

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 правую часть цилиндра помещено 4,88 г неона, а в левую 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 некоторой температуры. Определите температуру, до которой нагрели систему и количество вещества твердого продукта, оставшееся в конденсированной фазе, если известно, что перегородка находится на расстоянии 7.5 см от левого края цилиндра. 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 K? 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 теллурида кадмия. Для их приготовления в инертной атмосфере к водному раствору хлорида кадмия добавляют водный раствор теллурида 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	3.09	3.09	3.11	3.25	3.40	?	3.67

1) Напишите уравнение реакции, лежащей в основе синтеза теллурида 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.

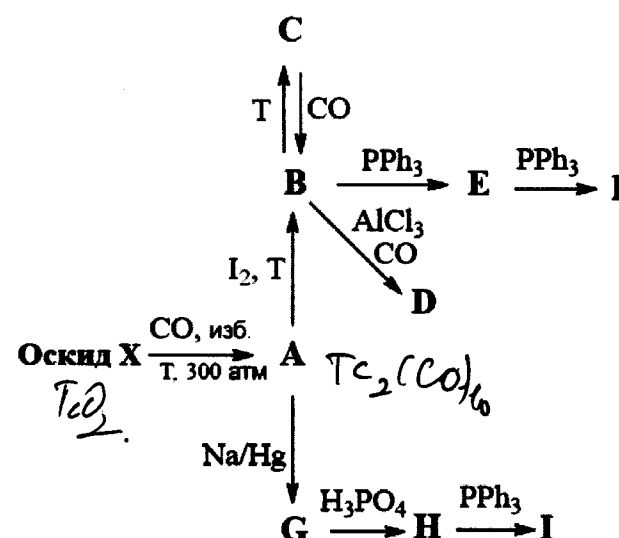
(20 баллов)

На схеме приведены некоторые реакции соединений металла **X** в низких степенях окисления. При взаимодействии оксида **X** ($\omega(X) = 75,57\%$) с избытком монооксида углерода под давлением 300 атм образуется золотисто-желтое летучее соединение **A** (температура плавления 160 °C, $\omega(X) = 41,42\%$), плотность паров которого по воздуху равна 16.41.

Окисление **A** эквивалентным количеством молекулярного иода приводит к образованию соединения **B** ($\omega(X) = 27,05\%$), которое при небольшом нагревании переходит в **C** ($\omega(X) = 29,29\%$). **C** 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** ($\omega(X) = 18,77\%$), а при действии трифенилфосфина на **B** последовательно образуются соединения **E** и **F** ($\omega(X) = 11,87\%$).

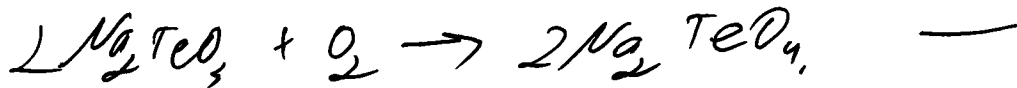
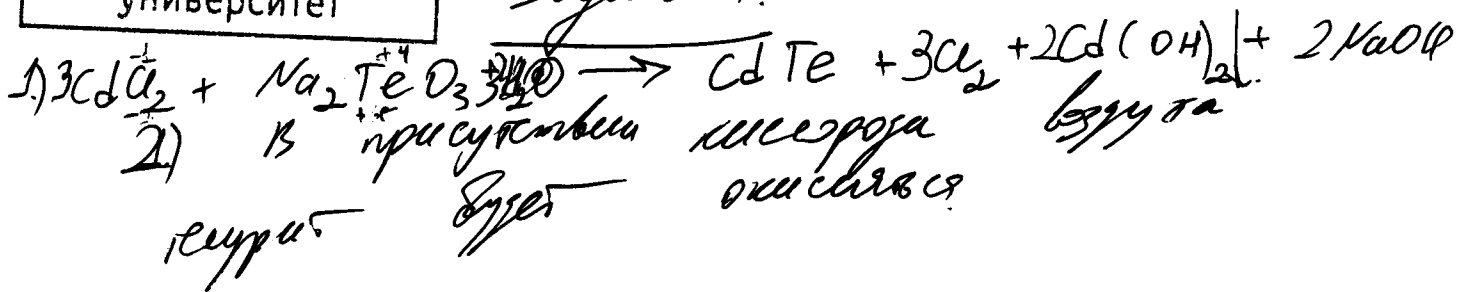
Восстановление **A** амальгамой натрия приводит к соединению **G** ($\omega(X) = 37,79\%$), которое при действии фосфорной кислоты может быть переведено в соединение **H**. **H** реагирует с трифенилфосфином с образованием **I** ($\omega(X) = 20,89\%$). Молекулярные массы катиона в соединении **D** и 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.



