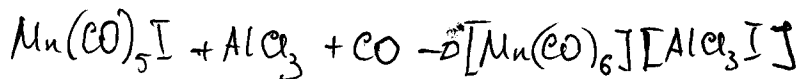
F - $[Mn(CO)_3(PPh)_2]I$ ✓ (правило ве: 6+2+3+2+2+2=18)

G - $Na[Mn(CO)_5]$ ($\omega_{Mn} = \frac{55}{55+23+28 \cdot 5} \approx 0,2523$) (правило ве: 8+10)

H - $H[Mn(CO)_5]$ ✓

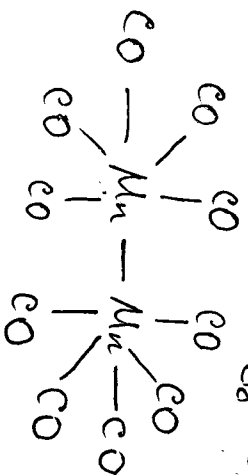
I - $H[Mn(CO)_4(PPh)_3]$ ($\omega_{Mn} = \frac{55}{55+11+28 \cdot 4+262} \approx 0,1279$) (см. G)

20

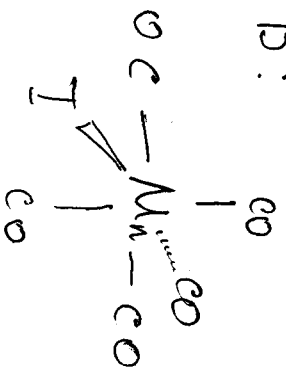


Восп А С.О. Мн пабуа О, Восп В: 4, Восп Г: 1.
(про обьекта не пабуа 18 с.)

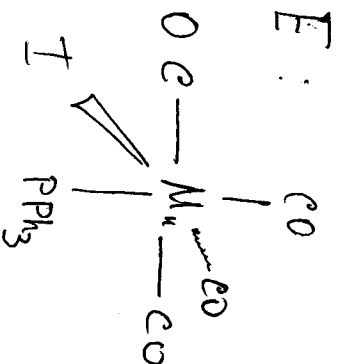
Квадрат ебуа Мн-Мн 8 А пабуа 1:
(Т.М. уваре не джет ебуа пабуа 18 с. уваре р.)



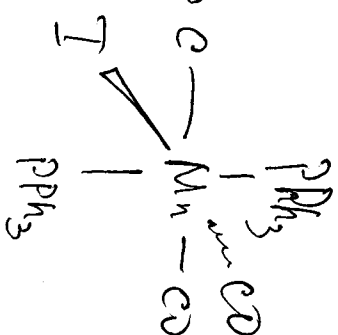
В:



Е:



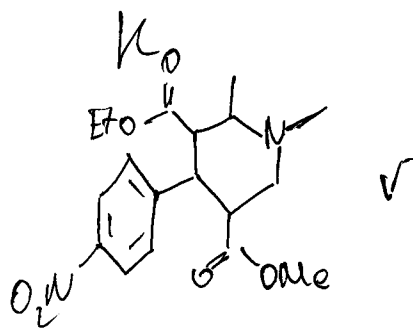
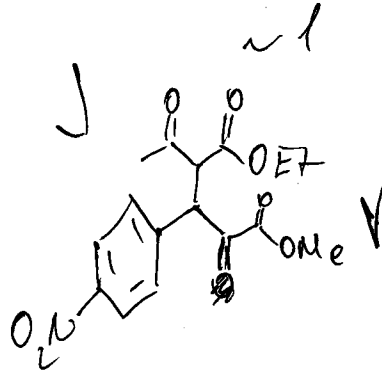
Е:



(соду. уз узар.)

(соду уз узар.)





~~Тетро~~
гексагидропиридин.

20