

**Задача 1 (автор Ю. Н. Медведев)**

1. Из текста задачи и содержания вопросов следует, что все три соли имеют один и тот же качественный состав, причем соль **A** проявляет окислительные свойства. Скорее всего, это нитраты одного и того же металла в разных степенях окисления.

Т.к. массовая доля металла в соли **A** равна  $613/923 = 0,6642$ , то для состава  $Me(NO_3)_n$  запишем:  $w(Me) = \frac{A(Me)}{A(Me) + 62n} = 0,6642$ , откуда  $A(Me) = 122,6n$ . Перебором по  $n$  удостоверяемся,

что ни при одном из  $n$  реальных вариантов нет.

Массовая доля металла в соли **B** равна  $613/799 = 0,7672$ , следовательно  $w(Me) = \frac{A(Me)}{A(Me) + 62n} = 0,7672$ , откуда  $A(Me) = 204,3n$ . При  $n = 1$  имеем  $A(Me) = 204,3$  т.е. металл – это

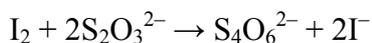
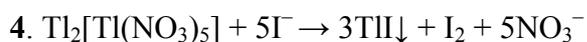
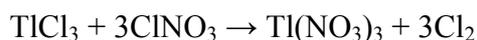
таллий. «Таллос» по-гречески – молодая зеленая ветвь (по окрашиванию пламени соединениями таллия).

2. Из п.1 следует, что соль **B** –  $TlNO_3$ , а соль **A** не относится к солям типа  $Me(NO_3)_n$ . Поскольку для химии таллия характерны две степени окисления (+I и +III), то соль **A** может быть смешанной солью  $Tl(I)$  и  $Tl(III)$ .

Для соли **A** имеем соотношение  $Tl : NO_3 = 66,42/204,38 : 33,58/62 = 0,325 : 0,542 = 1 : 1,67 = 3 : 5$ , т.е.  $Tl_3(NO_3)_5$  или  $2TlNO_3 \cdot Tl(NO_3)_3$  или  $Tl_2[Tl(NO_3)_5]$ .

3. Еще одна соль с тем же качественным составом –  $Tl(NO_3)_3$ . Безводный нитрат таллия невозможно получить из водного раствора. Для получения  $Tl(NO_3)_3$  используют реакции типа:

$Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O_{\text{крист.}} + 3N_2O_5 \rightarrow Tl(NO_3)_3 + 6HNO_3$  (с последующим удалением  $HNO_3$  в вакууме)

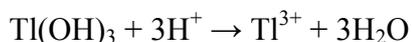


$$v(Tl^{3+}) = 0,923 / 923 = 0,001 \text{ моль}, v(I_2) = v(Tl^{3+}) = 0,001 \text{ моль}$$

$$v(S_2O_3^{2-}) = 2v(I_2) = 0,002 \text{ моль}$$

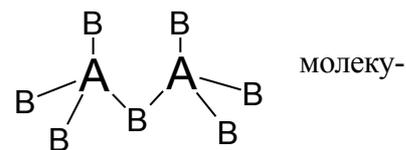
$$V(S_2O_3^{2-}) = v/C = 0,002/0,05 = 0,04 \text{ л} = 40 \text{ мл}$$

5. Уравнения реакций:



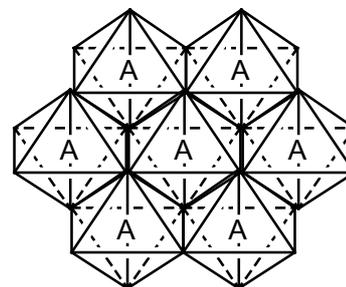
**Задача 2 (автор Ю. Н. Медведев)**

1. Состав соединения I определить наиболее просто. Два тетраэдра, сочлененные через одну общую вершину, образуют молекулярную структуру  $A_2B_7$ :

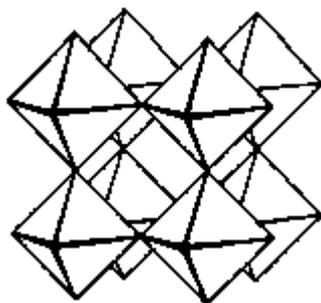


Структура соединения II, в которой каждый октаэдр  $AB_6$  объединен с шестью другими посредством шести ребер, может быть представлена так:

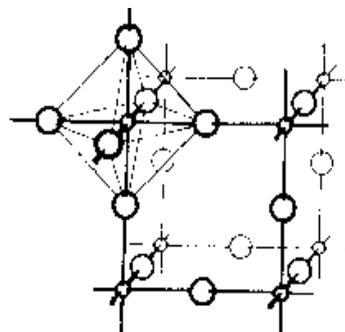
Очевидно, что это слоистая полимерная структура. Из рисунка следует стехиометрический состав соединения II:  $AB_2$ .



Структура соединения III основана на трехмерном бесконечном каркасе из анионных октаэдров, в центрах которых находятся катионы:



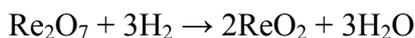
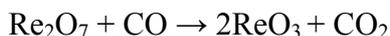
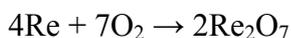
или так:



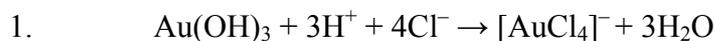
Стехиометрический состав соединения III  $AB_3$ .

2. Если предположить, что степень окисления элемента **B** постоянна и равна  $-2$ , то из стехиометрического состава следует, что элемент **A** может иметь степени окисления  $+7$  (соединение I),  $+4$  (соединение II),  $+6$  (соединение III). Скорее всего, элемент **B** – это кислород (сера или селен не образуют молекулярных структур типа  $A_2B_7$ ). Элемент **A** следует искать в VII группе периодической системы, скорее всего – это рений (марганец и технеций не образуют устойчивого оксида  $MnO_3$ ). Итак  $A - Re$ ,  $B - O$ , соединение I –  $Re_2O_7$ , II –  $ReO_2$ , III –  $ReO_3$ .

3. Например:



### Задача 3 (автор Ю. Н. Медведев)



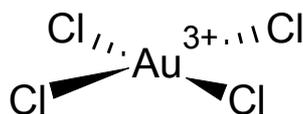
$$\Delta H = -96,1 \text{ кДж}$$



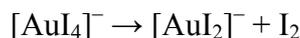
$$\Delta H = -153,8 \text{ кДж}$$

Тетрахлоро(-бromo)аурат(III)-ионы.





