

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

Страни језик¹

Сербский химик Гаврило Врачар изучал состав образца сплава, к которому была приложена этикетка с надписью о содержании в нем четырех элементов:

"Легура садржи 49.0% бизмута, 23.4% олова, калај и живу."

Химик растворио 10.00 г образца в избытке концентрированной азотной кислоты. Полученный раствор разделил на две равные части.

После выпаривания первой половины раствора и длительного прокаливания остатка при 650 °С было получено 4.969 г твердого порошка и отогнано 0.610 г жидкости, конденсирующейся при 350 °С. Вторую половину того же раствора Гаврило упарил до небольшого объема, разбавил горячей водой и отфильтровал выпавший осадок. Его прокалывание при 650 °С привело к образованию 3.709 г твердого порошка, и выделению паров, конденсирующихся лишь около 100 °С.

В результате этих опытов Гаврило убедился, что числа на этикетке верны.

1. Запишите символы всех четырех элементов, из которых состоит образец. Найдите массовые доли двух элементов (калај и жива), не указанные на этикетке.
2. Запишите уравнения всех реакций, протекавших в ходе описанных опытов.
3. Как переводится слово легура?

¹ В переводе с сербского – “иностраный язык”

Задача 11-2

В 1752 году французский химик Пьер-Джозеф Макер обнаружил, что при длительном кипячении образца «прусского синего» с раствором гидроксида калия его синий цвет исчезает, а после отделения бурого осадка из фильтрата при охлаждении можно выделить светло-жёлтые кристаллы вещества **A**.



Василёк синий
(лат. *Centaurea-cyanus*)

В вакууме вещество **A** разлагается в несколько стадий. На первой стадии протекает его полное обезвоживание (*р-ция 1*), при более высокой температуре происходит дальнейшее разложение (*р-ция 2*) с образованием простого вещества **B**, соли **C** и крайне ядовитого газа **D**, который используют в органическом синтезе и в качестве горючего газа для сварки тугоплавких металлов. При взаимодействии 1.000 г **B** с избытком **D** образуется 1.072 г **E** и простое вещество **F** (*р-ция 3*).

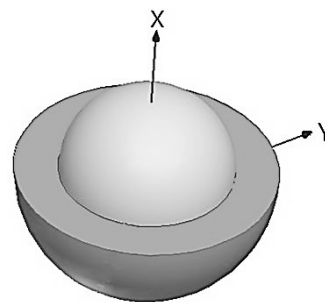
Образец вещества **A** высушили в вакууме, потеря массы составила 12.8%. Далее исследовали разложение безводного вещества. Навеску массой 1.000 г нагрели в инертной атмосфере в тигле, закрытом крышкой, масса твердого остатка составила 867 мг.

При взаимодействии **A** с нитритом калия в кислой среде (H_2SO_4) образуется газ **D** и другие продукты (*р-ция 4*). К полученному раствору добавили концентрированный раствор медного купороса, при этом выпал осадок, который отделили, промыли водой и внесли в насыщенный раствор гидрокарбоната натрия (*р-ция 5*). После отделения осадка из полученного раствора и упаривания фильтрата образовались тёмно-красные кристаллы **G**. Из 10.00 г высушенного в вакууме **A** было получено 5.70 г **G** с выходом 80%.

1. Определите вещества **A** – **G**, ответ обоснуйте.
2. Запишите уравнения реакций 1 – 5.
3. Определите массовые доли веществ в твердом остатке после прокаливания **A** в тигле под крышкой.

Задача 11-3

Рождение, жизнь и смерть квантовых точек



Квантовыми точками называют кристаллы полупроводников нанометрового размера, обладающие способностью к люминесценции. Многие светоизлучающие квантовые точки имеют двухслойную структуру – они состоят из ядра (бинарное вещество **X**) и оболочки (бинарное вещество **Y**).

Ядро **X** синтезировали, нагревая в октадецене-1 смесь, состоящую из миристата двухвалентного металла (соль тетрадекановой кислоты, 19.8 масс. % металла) и оксида неметалла (28.8 масс. % кислорода). Для стабилизации нанокристаллов в раствор добавляли олеиновую кислоту. Полученные квантовые точки осаждали ацетоном.

Для наращивания оболочки **Y** вокруг ядра квантовые точки **X** растворили в октадецене-1, добавили олеат того же металла, октантиол и нагревали при 300 °С, в результате чего происходил медленный послойный рост оболочки вокруг ядра.

