



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.

(20 баллов)

Для качественного анализа содержащей некоторое количество крезолы смеси сложных эфиров **X** и **Y**, 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 **X** и **Y** 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, °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

$$\frac{2.78 + 2.90}{2} = 2.83$$

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.

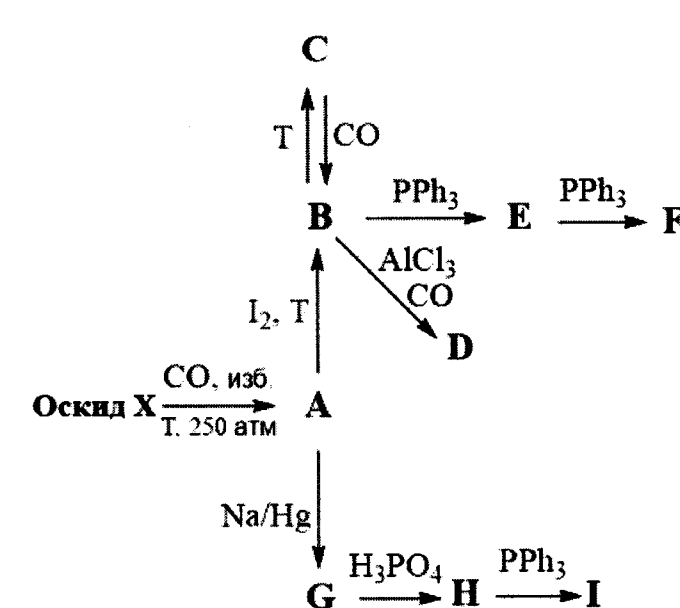
(20 баллов)

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

Окисление **A** эквивалентным количеством молекулярного иода приводит к образованию соединения **B** ( $\omega(X) = 41,06\%$ ), которое при небольшом нагревании переходит в **C** ( $\omega(X) = 43,76\%$ ). **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** ( $\omega(X) = 30,27\%$ ), а при действии трифенилфосфина на **B** последовательно образуются соединения **E** и **F** ( $\omega(X) = 20,2\%$ ).

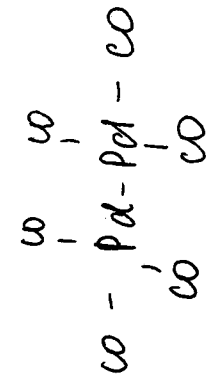
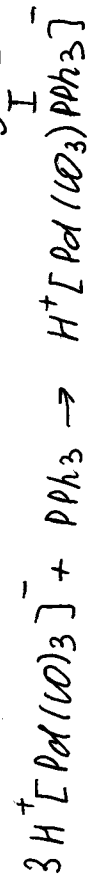
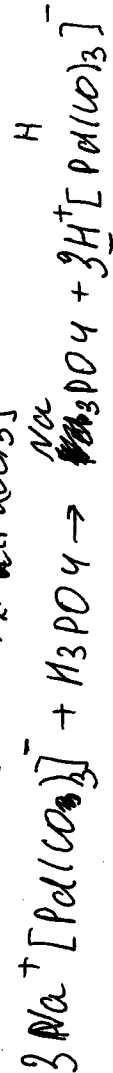
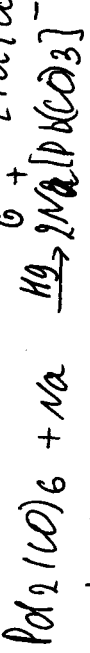
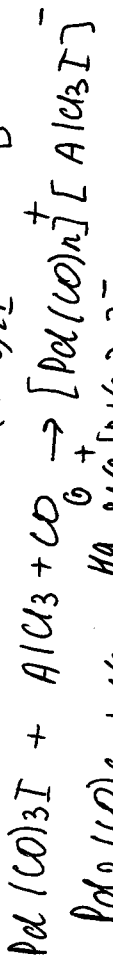
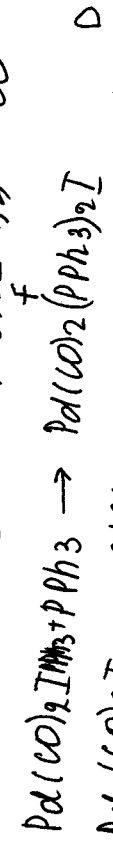
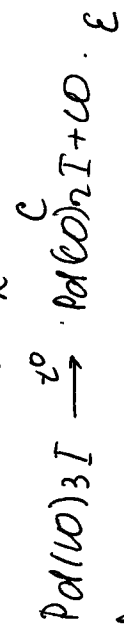
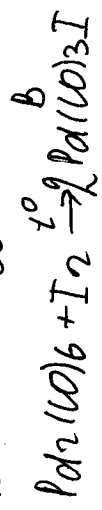
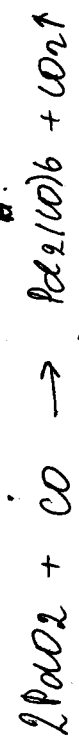
Восстановление **A** амальгамой натрия приводит к соединению **G** ( $\omega(X) = 53,3\%$ ), которое при действии фосфорной кислоты может быть переведено в соединение **H**. **H** реагирует с трифенилфосфином с образованием **I** ( $\omega(X) = 33,16\%$ ). Молекулярные массы катиона в соединении **D** 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.



