

Задача 1. Таинственные комплексы

Металлический марганец при растворении в растворе соляной кислоты образует вещество **A**, выделяющееся из раствора в виде гидратов **A₁** или **A₂**. Гидрат **A₁** состоит из отдельных полярных молекул, имеющих форму октаэдра, и не содержит дополнительных молекул воды, кроме координированных к металлу. Структура гидрата **A₂** – линейный полимер, в котором каждый хлорид-ион является мостиковым между соседними атомами марганца, а завершают оболочку марганца до КЧ 6 молекулы воды.

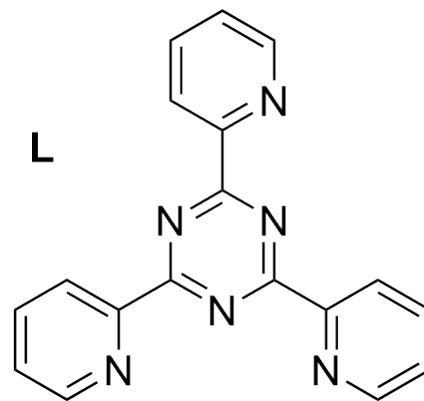
1. Запишите реакцию растворения металлического марганца и определите формулы **A₁** и **A₂**. Изобразите их структуры с указанием геометрии.

Раствор **A** получается также при растворении в горячей концентрированной соляной кислоте вещества **B** черного цвета. Единственный побочный продукт реакции, кроме воды – желто-зеленый газ. **B** содержит марганец в двух соседних степенях окисления.

2. Какова формула **B**? Как называется природный минерал, образованный веществом **B**? Запишите уравнение описанной реакции.

3. Какова электронная конфигурация валентных электронов двух типов ионов марганца в составе **B**?

Взаимодействие водного раствора **A** с лигандом **L** даёт нейтральный комплекс **B**, содержащий 47,39% С и 3,09% Н. Нитрат марганца(II) с **L** в метаноле образует либо комплекс **Г** (43,61% С, 3,08% Н), либо комплекс **Д** (43,25% С, 3,63% Н). Интересно, что ацетат марганца(II) в реакции с тем же лигандом **L** даёт комплекс **Е**, содержащий несколько атомов марганца и 50,41% С. Структура **Е** содержит центр симметрии, причем все атомы марганца имеют КЧ 6, а часть атомов кислорода ацетат-ионов – мостиковые. В комплексах **B–Е** лиганд **L** выступает как тридентатный лиганд, в структурах его можно схематически изображать следующим образом:



4. Определите формулы комплексов **B**, **Г**, **Д**, **Е**; **L** можете записывать в виде брутто-формулы.

5. Изобразите структуры возможных геометрических изомеров В.

6. Изобразите структуру Е.

Задача 2. Загадочные вещества

Вещество **X** – бесцветное твердое вещество, разлагающееся даже при небольшом нагревании. Выдерживание 131,0 мг **X** при 500°C даёт смесь газов с плотностью по водороду 15,5 и 71,2 мг вещества **Y**. Выдерживание полученного **Y** при 1300°C даёт 28,8 мг **Z**. **Y** при помещении в соляную кислоту выделяет бесцветный газ. **Z** на воздухе реагирует с содержащимися в нем веществами и постепенно превращается в смесь **Y** и **U**.

Вещество **Z** используется в синтезе различных веществ. Так, при взаимодействии с Al_2O_3 **Z** даёт такие вещества как **A**₁ ($w(\text{Al}) = 50,00\%$) или **A**₂ ($w(\text{Al}) = 40,93\%$). Сплавление с MnO_2 в зависимости от условий даёт целый ряд различных веществ, таких как **M**₁ и **M**₂, причем 1,000 г **M**₁ выделяет из горячей концентрированной HCl 185,8 мл, а 1,000 г **M**₂ – 191,7 мл газа (при н.у.). Взаимодействием с диоксидом **G** в массовых соотношениях 1:24.51 и 1:15.76 даёт вещества **G**₁ и **G**₂, соответственно.

1. Определите неизвестные вещества **Z**, **Y**, **G**, **A**₁, **A**₂, **M**₁, **M**₂, **G**₁, **G**₂, **U**.

2. В качестве каких материалов изучаются вещества, подобные **A**₁, **A**₂, **M**₁, **M**₂, **G**₁, **G**₂?

3. Запишите уравнения реакций:

- синтез **M**₁;
- взаимодействия **M**₁ с соляной кислотой.