1. Установите формулы веществ **X** и **Y**, ответ подтвердите расчетом. Напишите уравнение реакции образования **Y**.
2. Диаметр полученных квантовых точек составил 7.6 нм, а диаметр ядра – 2.7 нм. Оболочка состоит из слоев вещества **Y** толщиной 0.35 нм. Определите число слоев.

Поглощая синий свет, квантовые точки переходят в возбужденное состояние и сами испускают свет, длина волны которого зависит от размера частицы. Однако, под действием света накачки, кислорода воздуха и паров воды квантовые точки постепенно разрушаются, поэтому интенсивность испускаемого ими света уменьшается со временем. В таблице приведены данные одного эксперимента о зависимости интенсивности излучения квантовых точек $I(t)$ от времени (I_0 – начальная интенсивность) при температуре 298 К:

$T = 298 \text{ K}$	
$t, \text{ мин}$	I / I_0
0	1
200	0.76
500	0.40

3. а) Считая, что интенсивность излучения пропорциональна концентрации квантовых точек, найдите порядок реакции их разложения. Подтвердите расчетом.

б) Найдите время, за которое интенсивность излучения уменьшится в 2 раза.

в) Через какое время свечение прекратится совсем?

4. Энергия активации реакции разложения квантовых точек равна 60 кДж/моль. Выберите любую (целочисленную) температуру в диапазоне от 310 до 350 К и при этой температуре найдите время, через которое интенсивность излучения квантовых точек снизится в 2 раза.

Дополнительная информация

Зависимость интенсивности излучения от времени:

$$kt = I_0 - I(t) \quad 0\text{-й порядок}$$

$$kt = \ln(I_0/I(t)) \quad 1\text{-й порядок}$$

$$kt = 1/I(t) - 1/I_0 \quad 2\text{-й порядок}$$

Зависимость константы скорости от температуры: $\ln k(T) = \text{const} - E_a/(RT)$

Задача 11-4

В книге П. Сайкса «Механизмы реакций в органической химии» отмечается, что «... нуклеофильное замещение у насыщенного атома углерода (S_N) изучено более детально, чем реакции какого-либо другого типа». Вы уже неоднократно встречали такие реакции. Например, знакомый Вам синтез спиртов из алкилгалогенидов $\text{HO}^- + \text{R-Hal} \rightarrow \text{HO-R} + \text{Hal}^-$ и другие сходные взаимодействия общего вида $\text{Nu}^- + \text{R}_3\text{C-X} \rightarrow \text{Nu-CR}_3 + \text{X}^-$.

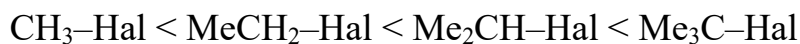
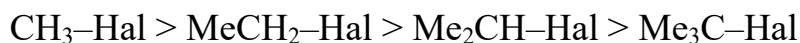
Детальные исследования показали, что имеются два основных вида реакций S_N . Первый вид (механизм S_N2) включает одностадийную тыловую атаку нуклеофила с одновременным разрывом связи C-Hal ; во втором механизме (S_N1) вначале происходит медленная диссоциация субстрата с

образованием карбокатиона и Hal^- , затем катион во второй стадии быстро реагирует с нуклеофильной частицей.

1. Расположите карбокатионы CH_3^+ , MeCH_2^+ , Me_2CH^+ , Me_3C^+ в ряд по увеличению стабильности ($\text{Me} = \text{CH}_3$).

Известно, что скорость реакции, протекающей по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$, чувствительна к стерической доступности атома углерода в субстрате. С другой стороны, скорость реакции, протекающей по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$, определяется стабильностью образующегося карбокатиона.

2. Учитывая эту информацию, а также Ваш ответ в п. 1, укажите, какая последовательность изменения реакционной способности



соответствует механизму $\text{S}_{\text{N}}1$, а какая – $\text{S}_{\text{N}}2$.