3. Устойчивость бромидного комплекса больше, чем хлоридного. В соответствии с принципом Пирсона золота (3+), как мягкая льюисова кислота, будет образовывать более прочное соединение с бромид-ионом как более мягким (по сравнению с хлорид-ионом) основанием.
4. По этой же причине (п.3) иодидные комплексы должны быть еще более устойчивы по сравнению с хлоридными и бромидными, однако довольно сильные окислительные свойства  $Au^{3+}$  и хорошие восстановительные свойства иодид-ионов обуславливают легкость протекания окислительно-восстановительной реакции:



5. Вычтем из первого уравнения второе (см. п. 1) и получим:



$$\text{Степень превращения } \alpha = 2,13 \text{ кДж} / 57,7 \text{ кДж} = 3,7\%$$

Равновесные концентрации составят:

$$[AuCl_4^-] = 0,037 \text{ M}$$

$$[Br^-] = (4 \cdot 0,037) \text{ M}$$

$$[AuBr_4^-] = (1 - 0,037) \text{ M}$$

$$[Cl^-] = (4 - 4 \cdot 0,037) \text{ M}$$

Константа равновесия равна:

$$K = \frac{[AuCl_4^-][Br^-]^4}{[AuBr_4^-][Cl^-]^4} = \frac{0,037 \cdot (4 \cdot 0,037)^4}{(1 - 0,037) \cdot (4 - 4 \cdot 0,037)^4} = 8,35 \cdot 10^{-8}$$

6. Константа равновесия реакции перелигандирования (лигандного обмена) (см. п. 5) следующим образом связана с константами устойчивости бромидного и хлоридного комплексов:

$$K = \frac{\beta_4(AuCl_4^-)}{\beta_4(AuBr_4^-)}$$

откуда  $\beta_4(AuBr_4^-) = \frac{\beta_4(AuCl_4^-)}{K} = \frac{2 \cdot 10^{21}}{8,35 \cdot 10^{-8}} = 2,4 \cdot 10^{28}$  (современное справочное значение  $3,1 \cdot 10^{31}$ ).

#### Задача 4 (автор Ю. Н. Медведев)

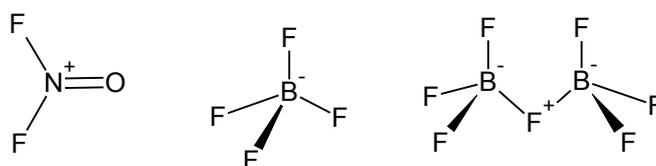
1–5. Поскольку основные работы Бартлетта связаны с фторидами инертных газов, фторидами галогенов, фторидами элементов в высших степенях окисления, то простое вещество X скорее всего фтор  $F_2$ . Подтверждение этому – в масс-спектре, который содержит частицу с

массовым числом 19, т.е.  $F^+$ . Остальные ионы, вероятно,  $O^+$  (16),  $N^+$  (14),  $NF^+$  (33 = 14 + 19),  $NO^+$  (30 = 14 + 16),  $NOF_2^+$  (68 = 14 + 16 + 38).

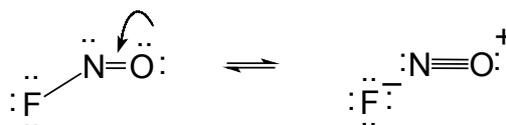
Основной продукт взаимодействия  $NO$  и  $F_2$  – фтористый нитрозил  $NOF$  (продукт Z). Поскольку  $\nu$  эквивалентов иода равно  $1,5 \cdot 2 = 3$  ммоль, то столько же ммоль эквивалентов и продукта Y. Следовательно, азот, превращаясь в  $NO$ , принимает 3 электрона, т.е. Y содержит азот в степени окисления +5. Продукт Y может быть  $NOF_3$ . Соединение с тем же качественным составом  $NO_2F$  – фтористый нитроний, фторид нитронила.



7.  $NOF_3 \cdot BF_3$  или  $(NOF_2^+)BF_4^-$  и  $NOF_3 \cdot 2BF_3$  или  $(NOF_2^+)B_2F_7^-$ . Катион  $NOF_2^+$  – плоский треугольник ( $sp^2$ ), анионы – тетраэдр ( $sp^3$ ) или два сочлененных через общую вершину тетраэдра:



8.  $\nu(NO)$  в ИК-спектрах  $NOF_3$  и  $NOF$  равны, соответственно, 1697 и 1844  $cm^{-1}$ . Кратность связи  $NO$  в  $NOF$  повышена за счет ионно-ковалентного резонанса:



что и приводит к повышению частоты  $\nu(NO)$ .



при 200К:  $P(NO F_3) = P(BF_3) = 1/2 \cdot 13,2/760 = 8,68 \cdot 10^{-3}$  атм.

при 219К:  $P(NO F_3) = P(BF_3) = 0,109$  атм.

$$K_p = P(NO F_3) \cdot P(BF_3)$$

$$K_{p, 200} = 7,53 \cdot 10^{-5}$$

$$K_{p, 219} = 1,19 \cdot 10^{-2}$$

$\ln K_{219}/K_{200} = \Delta H/R \cdot (1/200 - 1/219)$ , откуда  $\Delta H_{реакц} = 97,0$  кДж

$\Delta H_{обр}(NOF_3 \cdot BF_3) = \Delta H_{обр}(NOF_3) + \Delta H_{обр}(BF_3) - \Delta H_{реакц} = -1414$  кДж/моль (справочное значение – 1350 кДж/моль).

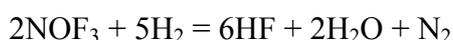
10. Если исходить из 4-ковалентности азота, то строение может быть передано формулой 1:



формула 1

формула 2

Однако, многие авторы с учетом исключительной прочности NO-связи, ее малой длины (1,16 Å), малого значения дипольного момента (0,3D) исключают трактовку NOF<sub>3</sub> по типу N-оксидов. Действительно, в недавнем теоретическом расчете показано, что кратность связи NO достигает значения 1,8 (почти 2!), что позволяет говорить о 5-ковалентности азота (в химическом связывании принимают участие 3d-орбитали атома азота). В таком случае тетраэдрическая молекула может быть представлена формулой 2.

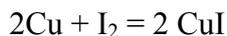


### Задача 5 (автор А.И.Жиров)

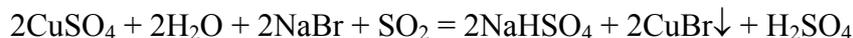
1. Для меди.

2. CuΓ (где Γ - галогенид-ион: Cl, Br, I).

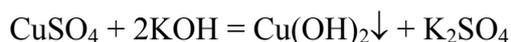
а)



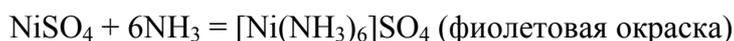
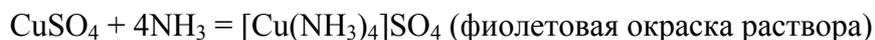
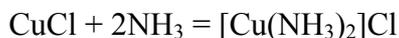
б)



3.



4.