шумових

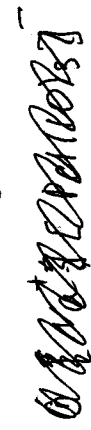
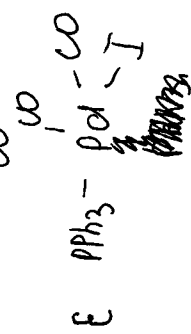
$$M(A) = 12,5 \cdot 29 = 362,5$$



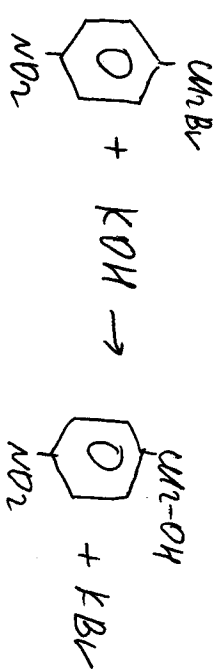
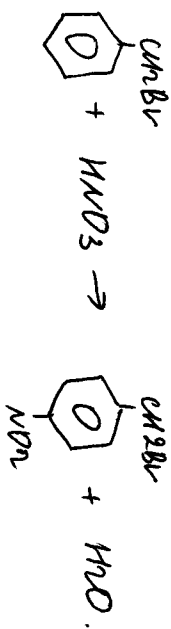
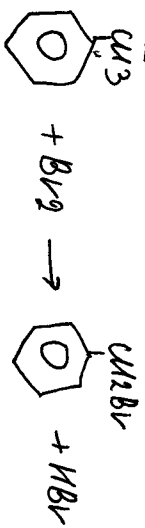
$$\begin{aligned} 10 + 3 &= 11 \\ 13 - 11 &= 2 \end{aligned}$$

по праву 18 электронов.

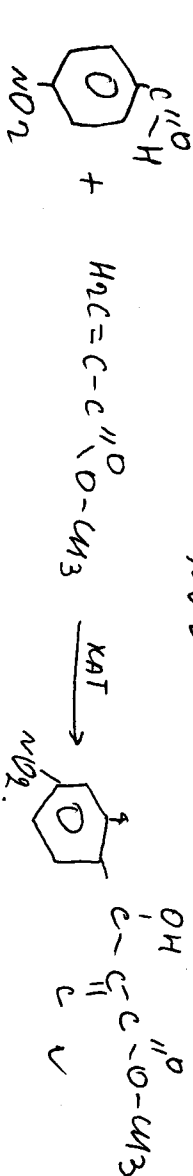
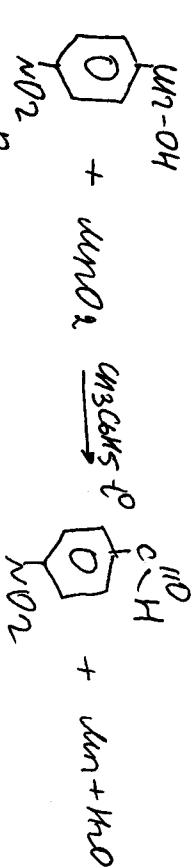
Степень окисления X в соединении A, B, C равна нулю.