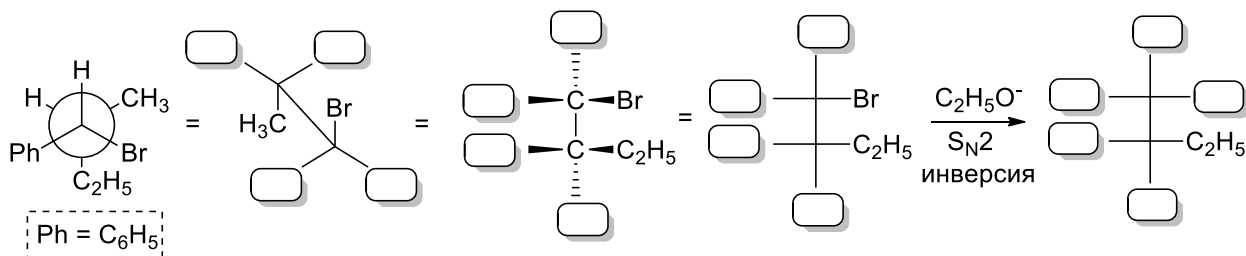
Исследования механизмов реакции нужны не только для того, чтобы задавать непростые вопросы школьникам или студентам, но и для оптимального выбора условий синтеза органических молекул. Предположим, Вам требуется провести синтез эфира $\text{R}^1\text{-O-R}^2$, используя реакцию Вильямсона: $\text{R}^1\text{-O}^- + \text{R}^2\text{-Br} \rightarrow \text{R}^1\text{-O-R}^2 + \text{Br}^-$. Известно, что реакция Вильямсона протекает по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму. Согласно данным спектроскопии ЯМР, продукт $\text{R}^1\text{-O-R}^2$ содержит два типа атомов H в соотношении 1:3.

3. Расшифруйте структуру эфира $\text{R}^1\text{-O-R}^2$. Имея в своем распоряжении $\text{R}^1\text{-OH}$, $\text{R}^2\text{-OH}$, HBr и Na , а также учитывая Ваш ответ в п. 2, предложите синтез целевого эфира в три стадии. Укажите, какой продукт получится, если в первой и второй стадиях поменять спирты местами.

Результатом тыловой атаки в ходе реакции, протекающей по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму, является *обращение* (инверсия) конфигурации хирального центра в том случае, когда нуклеофильное замещение протекает у этого центра.

Химик-органик Вася Пупкин проводил синтез простого эфира (реакция Вильямсона), используя оптически активный исходный алкилбромид с двумя хиральными центрами и $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^-$ в качестве нуклеофила. Структуру алкилбромида он изобразил в виде проекции Ньюмена, а целевого эфира – в

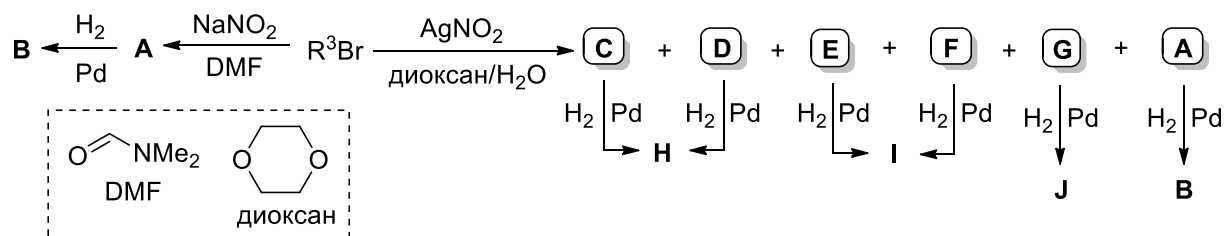
виде проекции Фишера, к которой пришёл последовательно через проекции «лесопильные козлы» и «штрих-клинышек». Но Вася Пупкин был очень неряшливым и пролил хлороформ на лабораторный журнал, в результате чего некоторые заместители в структурах пропали.



4. Восстановите отсутствующие заместители в местах, выделенных рамками. *Будьте внимательны!* Вася Пупкин имел хорошее пространственное воображение и иногда умышленно переворачивал молекулу или вращал связи.

Иногда механизм реакции S_N , а следовательно, и её продукты можно изменять за счёт варьирования условий, например, реагентов или растворителя.

Неизвестный бромид R^3-Br ($\omega_{Br} = 59.19\%$), обесцвечивающий бромную воду, подвергли приведённым ниже превращениям.



Основными продуктами реакции R^3-Br с $AgNO_2$ в смеси диоксан/вода являются соединения **C** и **F**. Вещества R^3-Br , **A**, **C** и **D** могут существовать в виде *цис/транс*-стереоизомеров, а **E**, **F**, **G**, **I** и **J** – в виде энантимеров (содержат хиральный центр); продукты **B**, **H**, **I**, **J** не содержат никаких кратных связей.