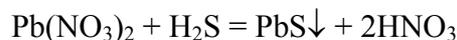
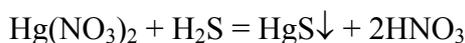
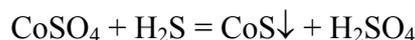
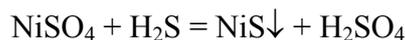
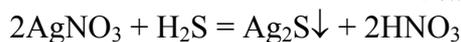


Ионы никеля(II) и меди(II) можно различить по окраске осаждаемого гидроксида (синий для меди и светло-зеленый для никеля) или по реакции с диметилглиоксимом (различная окраска).

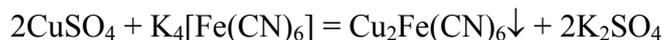
5.



Черные осадки сульфидов могут давать ионы серебра (I), никеля(II), кобальта (II), ртути (II) и свинца (II):



6.



### Задача 6 (автор А. И. Жиров)

1. Соотношение N : Cl = 13,25/14 : 33,55/35,45 = 0,946 : 0,946 = 1 : 1

Азот не может входить в соединение в составе нитрат -иона (по массе). Наиболее вероятно, что он находится в форме аммиака. Тогда атомная масса элемента будет равна:

на 1 атом хлора (аммиака) - 53,21 (?)

на 2 - 106,4 (Pd)

на 3 - 159,6 (Tb - ?)

на 4 - 212,8 (?)

Таким образом, элемент - палладий. Он был открыт (получен в форме простого вещества) в 1803 году У.Х.Волластоном (Вулластон) (W.H. Wollaston).

2 -3. Исходя из растворимости и низкой электропроводности можно полагать, что соединения II и III имеют молекулярное строение, а соединение I является электролитом (состоит из двух ионов).

Тогда II и III имеют состав  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$ , а соединение I -  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)][\text{PdCl}_4]$ . Соединения II и III являются изомерами (цис- и транс-), что соответствует их квадратному строению.



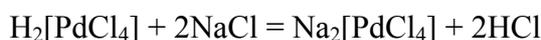
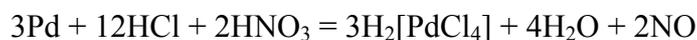
I -  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)][\text{PdCl}_4]$  - тетраамминпалладий(II) тетрахлоропалладат(II), соль Вокелена.

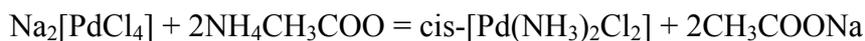
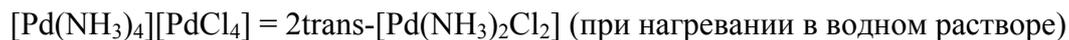
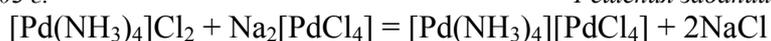
II - транс- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  - транс-димаминадихлоропалладий(II) (палладозаммин).

III- цис- $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$  - цис-димаминадихлоропалладий(II).

4. Имеет право на существование  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}][\text{Pd}(\text{NH}_3)\text{Cl}_3]$ , хотя практическое получение его затруднено высокой растворимостью и достаточно быстрым лигандным обменом.

5.





6. Электрохимия, электропроводность растворов, И.Гитторф.

7. С.А.Аррениус, "В признание особого значения теории электролитической диссоциации для развития химии".

### Задача 7 (автор В.А.Реутов).

1. Возьмем два хлорида **С** и **Е**. Из закона эквивалента эквивалентные массы **А** в этих хлоридах равны соответственно:

$$\mathcal{E}_{M1} = 35.45 \cdot 35.12 / (100 - 35.12) = 19.19 \text{ г/моль,}$$

$$\mathcal{E}_{M2} = 35.45 \cdot 57.50 / (100 - 57.50) = 47.96 \text{ г/моль.}$$

Учитывая, что  $\mathcal{E}_M = A/n$ , где  $n$  – валентность (небольшие целые числа), получаем, что атомная масса металла равна 95.95 и 95.92 г/моль, для валентностей 5 и 2, соответственно. Следовательно, металл **А** – молибден. Проводя вычисления для прочих галогенидов, получаем их формулы: **В** –  $\text{MoF}_6$  – фторид молибдена(VI) или гексафторид молибдена, **С** –  $\text{MoCl}_5$  – хлорид молибдена(V) или пентахлорид молибдена, **Д** –  $\text{MoBr}_4$  – бромид молибдена(IV) или тетрафторид молибдена, **Е** –  $\text{MoI}_2$  и **Е** –  $\text{MoCl}_2$  иодид и хлорид молибдена(II).

$$\mathbf{B} \quad \text{MoF}_6 \quad 95.94 + 6 \cdot 19.00 = 209.94 \quad 45.70$$

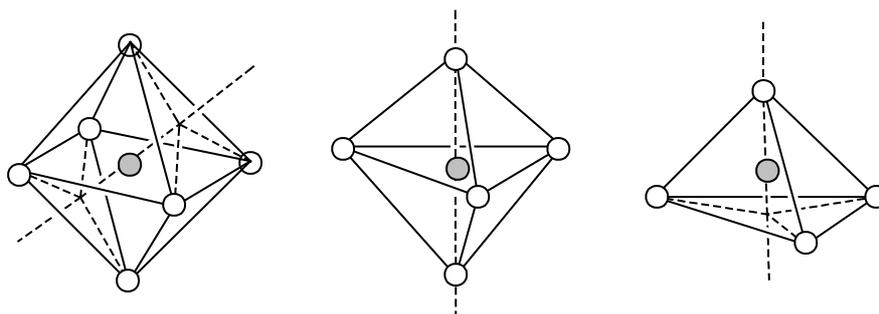
$$\mathbf{C} \quad \text{MoCl}_5 \quad 95.94 + 5 \cdot 35.45 = 273.19 \quad 35.12$$

$$\mathbf{D} \quad \text{MoBr}_4 \quad 95.94 + 4 \cdot 79.90 = 415.54 \quad 23.09$$

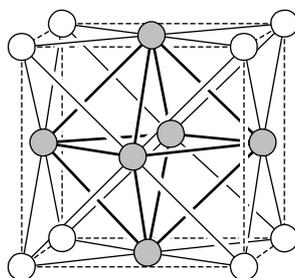
$$\mathbf{E} \quad \text{MoI}_2 \quad 95.94 + 2 \cdot 126.90 = 349.74 \quad 27.43$$

$$\mathbf{F} \quad \text{MoCl}_2 \quad 95.94 + 2 \cdot 35.45 = 166.84 \quad 57.50$$

2. Пространственное строение веществ **В**, **С** и **Д** в газовой фазе очевидно. Это октаэдр, тригональная бипирамида и тетраэдр, соответственно. На рисунке приведены примеры осей третьего порядка: в октаэдре таких осей четыре (оси проходят через центры противоположных граней), в тетраэдре – тоже четыре оси третьего порядка (проходят через вершину и центр противоположной грани), в тригональной бипирамиде – одна ось (проходит через две вершины).