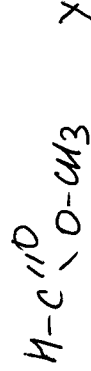
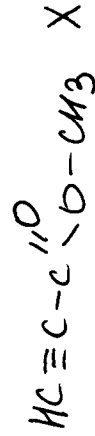
iv 1



✓



$$\begin{aligned}
 & 0,2 \cdot 108 + 0,1(45 + R) + 0,1(14n - 3 + 44 + R) = 36 \\
 & 108 + \frac{0,1}{2}(108 + 14n - 4 + 44 + R) = 20,35 \\
 & \left\{ \begin{aligned} 0,2R + 14n + 30,2 &= 36 \\ 10,8 + 0,7n + 0,05R + 7,4 &= 20,35 \end{aligned} \right. \\
 & \left\{ \begin{aligned} 0,2R + 14n &= 5,8 \\ 0,05R + 0,7n &= 2,15 \end{aligned} \right. \\
 & \left\{ \begin{aligned} R + 7n &= 28 \\ R + 14n &= 43 \end{aligned} \right. \\
 & \left\{ \begin{aligned} R &= 29 - 7n \\ 29 - 7n + 14n &= 43 \end{aligned} \right. \\
 & \left\{ \begin{aligned} R &= 29 - 7n \\ 7n &= 14 \end{aligned} \right. \\
 & \left\{ \begin{aligned} n &= 2 \\ R &= 15. \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$



~2

XCl

Определить m-каль-бо хлора

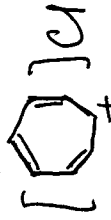
$$M(Cl) = 28,1$$

$$\frac{35,5 \cdot m}{35,5m + M(X)} = 0,281$$

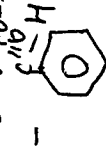
$$25,5m = 9,98m + M(X) \cdot 0,281$$

$$M(X) = 91m$$

Определить m=1, масса M(X)=91

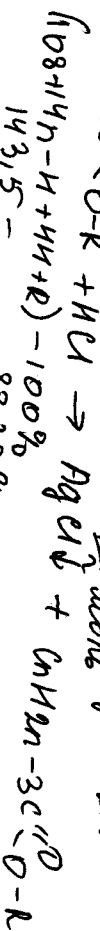


② Т.к.  $M(O) = 15,1$ , то  $M(18-6a) = 105,9$ . Знаком 8-60, универсальное



v

СМН 20-3-2 "О" 012  $\frac{1}{2}$  wona

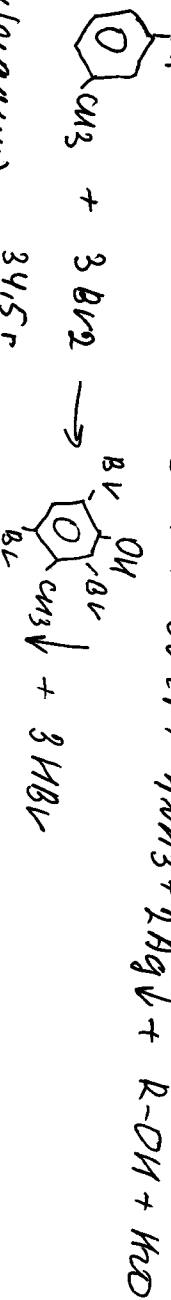


$$143.5 - 100\% = 43.5\%$$

$$108 + 147 + 40 + 12 = 162,46$$

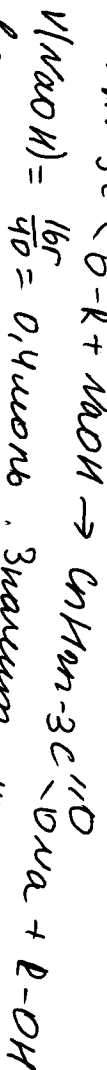
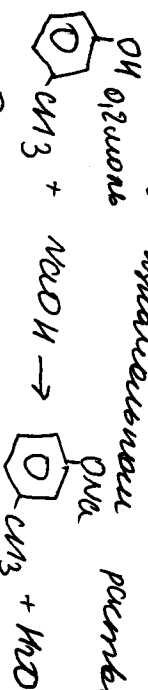
$$14n + 2 = 14,146$$