Числовый.

Задача 4.



3) Можно получить значение как
среднее арифметическое

$$\frac{3,40 + 3,67}{2} = 3,54 \text{ нм.}$$


13

4 б.) $22^\circ\text{C} \rightarrow 3,09 \text{ нм}$
 $70^\circ\text{C} \rightarrow 3,67 \text{ нм}$

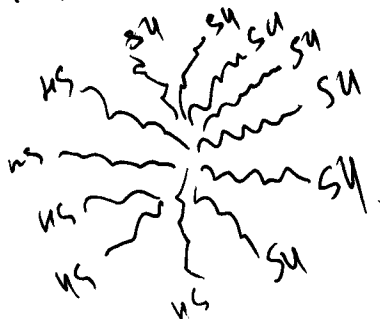
Количество сорбированного
мала будет зависеть
как от площади
поверхности так и
т.е. как квадраты диаметров.

$$\left(\frac{3,67}{3,09}\right)^2 = 1,41 : \boxed{\text{В } 1,41 \text{ раз.}}$$

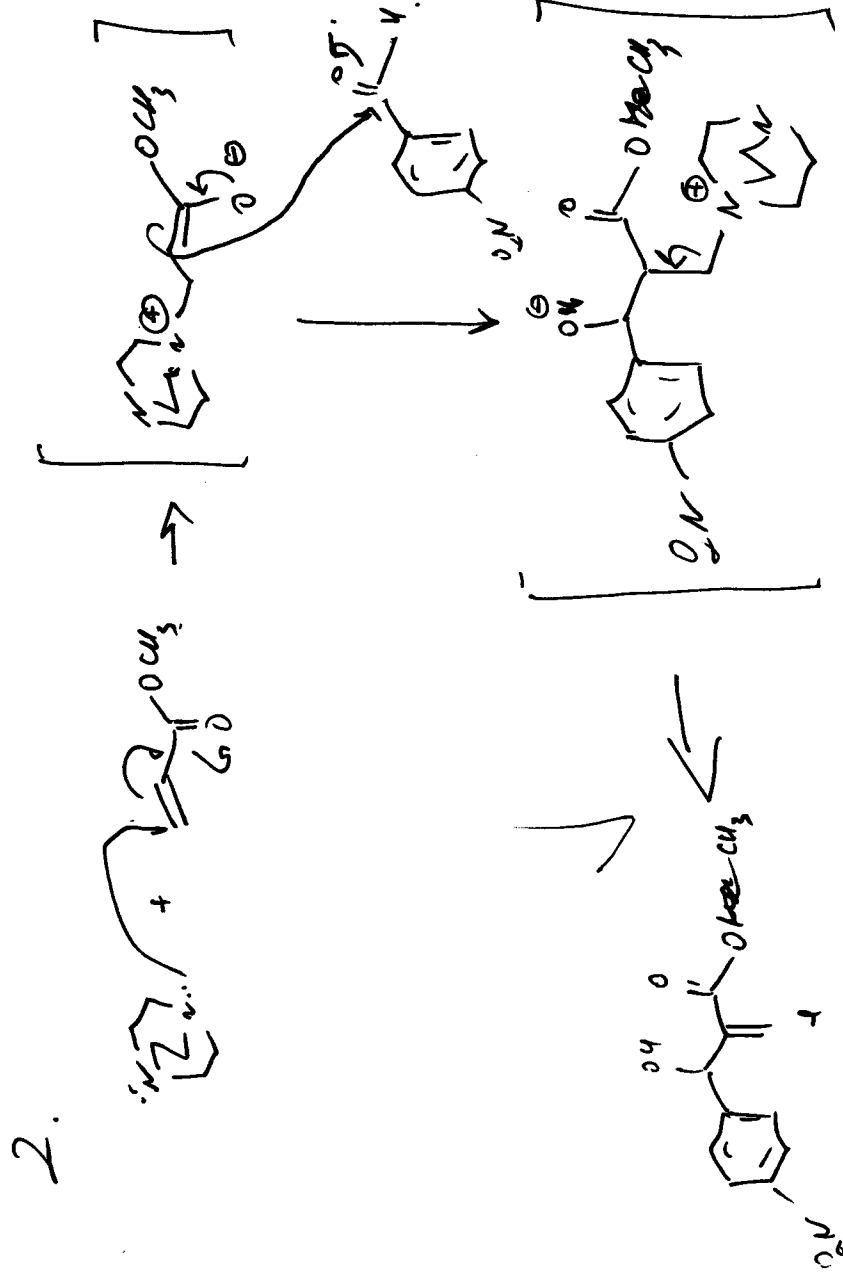
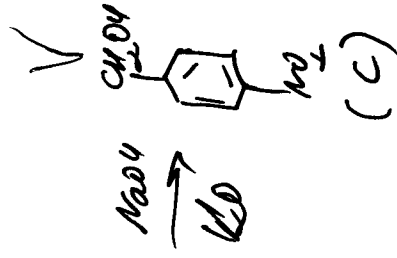
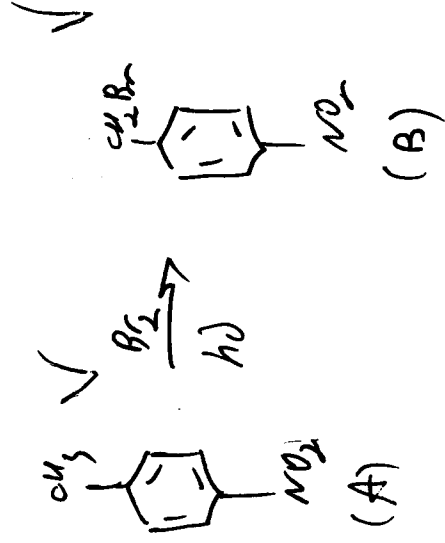
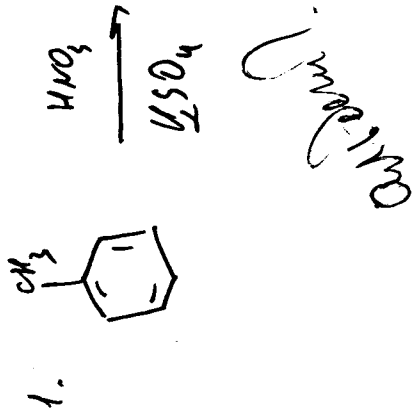
5)

 — жирное.

будет присутствовать в форме
лизыл, т.к. имеет гидрофобный хвост.

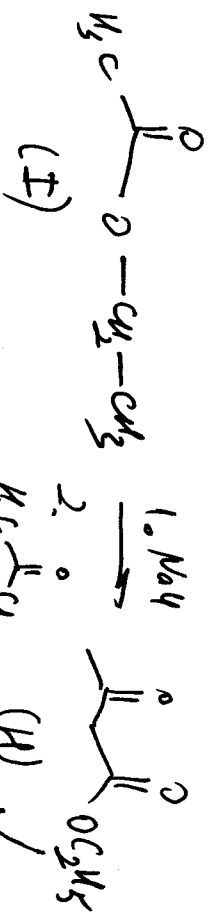
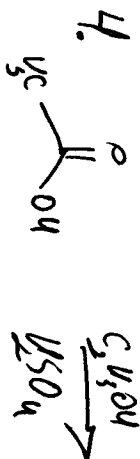
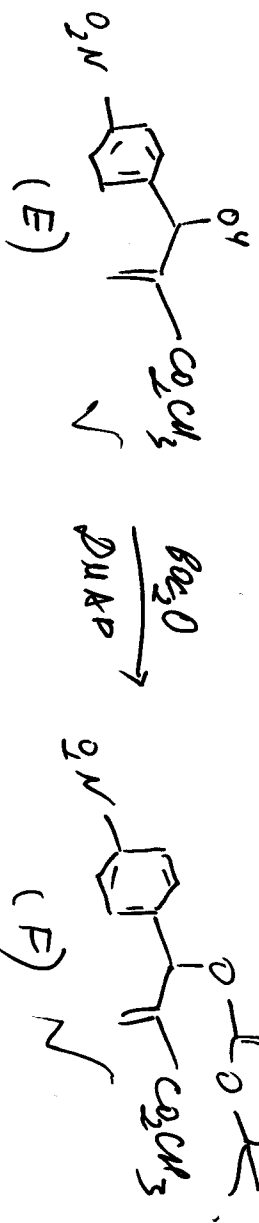