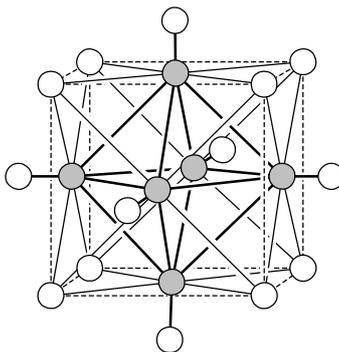


Наличие оси третьего порядка в **Е** и **Е** свидетельствует о том, что простейшая формула этих соединений не соответствует истинной. Учтем дополнительный фактор о том, что в этих галогенидах атомы галогена неэквивалентны, и содержание мостиковых атомов галогена составляет  $2/3$  от общего числа атомов галогена. Тогда формула соединения должна быть получена из формулы  $MoX_2$  умножением последней на число, кратное трем. Рассмотрим два простейших варианта:  $Mo_3X_6$  и  $Mo_6X_{12}$ . Принципиально можно предложить структуру кластера  $Mo_3X_4^{2+}$ , содержащую ось третьего порядка, однако атомы галогенов в такой структуре не будут эквивалентны. Кластер  $Mo_6X_8^{4+}$  представляет собой высокосимметричную фигуру, в которой атомы галогена находятся в вершинах куба и выступают в качестве мостиковых одновременно для трех атомов металла. Атомы молибдена находятся в вершинах октаэдра, вписанного в куб, т.е. в центрах граней куба.

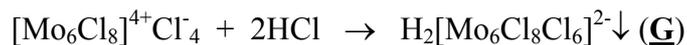


3. Количество электронов на валентной оболочке каждого атома молибдена равно 16. Это значение легко получается из следующих расчетов. У атома молибдена 4 собственных электронов на валентном слое (электронная конфигурация иона  $Mo^{2+} - 4d^4$ ). По каждой из четырех связей Mo-Mo атом металла получает по одному электрону. По каждой из трех донорноакцепторных (координационных) связей  $Cl \rightarrow Mo$  атом металла получает еще по два электрона. Итого:  $4+4+6 = 16$ .

Исходя из правила эффективного атомного номера, для атома металла в кластерах устойчивым состоянием может считаться такое при 18 электронах на валентном слое (т.е. полностью заполненные s, p и d орбитали валентного уровня). Следовательно, атомы молибдена в указанном кластере электронодефицитны и могут присоединять еще один лиганд, приобретая при этом недостающие два электрона. Тогда ожидаемая структура образуемого кластера  $Mo_6X_{14}^{2-}$ :



Реакцию получения такого кластера можно описать уравнением реакции:



Т.к. содержание молибдена в приведенной формуле кластера не соответствует приведенному в условиях задачи, соединение выпадает в осадок в виде гидрата. Из данных элементного анализа следует формула  $\text{H}_2^+[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$  или более правильно  $(\text{H}_3\text{O})^+_2[\text{Mo}_6\text{Cl}_8\text{Cl}_6]^{2-}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

### Задача 8 (автор В.А.Емельянов).

1. Можно заметить, что суммарное содержание элементов ни для одного вещества не составляет 100 %. Единственным элементом, присутствующим во всех описанных процессах и не приведенным в таблице, является кислород, анализ на который обычно не проводят. Поделив содержание каждого из элементов на его атомную массу и нормировав на 1 атом рутения, получим брутто-составы для всех соединений.

НИХРА -  $\text{N}_3\text{H}_8\text{RuOCl}_5$ ;

НИТРУН -  $\text{Na}_2\text{RuN}_5\text{H}_5\text{O}_{12}$ ;

В -  $\text{K}_2\text{RuN}_5\text{HO}_{10}$ ;

Г -  $\text{K}_4\text{RuN}_6\text{O}_{12}$ ;

Д -  $\text{K}_2\text{RuNOCl}_5$ .

Самое простое соединение - Г, учитывая к тому же, что оно получается в избытке  $\text{KNO}_2$ :

Г -  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6]$  - гексанитрорутенат калия.

Если Вы прочитали эпиграф к задаче, то нет проблем и с веществом Д:

Д -  $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  - нитрозопентахлорорутенат калия.

Соль НИХРА очень похожа на Д, если катионы калия в нем заменить на катионы аммония:

НИХРА -  $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$  - нитрозопентахлорорутенат аммония.

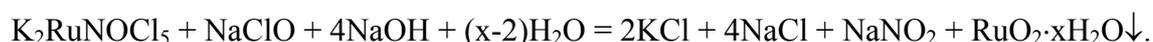
Комплекс В имеет состав, подталкивающий к строению  $\text{K}_2[\text{RuH}(\text{NO}_2)_5]$ , но, возвращаясь к «чрезвычайно устойчивой группировке  $(\text{RuNO})^{3+}$ » и учитывая создаваемую нитритом щелочную среду, можно выйти и на его действительное строение и название:

В -  $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]$  - нитрозотетранитрогидроксорутенат калия.

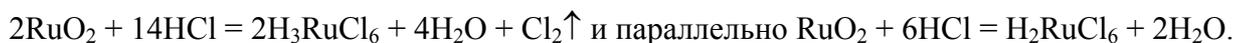
В таком случае НИТРУН, содержащий тот же анион, - соль с кристаллизационной водой:

НИТРУН -  $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  - нитрозотетранитрогидроксорутенат натрия дигидрат.

2. Гипохлорит натрия в щелочной среде окисляет соединения рутения(III) и даже нитрозокомплексы до диоксида, причем NO-группа (формально  $\text{NO}^+$ ) в результате реакции с нуклеофилом ( $\text{OH}^-$ ) дает нитрит-ион, что установлено методом ЯМР  $^{14}\text{N}$ :



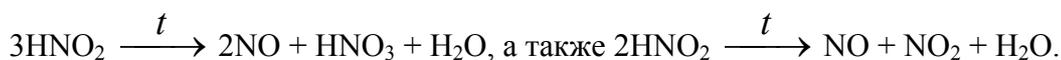
Гидратированный диоксид рутения, черный, выделяющийся в виде взвеси мелких частиц, забивающий поры и потому фильтрующийся с большим трудом, блестящий на вид и жирный на ощупь, словом, самый что ни на есть «гуталин», при растворении в крепкой соляной кислоте дает смесь хлорокомплексов рутения (III) и (IV):



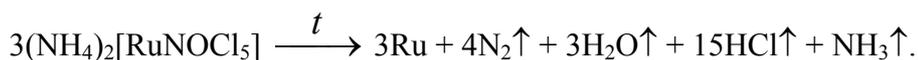
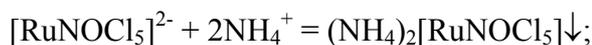
И те, и другие при взаимодействии с нитритом в кислой среде дают нитрозохлорокомплексы:



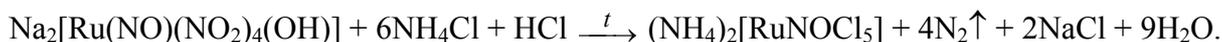
Нитрит натрия берут в небольшом избытке, поскольку часть его при нагревании в кислой среде диспропорционирует, давая оксиды азота и азотную кислоту:



Реакции осаждения НИХРА и его прокаливания:

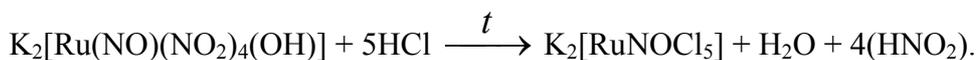


Обработка НИХРА нитритами натрия и калия и его получение из соли НИТРУН:



Здесь и далее в качестве одного из продуктов приведена азотистая кислота, которая при температурах проведения процессов диспропорционирует по маршрутам, приведенным ранее.

Взаимодействие В и Г с соляной кислотой с образованием Д:



3. Раствор А, помимо гексахлорокомплексов, доля которых на самом деле и не очень высока, содержит также аквахлорокомплексы рутения(III) и не мономерные оксохлоро- и оксоаквахлорокомплексы рутения(IV):  $[\text{RuCl}_6]^{3-}$ ,  $[\text{RuCl}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ ,  $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ ,  $[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]^{4-}$  и т. д. Обработка такого раствора нитритом натрия в солянокислой среде приводит к образованию нитрозохлороаквакомплексов рутения, находящихся в равновесии с нитрозопентахлорорутенат-ионом (раствор Б):  $[\text{RuNOCl}_5]^{2-} + \text{H}_2\text{O} = [\text{RuNOCl}_4(\text{H}_2\text{O})]^- + \text{Cl}^-$  и т. д. При добавлении избытка хлорида аммония при комнатной температуре осаждается только анион  $[\text{RuNOCl}_5]^{2-}$ . Выделение из

раствора осадка  $(\text{NH}_4)_2[\text{RuNOCl}_5]$ , образующегося при повторном нагревании, приводит к смещению равновесия и почти количественному осаждению рутения в виде соли НИХРА.

4. Как в случае  $\text{NaNO}_2$ , так и в случае  $\text{KNO}_2$  первым продуктом реакции является нитрозотетранитрогидроксиокомплекс, который при избытке нитрита находится в равновесии с гексанитроформой, доля которой в растворе, однако, очень мала:



Тем не менее, низкая растворимость гексанитрорутената калия, обеспечивающая его выделение в осадок, приводит к смещению равновесия и позволяет получать этот продукт с высоким выходом, вплоть до количественного. Если взять большой избыток насыщенного раствора нитрита натрия и обрабатывать им комплексы рутения при температуре кипения раствора, то натриевая соль гексанитрокомплекса также может быть получена, но ее выход даже в таких жестких условиях составляет не более 20 %.

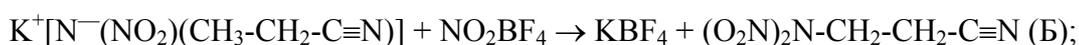
5. При растворении солей гексанитрокомплекса рутения в воде раствор подщелачивается, что особенно заметно при нагревании:



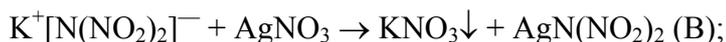
То есть нагретый раствор соли В содержит соль Г, нитрит и гидроксид калия.

### Задача 9 (автор В.А.Емельянов).

1-2. Само название «динитрамид» и его взрывчатые свойства позволяют полагать, что это соединение содержит азот в различных степенях окисления. Учитывая его неорганическую природу, простейшая формула такого вещества, содержащего амидный азот и две нитрогруппы, выглядит как  $\text{NH}(\text{NO}_2)_2$ . К такому же выводу можно прийти, рассмотрев методику органического синтеза его калиевой соли:

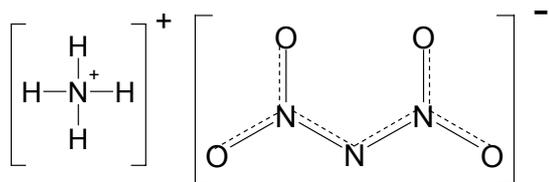


Для доказательства строения КДНА была использована реакция алкилирования серебряной соли метилиодидом (сам КДНА не вступает в реакцию с  $\text{MeI}$  из-за низкой нуклеофильности аниона):

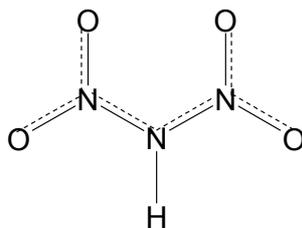


Полученное вещество Г оказалось идентичным известному метил-N,N-динитрамину.

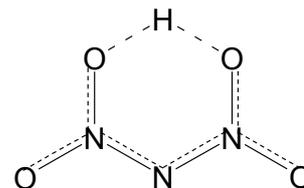
Брутто-состав «продукта 412» легко рассчитывается из условия задачи:  $\text{N} : \text{H} : \text{O} = 45,2/14 : 3,2/1 : 51,6/16 = 1 : 1 : 1$ , в то время как в самом динитрамиде это соотношение  $3 : 1 : 4$ , т. е. их составы отличаются точно на молекулу аммиака. В таком случае «продукт 412» это динитрамид аммония (АДНА). Его строение и строение двух форм ДНА приведены на рисунке.



"Продукт 412"

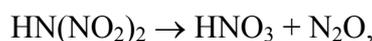


"Истинная(NH) форма"

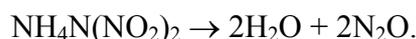


"Аци-форма"

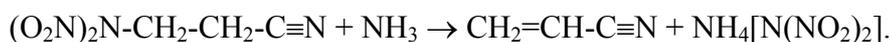
Основными продуктами разложения ДНА являются азотная кислота и закись азота:



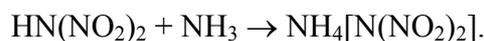
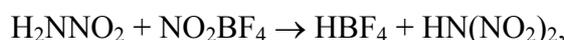
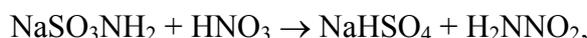
однако реакция обычно сопровождается образованием и других оксидов азота (видимо, в результате вторичных процессов). АДНА при разложении дает закись азота и воду:



3. Обработка N,N-динитро-β-аминопропионитрила (соединение Б) спиртовым раствором аммиака дает возможность получать непосредственно АДНА:

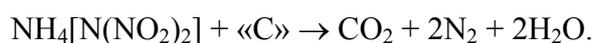


Неорганический метод синтеза заключается в нитровании нитрамида с последующей нейтрализацией получающегося ДНА аммиаком. Наиболее гладко процесс нитрования протекает в ацетонитриле с участием в качестве нитрующих агентов тетрафторбората или фторсульфоната нитрония. Сам нитрамид проще всего получать по описанной методике:



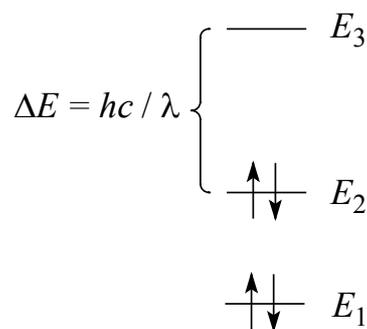
4. Чрезвычайно высокая устойчивость аниона ДНА, обусловленная сопряжением, показанным на рисунке, приводит к тому, что ДНА является одной из сильнейших неорганических кислот ( $K_a \sim 4 \cdot 10^5$ ), существенно превосходя в этом отношении азотную и серную кислоты и уступая только некоторым галогеноводородам и хлорной кислоте.

5. Продукты сгорания твердотопливных композиций на основе перхлората аммония содержат в заметном количестве весьма токсичный хлороводород, в то время как АДНА при восстановлении дает только азот и воду:



### Задача 10 (автор В.В.Еремин).

1. В молекуле бутадиена 4 π-электрона.
2. Электронные уровни энергии молекулы бутадиена имеют вид:



Четыре электрона занимают два низших уровня энергии. На каждом уровне, по принципу Паули, может находиться два электрона. Высший заполненный уровень в основном состоянии имеет квантовое число  $n = 2$ , неспаренных электронов в этом состоянии нет.

3. Низший свободный уровень имеет квантовое число  $n = 3$ . Разница в энергии между этим уровнем и высшим заполненным равна энергии кванта света:

$$\Delta E = E_3 - E_2 = \frac{h^2}{8mL^2}(3^2 - 2^2) = \frac{hc}{\lambda}$$

откуда

$$L = \sqrt{\frac{5h\lambda}{8mc}} = \sqrt{\frac{5 \cdot 6,63 \cdot 10^{-34} \cdot 210 \cdot 10^{-9}}{8 \cdot 9,11 \cdot 10^{-31} \cdot 3,00 \cdot 10^8}} = 5,64 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 0,564 \text{ нм.}$$

Полученное значение на одну треть превышает сумму длин углерод-углеродных связей в бутadiене:  $0,136 + 0,148 + 0,136 = 0,420$  нм. Это можно объяснить тем, что некоторая часть  $\pi$ -электронной плотности находится в пространстве за ядрами, т.е. за пределами углеродного скелета.

4. В молекуле бутadiена два электрона находятся на первом уровне, а два электрона – на втором. Общая энергия  $\pi$ -электронной системы:

$$E_{\pi} = 2E_1 + 2E_2 = 2 \frac{h^2}{8mL^2}(1^2 + 2^2) = 10 \frac{h^2}{8mL^2}.$$

В гипотетической молекуле с изолированными двойными связями 4 электрона находятся в двух одинаковых ящиках, причем все они – на первом энергетическом уровне:

$$E_{\text{изол}} = 4E_1 = 4 \frac{h^2 \cdot 1^2}{8mW^2}.$$

По условию,  $E_{\text{изол}} = 1,05 \cdot E_{\pi}$ , откуда

$$W = L \cdot \sqrt{\frac{4}{1,05 \cdot 10}} = 0,348 \text{ нм.}$$

**Ответ.** 1. 6  $\pi$ -электронов.

2.  $n = 2$ , неспаренных электронов нет.

3.  $L = 0,564$  нм.

4.  $W = 0,348$  нм.

**Задача 11 (автор М.А.Ильин).**

1. **X** – элементарноорганическое соединение. Найдем соотношение углерода и водорода в **X**:

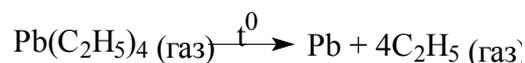
$$C : H = \frac{29,72}{12} : \frac{6,19}{1} = 1 : 2,5 = 2 : 5$$

Таким образом, формулу **X** можно записать в виде  $M(C_2H_5)_n$ . Обозначив атомную массу металла **M** как  $m$ , составим уравнение и решим его:

$$\frac{m}{m + 29 \cdot n} = 0,641 \Rightarrow m = 51,8 \cdot n$$

Единственным разумным вариантом является  $m = 207,4$  а.е.м. при  $n = 4$  – свинец. Следовательно, **X** – тетраэтилсвинец –  $Pb(C_2H_5)_4$ .

2. В описанном эксперименте происходит разложение тетраэтилсвинца по уравнению:



В результате реакции разлагается 10 % тетраэтилсвинца, следовательно, объем газовой смеси увеличится в  $1 + (4 \cdot 0,05 \cdot 0,1) = 1,02$  раза, и ее скорость движения между зеркалами тоже возрастет в 1,02 раза. Учитывая, что смесь, попадая в трубку, еще и нагревается с  $-25^\circ C$  (248 К) до  $50^\circ C$  (323 К), вычислим объемную скорость ее движения в трубке:

$$V = \frac{280 \cdot 1,02 \cdot 323}{248} \approx 372 \text{ мл/с}$$

Найдем линейную скорость передвижения газа  $U = V/S$ , где  $S$  – площадь сечения трубки:

$$S = \frac{\pi \cdot d^2}{4} \Rightarrow U = \frac{V \cdot 4}{\pi \cdot d^2} = \frac{372 \cdot 4}{3,14 \cdot 0,6^2} \approx 1316 \text{ см/с} \approx 13,2 \text{ м/с}$$

Тогда время, которое должен прожить радикал в условиях опыта Ф. Панета, составляет:

$$\tau = \frac{L}{U} = \frac{20}{1316} \approx 0,015 \text{ с}$$

3. Объем тетраэтилсвинца ( $\varphi$ ) (его парциальное давление на входе  $2/760 = 2,63 \cdot 10^{-3}$  атм.), который пройдет за 1 ч (3600 с) через установку Панета составляет:  $\varphi = 280 \cdot 0,05 \cdot 3600 = 50400$  мл = 50,4 л. Количество его составит:

$$\nu(Pb(C_2H_5)_4) = \frac{p \cdot \varphi}{R \cdot T} = \frac{2,63 \cdot 10^{-3} \cdot 50,4}{0,082 \cdot 248} \approx 6,52 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Учитывая, что степень разложения  $Pb(C_2H_5)_4$  10 %, найдем количество образовавшегося свинца и его массу:  $\nu(Pb) = 6,52 \cdot 10^{-3} \cdot 0,1 = 6,52 \cdot 10^{-4}$  моль;  $m(Pb) = 0,135$  г.