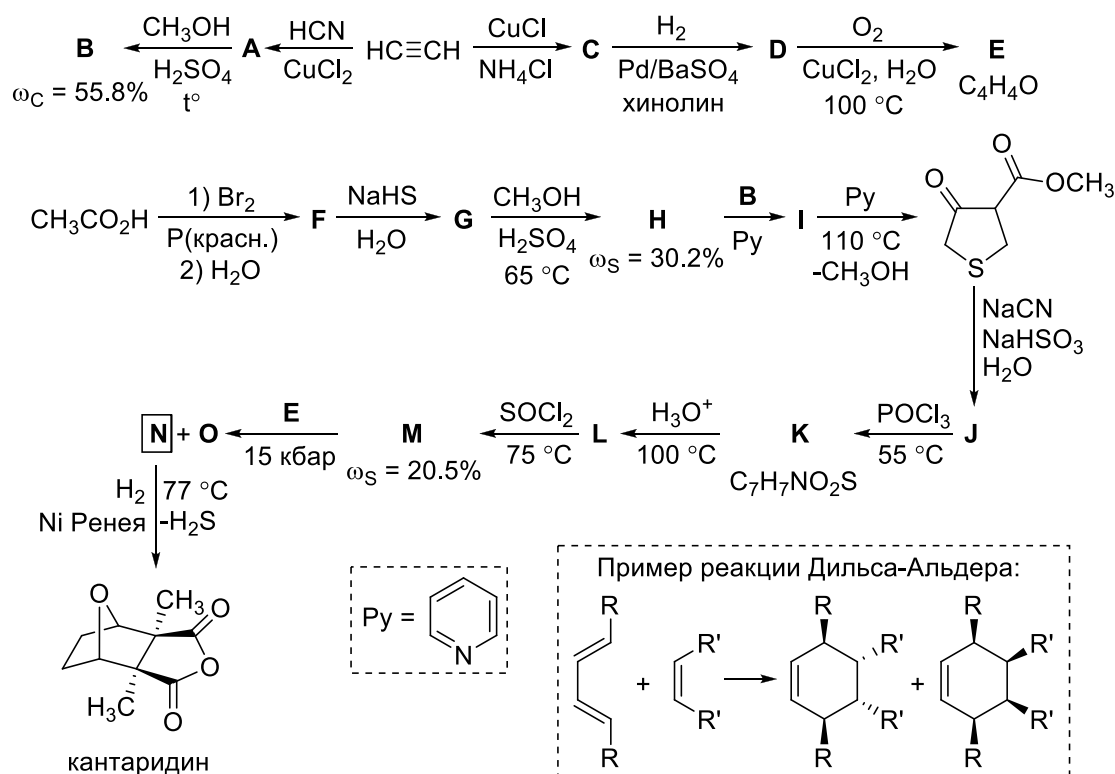
5. Напишите структуры соединений R^3-Br , **A–J**.

6. Укажите, по каким механизмам (S_N1 или S_N2) протекают реакции взаимодействия R^3-Br с $NaNO_2$ в DMF и с $AgNO_2$ в смеси диоксан/ H_2O . Объясните, почему в первой реакции образуется именно вещество **A**, а не его структурный изомер **C**, а во второй реакции – преимущественно образуются

продукты **C** и **F**, а не их структурные изомеры **A** и **G**.

Задача 11-5

Многие жуки семейства нарывников (например, шпанская мушка *Lytta vesicatoria*) содержат весьма ядовитое вещество кантаридин, которое они используют для защиты от хищников. Попадание этого вещества внутрь человеческого организма может привести к крайне серьёзным последствиям, вплоть до летального исхода, а наружный контакт вызывает кожные ожоги и нарывы. Тем не менее, кантаридин находит медицинское применение как компонент средств для удаления бородавок. Несмотря на относительную простоту химической структуры кантаридина, его полный синтез оказался весьма нетривиальной задачей. Ниже приведена схема синтеза кантаридина, ключевой стадией которого являлось взаимодействие гетероциклических веществ **E** и **M** при давлении 15 кбар по реакции Дильса-Альдера (см. схему) с образованием стереоизомерных продуктов **N** и **O**.



1. Приведите структурные формулы соединений **A** – **O**. Учтите, что относительная плотность газа **C** по воздуху равна 1.8.