Усобиқ.

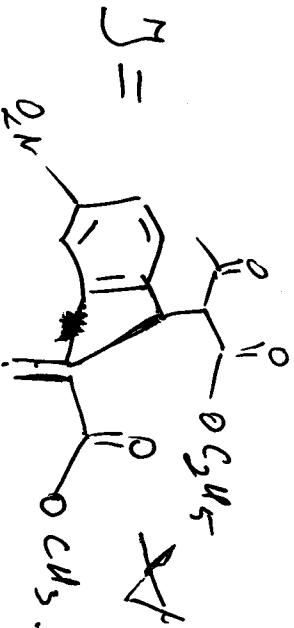


(приложение к делу)

3



5.



В данном случае
сначала рассмотрим
соединения H, соответ-
ствующие к продукту.

тогда рассмотрим следующие случаи:
 1. CC(=O)OC(C)CC(=O)OC(C)C = H.

6.



Задача 5

Умством.

Обозначим x
как $x_a O_b^{+n-2}$, пусть $M(x) = x$

$$na - 2b = 0$$

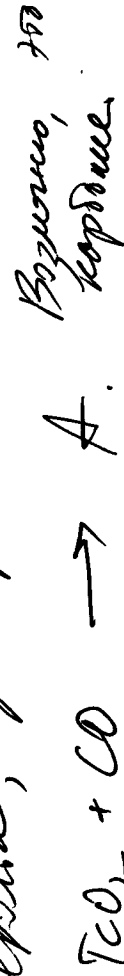
$$n \cdot \frac{75,57}{x} - 2 \cdot \frac{100 - 75,57}{16} = 0$$

n	x	n	x
1	24,75	5	123,73
2	49,49	6	148,48
3	74,24	7	173,23
4	98,99 - (Tc)	8	197,97

Матрица образам, $x = Tc$ (период); окисл - Tc-02

Судя по способам "кабеля" красная связь

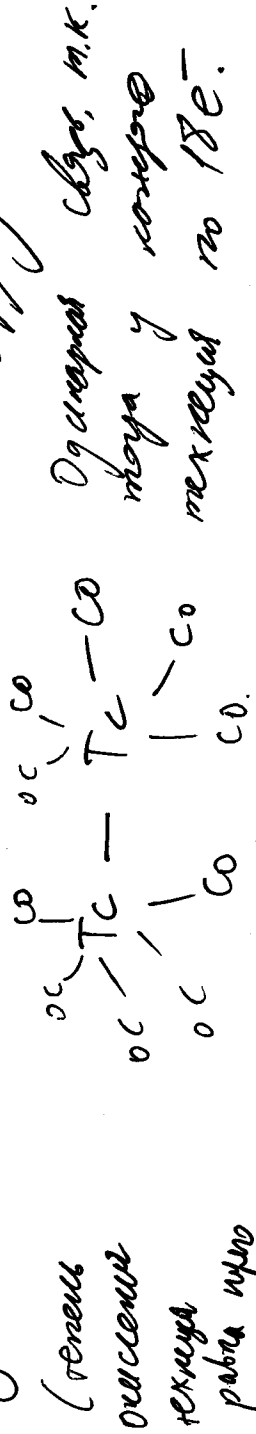
x-x в соединении "А", она представляет собой, вероятно, глицер