Известно, что растворение вещества **X** в сернокислом растворе перманганата калия сопровождается его обесцвечиванием и выделением газа без цвета и запаха с плотностью по водороду 20. **X** представляет собой сольват.

4. Определите формулу **X**. Изобразите структурные формулы ионов и сольватных молекул, из которых состоит **X**.

Можно получить растворы веществ **X**₁ и **X**₂, простейшие формулы которых совпадают с **X**. Раствор **X**₂ при хранении превращается в раствор **X**₁.

5. Определите формулы веществ **X**₁ и **X**₂, изобразите структурные формулы ионов, из которых они состоят. Предложите способ получения обоих растворов из **U** и доступных реагентов.

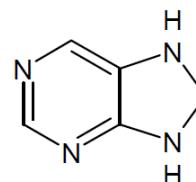
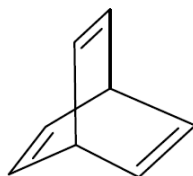
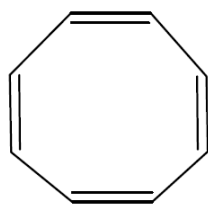
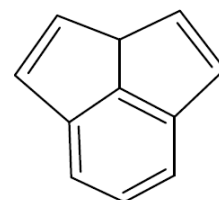
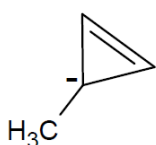
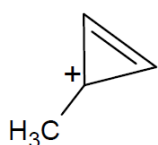
Задача 3. За и против ароматики

Правило Хюккеля – это совокупность критериев, которая определяет наличие ароматичности. Согласно этому правилу, соединение обладает ароматичностью если оно имеет:

- 1) плоскую геометрию строения;
- 2) замкнутую π -систему сопряжённых связей, в которую могут входить как двойные связи, заряженные атомы, так и гетероатомы с неподелёнными электронными парами;
- 3) количество π электронов равно $4n+2$.

В случае, когда первые два критерия выполняются и в системе присутствует $4n$ π электронов, такие соединения относят к антиароматичным неустойчивым веществам. Однако, если молекула способна принять в пространстве неплоскую структуру, тогда вещество становится неароматичным. При невыполнении одного из трёх критериев правила Хюккеля соединение не обладает ароматичностью и его относят к неароматичным.

1. Объясните с помощью правила Хюккеля какие из приведённых ниже соединений можно отнести к ароматичным, антиароматичным и неароматичным? Кратко поясните свой выбор.

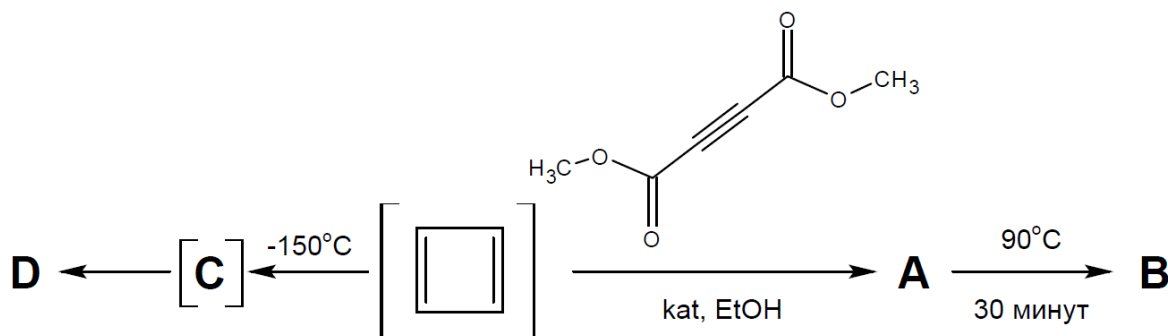


Несмотря на то, что полностью *цис*-циклодекапентаен обладает количеством электронов, удовлетворяющим $4n+2$, соединение не является ароматичным из-за неплоского строения. Добиться ароматичности можно, введя в молекулу метиленовый мостик в положение 1,6 (конфигурация двойных связей: *транс*, *цис*, *цис*, *транс*, *цис*).