X won



$$V(\text{laagru}) = \frac{34,5}{345} = 0,11 \text{ wona}$$

Skizzen & Symmetrien  
OH, Quone  
DNA  
Pamphlet  
 $V(\text{Hypoglossa}) = 70 \text{ mm}$



$\text{CH}_3 - \text{C}(\text{H})_2 - \text{COOH}$



Xr - 8233%

$$X = 17,98r$$

$$14,98 = 108 \cdot x + 143 \cdot \frac{0,2-x}{17 \cdot 2}$$

$$17,98 = 108x + 11,15$$

$$3163 = 36125x$$

$x = 0.144096$

$$\text{Maximum } V(14-c''(0-\epsilon)) = V(14m^2m-3c''(0-\epsilon)) = 0.14m^2b. \quad \checkmark$$

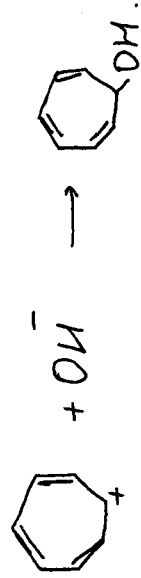
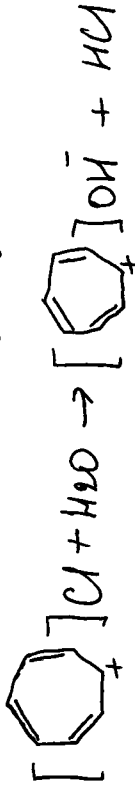
② C1=CC=CC=C1



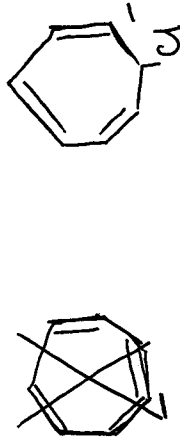
$w(\text{C}) = 91,3 \quad \frac{12 \cdot n}{12 \cdot n + 4} = 0,913$

$12n = 10,956 + 0,9134$   
 $11044n = 4$

Итого  $n = 4$ , тогда  $y = 8$

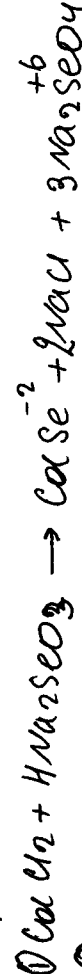


Данный катод таблица имеет заряд уксуса. Так как электронная плотность распределена между всеми углеродами.

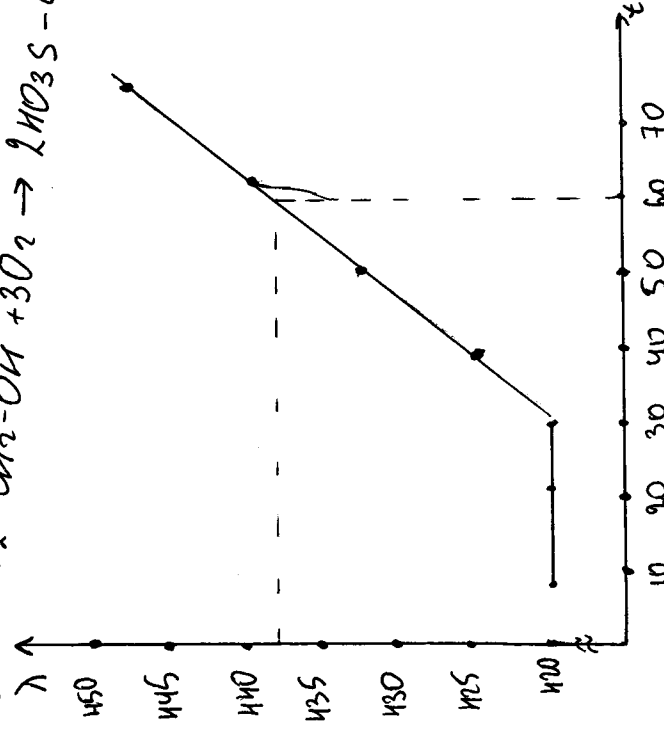
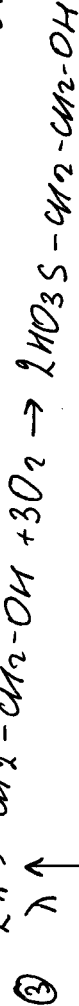


18

нч



② Ионизированные проводимые в ионной атмосфере из-за того, что ионизациятакая очень сильно уменьшается.