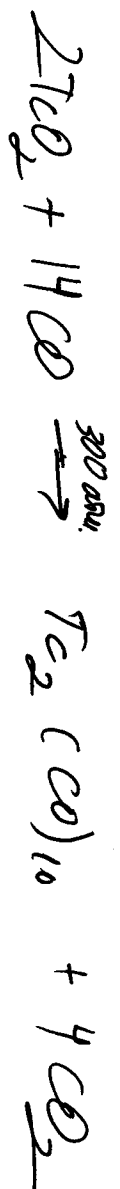


$$0,4142 = \frac{2 \cdot 99}{2 \cdot 99 + 28 \cdot x} \Rightarrow x = 10$$

Итого $A = Tc_2(CO)_{10}$. То соединение с молярной массой, близкой к 1000

у него бы паров А по формуле

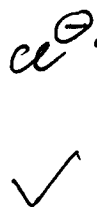




Задача 2

Санкт-Петербургский
государственный
университет

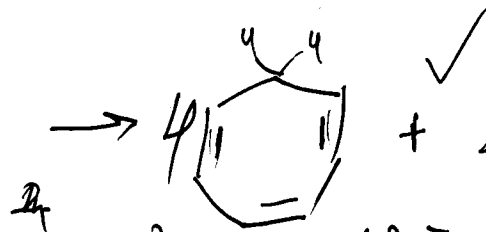
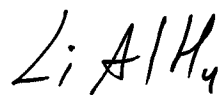
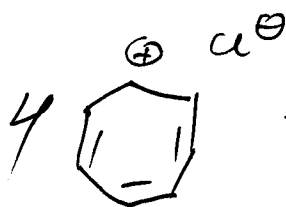
Судя по тому, что катион не
содержит атомов металла и не
похож на свободный на анион,
фосфоний и прот., это органический катион,
обладающий стабильностью из-за некоторого
фактора, который также может
стабилизировать анионы. Предполагая,
то для фактора может быть
ароматичность. Тогда ионный характер
может быть характером гомония.



Проверим это предположение, рассчитав
массовую долю хлора.

$$\frac{35,5}{35,5 + 12 \cdot 7 + 7} = 28,1\% - \text{соответствует условию!}$$

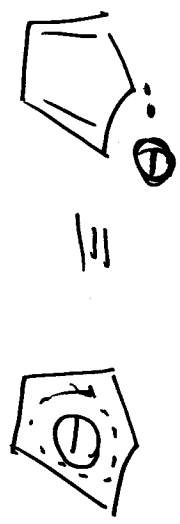
При всасывании атомов гиррион
хлорид гомония дает оксид хлоридов - 1,35.



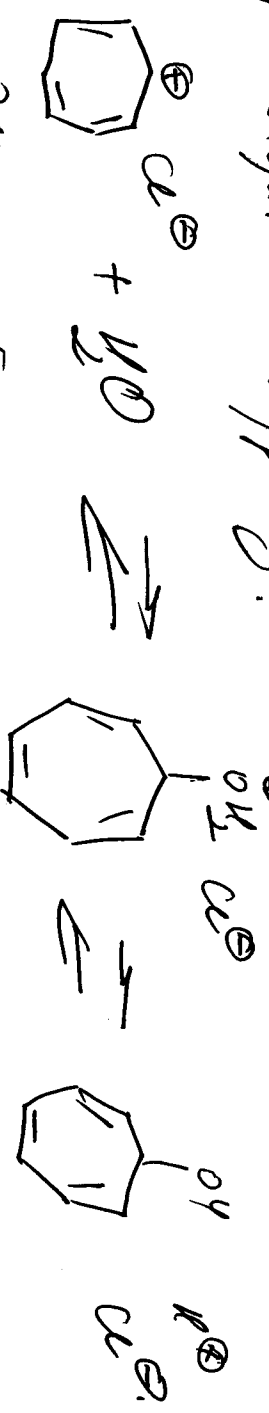
$$\omega_c = \frac{12 \cdot 7}{12 \cdot 7 + 7} = 91,3\%$$

соответствует условию!

the process, no ~~was~~ largest & some -
 - x-ray powder, carbonates & other
 organic. Because appearance of sucrose, & of
 decomposition, & consistent with material
 X-rayed. Synthesis of sucrose, carbonates
 no ~~was~~ we process, however
 geochemical.



The paraffin ring process & large
 organic support.



These is typical organic reaction

