

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

$$\Sigma = 58$$

CC1=CC=CC=C1 $\xrightarrow{?}$ **A** $\xrightarrow{?}$ BrCC1=CC=C([N+](=O)[O-])=C1 **B** $\xrightarrow{?}$ **C** $\xrightarrow[\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5, \text{кипячение}]{\text{MnO}_2}$ O=Cc1ccc([N+](=O)[O-])cc1 **D**

CCOC(=O)C=C $\xrightarrow{\text{DABCO (кат.)}}$ CCOC(=O)C(=C)C(O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1 **E** $\xrightarrow[\text{DMAP (кат.)}]{\text{Boc}_2\text{O}}$ **F** $\xrightarrow[\text{- CO}_2]{\text{DABCO}}$ **G**

CCOC(=O)C(=C)C(O)c1ccc([N+](=O)[O-])cc1 $\xrightarrow{\text{DABCO}}$ $\left[\text{CCOC(=O)C(=C)C}^+\text{(O}^-\text{tBu)C1CN2CCNCC2N1} \right]$ **G**

CCOC(=O)C(=O)CC **H** $\xrightarrow{?}$ **I** $\xrightarrow{?}$ **J** $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{NH}_2}$ **K**

CCOC(=O)C(=O)CC **H** $\xrightarrow{?}$ **I** $\xrightarrow{?}$ **J** $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{NH}_2}$ **K**

DABCO \equiv C1CN2CCNCC2N1
DMAP \equiv CN(C)c1ccncc1
Boc \equiv CC(C)(C)OC(=O)C

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.

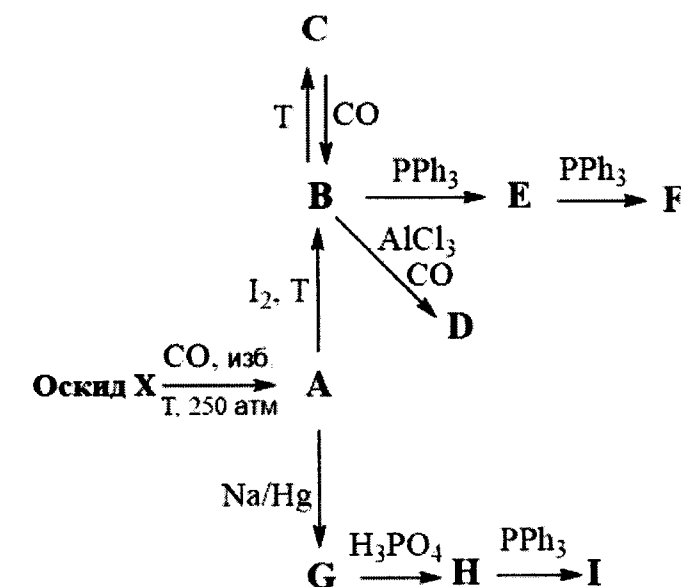
(20 баллов)

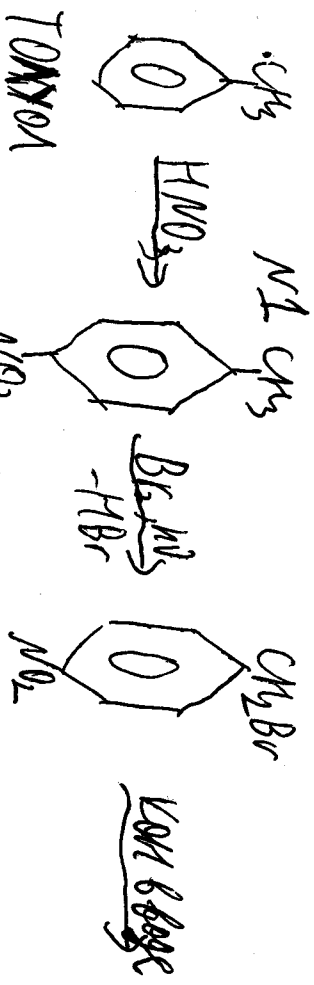
На схеме приведены некоторые реакции соединений металла **Х** в низких степенях окисления. При взаимодействии оксида **Х** ($\omega(\text{X}) = 76,86\%$) с избытком монооксида углерода под давлением 250 атм образуется золотисто-желтое летучее соединение **А** (температура плавления 177 °С, $\omega(\text{X})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