Тк  $\frac{1,78 + 1,90}{2} = 1,83 + 0,01$

Значит при температуре  $60^\circ$  показатель преломления  $\approx 1,975$  нм.  $\checkmark$

$t_1 = 22^\circ\text{C} \quad \alpha = 2,48 \text{ нм}$   
 $t_2 = 70^\circ\text{C} \quad \alpha = 3,03 \text{ нм}$

Пусть  $m$  - масса частицы,  $V$  - объем частицы.

$V$  (объем) частицы при  $t = 22^\circ\text{C} = \frac{4}{3}\pi R^3 = 3,581\pi$

$V$  (объем) частицы при  $t = 70^\circ\text{C} = \frac{4}{3}\pi R^3 = 4,636\pi$

коэф-во частиц при  $t = 22^\circ\text{C} = \frac{V}{3,581\pi}$

коэф-во частиц при  $t = 70^\circ\text{C} = \frac{V}{4,636\pi}$

$S$  (площадь) частицы при  $t = 22^\circ\text{C} = 4\pi R^2 = 473\pi$

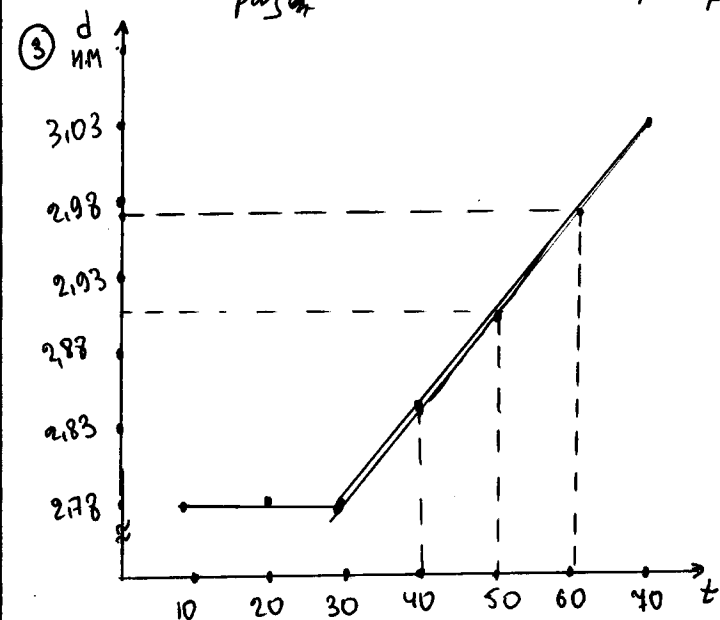
$S$  (площадь) частицы при  $t = 70^\circ\text{C} = 4\pi R^2 = 918\pi$

$S_{\text{всех}} \text{ частиц при } t = 22^\circ\text{C} = \frac{4,73V\pi}{3,581\pi} = 2,159V$

$S_{\text{всех}} \text{ частиц при } t = 70^\circ\text{C} = \frac{9,18\pi \cdot V}{4,636\pi} = 1,98V$

$\frac{S_1}{S_2} = \frac{2,159V}{1,98V} = 1,1 \quad \checkmark$

Значит количество сорбированного титана уменьшится в 1,1 раз 18



н.б.

①  $X_{\text{н.д.м}} \quad w(X) = 76,86\%$

$\frac{w(X) \cdot n + 16 \cdot m}{w(X) \cdot n + 16 \cdot m} = \frac{76,86}{100}$

$w(X) \cdot n = 53,144 \text{ м}$

$m = 2$

$n = 1$

$w(X) = 106,3 \quad X - \text{Pd}$