2. Нарисуйте формулу двух упомянутых геометрических изомеров циклодекапентаена. Объясните, почему для молекулы соединения (конфигурация

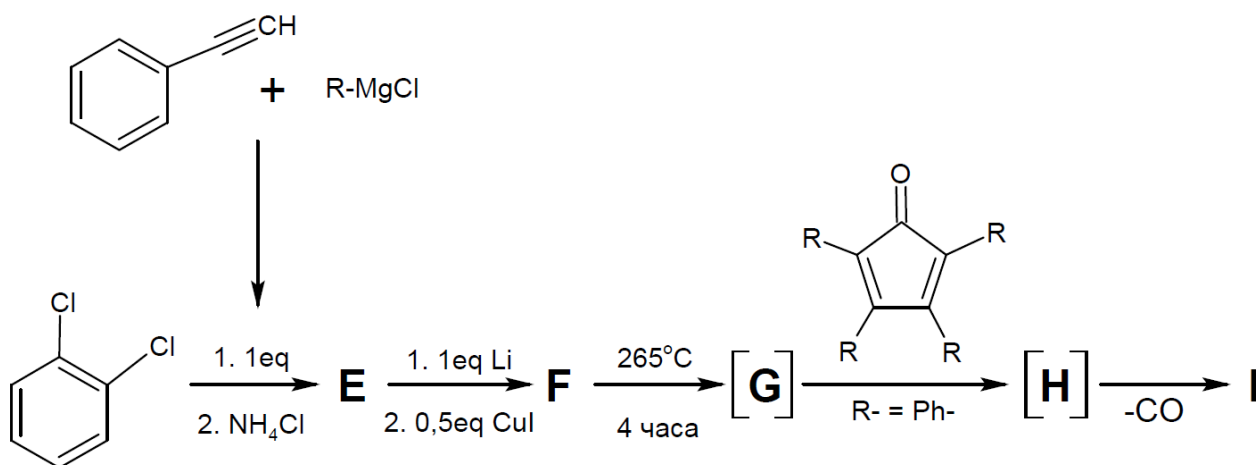
всех двойных связей *цис*) наблюдается неплоская геометрия? Подсказка: необходимо рассмотреть углы в цикле между углеродами.

Циклобутадиен – антиароматичное соединение. Из-за крайней неустойчивости он является высоко реакционноспособным. Так, циклобутадиен способен к димеризации даже при пониженной температуре, а в присутствии алкинов с акцепторными группами вступает в реакцию [2+2] циклоприсоединения.



3. Приведите формулы соединений **A-D**.

Производные бутадиена с объёмными заместителями могут быть получены на практике, однако они также, как и **C**, быстро превращаются в **большие** циклы:



4. Приведите формулы соединений **E-I**.

Задача 4. В поисках равновесия

Меллитин – пептид, состоящий из последовательности 26 аминокислот. Вблизи биологических значений pH он способен существовать в трех формах различной протонированности (обозначим их H_2X^{2+} , HX^+ , X), а также способен к тетрамеризации с образованием $(X)_4$.

На основании исследований разбавленных растворов, в которых тетрамеризация не происходит, были определены константы кислотности H_2X^{2+} : $K_{a1} = 10^{-7,5}$, $K_{a2} = 10^{-8,5}$.

1. При каких pH более 99% меллитина находится в непротонированной форме (X)? Приведите ваши выкладки.

2. Как влияет pH на тетрамеризацию меллитина? Ответ кратко объясните.

На тетрамеризацию меллитина влияет pH и температура. Так, при одной и той же температуре 25°C $\Delta_r G^\circ$ процесса тетрамеризации при изменении pH от 4 до 9,5 изменяется на 3,6 ккал/моль.

3. Во сколько раз отличаются константы равновесия тетрамеризации при указанных pH? *Полезная информация*: 1 кал = 4,184 Дж.

При фиксированном pH при изменении температуры от 20 до 30°C $\Delta_r G^\circ$ процесса тетрамеризации уменьшилась на 0,35 ккал/моль.

4. Какую величину можно рассчитать из приведенных данных – энтропию или энтальпию тетрамеризации? Рассчитайте её.

5. Можно ли рассчитать по указанным данным, во сколько раз изменилась константа равновесия тетрамеризации при изменении температуры от 20 до 30°C? Если да – рассчитайте, если нет – покажите, почему.

В некотором опыте использовался раствор, в котором отсутствуют протонированные формы меллитина. Оказалось, что при общей концентрации меллитина 0,2 мМ равновесные концентрации тетрамера $(X)_4$ и мономера X равны.

6. Рассчитайте константу равновесия $4 X \rightleftharpoons X_4$ в указанном опыте. Помните, что необходимо подставлять в константу равновесия концентрации, выраженные в моль/л.

7. Насколько изменится равновесная концентрация тетрамера в этом растворе, если в систему добавить 1 мкмоль/л меллитина и дождаться установления равновесия?

Необходимые формулы:

$$pH = -\lg[H^+]$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \ln K$$