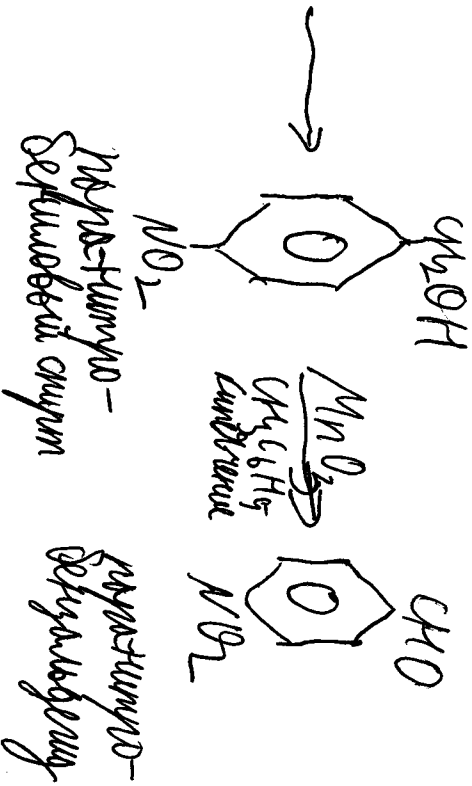
Идентифицируйте соединения **А–И**, если известно, что вещества **А**, **В**, **Е** и **Г** являются молекулярными комплексами. Напишите уравнения реакций. Чему равна степень окисления **Х** в соединениях **А**, **В**, **Г**? Какова структура соединения **А** и кратность связи **Х–Х** в этом соединении? 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.



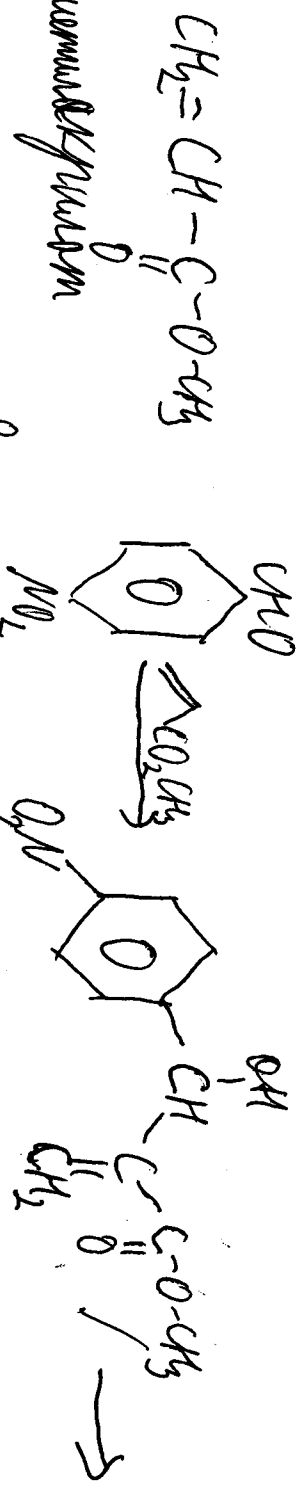


NO₂
 NO₂
 NO₂
 NO₂

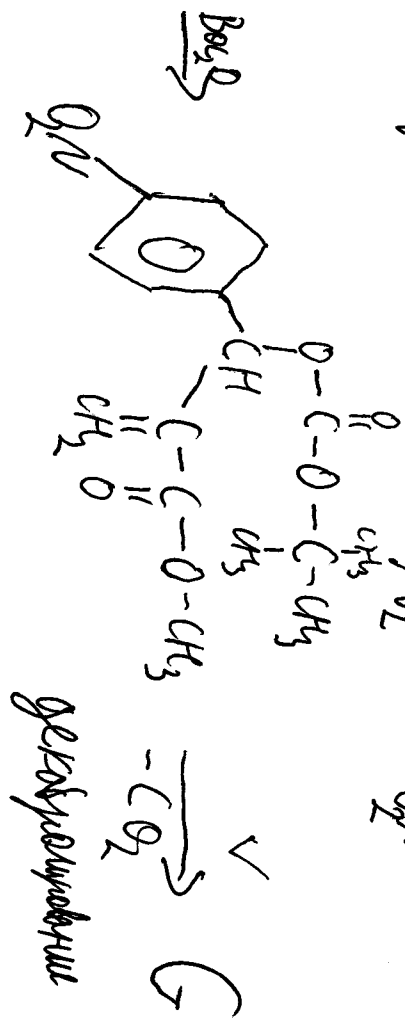
метил уксусный эфир
 C₂H₅NO₂ & эфир CH₃ & H₂
 гол. масс, может не быть
 структура по к-м-т.



метил уксусный
 метил уксусный
 метил уксусный



метил уксусный



метил уксусный

12

CH₃-CO₂H - уксусная к-та



метил уксусный (β-β I)