Сурьмяное зеркало исчезает за счет протекания реакции:  $Sb + 3C_2H_5 \cdot \rightarrow Sb(C_2H_5)_3$ .

Количество этильных радикалов, реагирующих с сурьмяным зеркалом равно:

$\nu(\text{C}_2\text{H}_5\cdot) = 6,52 \cdot 10^{-4} \cdot 4 \cdot 0,1 = 2,61 \cdot 10^{-4}$  моль, а количество прореагировавшей сурьмы в три раза меньше:  $\nu(\text{Sb}) = 2,61 \cdot 10^{-4} / 3 = 8,7 \cdot 10^{-5}$  моль. Тогда масса сурьмы  $m(\text{Sb}) = 1,06 \cdot 10^{-2}$  г.

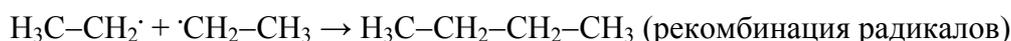
Следовательно, изменение массы:  $\Delta m = 0,135 - 1,06 \cdot 10^{-2} = 0,124$  г.

4. Пусть  $\tau_1$  – время, которое должен прожить радикал в трубке диаметром 15 мм. Тогда:

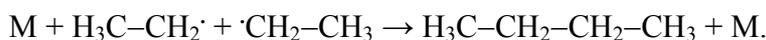
$$\frac{\tau_1}{\tau} = \frac{L/U_1}{L/U_2} = \frac{U_2}{U_1} = \frac{4 \cdot V / \pi \cdot d_2^2}{4 \cdot V / \pi \cdot d_1^2} = \frac{d_1^2}{d_2^2} = \left(\frac{15}{6}\right)^2 \approx 6,25$$

Следовательно, время  $\tau_1$  примерно в 6,25 раз больше  $\tau$ .

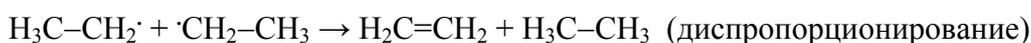
5. Уравнения наиболее вероятных реакций, в результате которых образующиеся свободные радикалы исчезают из газовой фазы:



*В действительности эта реакция более сложна. Рекомбинация не может происходить в результате бимолекулярного столкновения, т.к. энергия обоих радикалов равна или больше, чем энергия, необходимая для разрыва молекулы продукта на два исходных свободных радикала. Рекомбинация двух радикалов в газовой фазе возможна только при тримолекулярном столкновении с «третьей частицей» М – молекулой инертного газа или стенкой трубки, поглощающей большую часть энергии рекомбинации:*



Кроме рекомбинации возможна реакция диспропорционирования радикалов:



Кроме того, возможна реакция радикала молекулой продукта (перенос радикального центра):



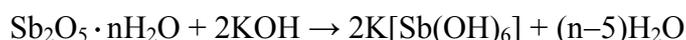
Гибель образующихся радикалов происходит преимущественно на стенках трубки.

6. Жидкость Y могла состоять из триэтилсурьмы и непрореагировавших остатков тетраэтилсвинца, образовавшаяся в очень малых количествах. Бутан, этилен или этан при таком низком давлении будут находиться в газообразном состоянии.

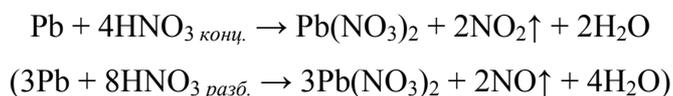
7. Удалить оставшееся сурьмяное зеркало можно, например, кипячением трубки с концентрированной азотной кислотой:



Белый налет сурьмяной кислоты можно легко удалить со стенок трубки раствором KOH:

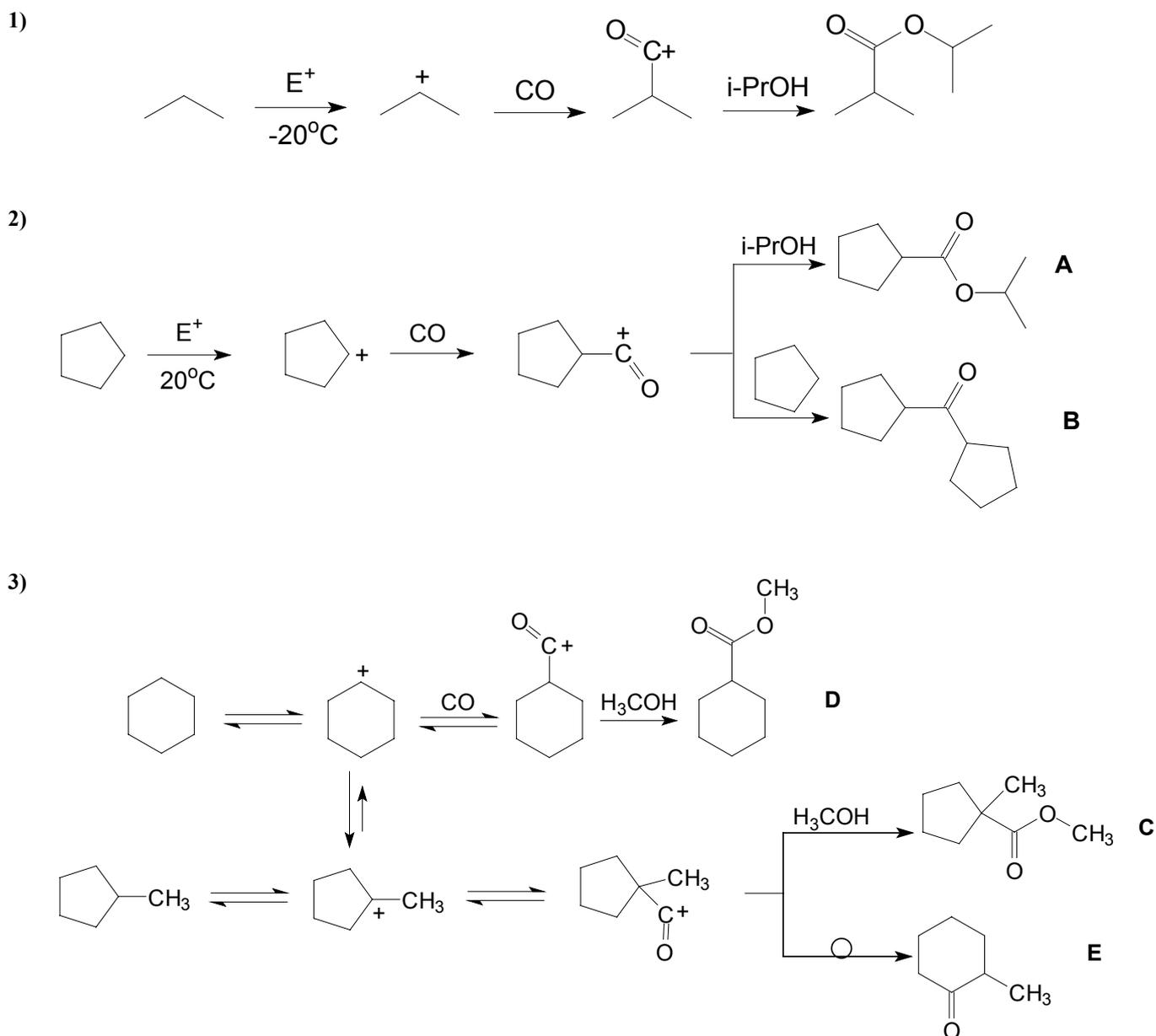


Свинцовое зеркало, полученное после опыта, можно также удалить растворением в азотной кислоте:



8. Наиболее современным и удобным методом детектирования частиц с неспаренными электронами на сегодняшний день является **спектроскопия электронного парамагнитного резонанса (ЭПР)**. Явление ЭПР было открыто Е. К. Завойским в Казани в 1944 г, и с тех пор начались разработки по использованию этого явления в химических приложениях. Детектирование радикалов чаще всего используется для установления механизмов радикальных реакций.

**Задача 12 (авторы М. Д. Решетова, Е. Д. Смурный)**



(Irena Akhrem, Topic in Catalysis, 6(1998), 27-39, *Selective and effective functionalization of alkanes and cycloalkanes with CO by polyhalomethanes combined with aluminium halides in organic media*)

**Задача 13 (автор С.А.Круподер).**

Избытка кислорода при сжигании вещества X нет: наблюдается полное поглощение образующейся газовой смеси щелочью. Средняя молярная масса этой смеси равна

$22.357 \cdot 2 = 44.714 > 44$ . Следовательно, как минимум, один ее компонент должен быть газообразным при н.у. и иметь молярную массу больше молярной массы  $\text{CO}_2$ , равной 44 г/моль. Из всех продуктов сгорания органических веществ этому требованию удовлетворяет только  $\text{SO}_2$  ( $\text{HBr}$  и  $\text{HI}$  в условиях сгорания окисляются или термически распадаются до свободных галогенов). Тогда вещество  $X$  – органическое производное серы. Резонно предположить, что осадки с известковой и баритовой водой в этом случае – смеси соответствующих карбонатов ( $a$  моль) и сульфитов ( $b$  моль).

Имеем систему уравнений:

$$100a + 120b = 36.40 \text{ (для Ca)}$$

$$197a + 217b = 70.35 \text{ (для Ba)}$$

$$\text{откуда } a=0.28; b=0.07$$

Таким образом, получается вполне разумное соотношение: количество атомов углерода и серы в молекуле вещества  $X$  должно соотноситься как 4:1. При этом в простейшем случае для одного атома серы 11.13 г вещества  $X$  соответствуют 0.07 моль: отсюда получаем молярную массу  $X$ , равную  $11.13/0.07=159$  г/моль. Тогда опять же резонно предположить, что мы с этим случаем и имеем дело: для двух атомов серы  $M_X=159 \cdot 2=318$ , а представить себе жидкое вещество, например, дисульфид, с молярной массой больше, чем 300, достаточно сложно.

Итак, молекула вещества  $X$  при молярной массе 159 г/моль должна содержать 1 атом серы, 4 атома углерода, водород и еще что-то: последнее вытекает из средней молярной массы газовой смеси (44.714), не отвечающей кратному соотношению  $\text{CO}_2$  и  $\text{SO}_2$ . Кислород в качестве "чего-то" отпадает: хотя бы потому, что тогда значение молярной массы  $X$  было бы четным, как у большинства порядочных органических веществ, а 159 – число нечетное! Из нечетности следует, что "что-то" принадлежит нечетной группе Периодической системы – V или VII. Вычтем углерод и серу:  $159-32-12 \cdot 4=79$  у.е. на водород и то самое "что-то". В V группе N и P не проходят по условию: при сгорании не образуется ни  $\text{N}_2$  (поглощение щелочью!), ни  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (конденсируется только вода). В VII группе не проходит F (нет осадка фторидов Ca и Ba при поглощении; к тому же  $\text{H}_3\text{F}_4$  – негорючее соотношение), а также Br с I по атомной массе. Тогда остается, что "что-то" – это Cl, и единственная реальная комбинация для 79 у.е. очевидна:  $\text{H}_8\text{Cl}_2$ . При этом при сгорании, кроме  $\text{H}_2\text{O}$ , должна образоваться смесь  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{HCl}$  в объемном соотношении 4:1:2, что в точности соответствует приведенной в условии средней молярной массе.

В итоге имеем вполне симпатичную брутто-формулу  $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2\text{S}$ . Из всех изомеров, ей отвечающих, крупномасштабное промышленное производство было налажено только для  $\beta, \beta$ -дихлордиэтилсульфида  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ : следовательно, это и есть то самое вещество  $X$ .

Русское название этого вещества – иприт.

1. Иприт ( $\beta, \beta$ -дихлордиэтилсульфид)  $(\text{ClCH}_2\text{CH}_2)_2\text{S}$ .

2. По данным одних авторов – чесноком, по данным других – горчицей (старинное название иприта – "горчичный газ"): по-видимому, в зависимости от личных вкусовых пристрастий. Правда, долго нюхать иприт для точной экспертной оценки пока еще никому не удавалось...

3. Боевое отравляющее вещество - с 1915 года до наших дней. Один из основных типов химического оружия. Основные экологические проблемы, связанные с практическим использованием иприта: а) уничтожает все живое, от человека до суслика; б) плохо влияет на рост растений и сельскохозяйственных культур. По-видимому, из-за второго пункта до сих пор применялся не так широко, как хотелось бы военным (нашим и зарубежным), нарабатывавшим в свое время иприт в количестве многих сотен тонн (причина такого упорства в наработке - см. эпитаф).

4. Механизм прост: в качестве иницирующих агентов были использованы секретные армейские приказы 40-х – 50-х годов XX века топить химические снаряды и просто бочки с ипритом в акваториях северных морей. За полсотни лет на морском дне металлическую тару, как и следовало ожидать (для химиков) или ни с того, ни с сего (для подполковников и генералов, см. эпитаф), разъело коррозией до дыр... Гидролизуются иприт крайне медленно, особенно в холодной северной воде. Так что на сегодняшний день всякую российскую и зарубежную живность, от рыб до людей, хранит один-единственный физико-химический фактор: т. пл. иприта +14<sup>0</sup>С, а в твердом состоянии он распространяется по дну приютивших его морей не так быстро, как в жидком...



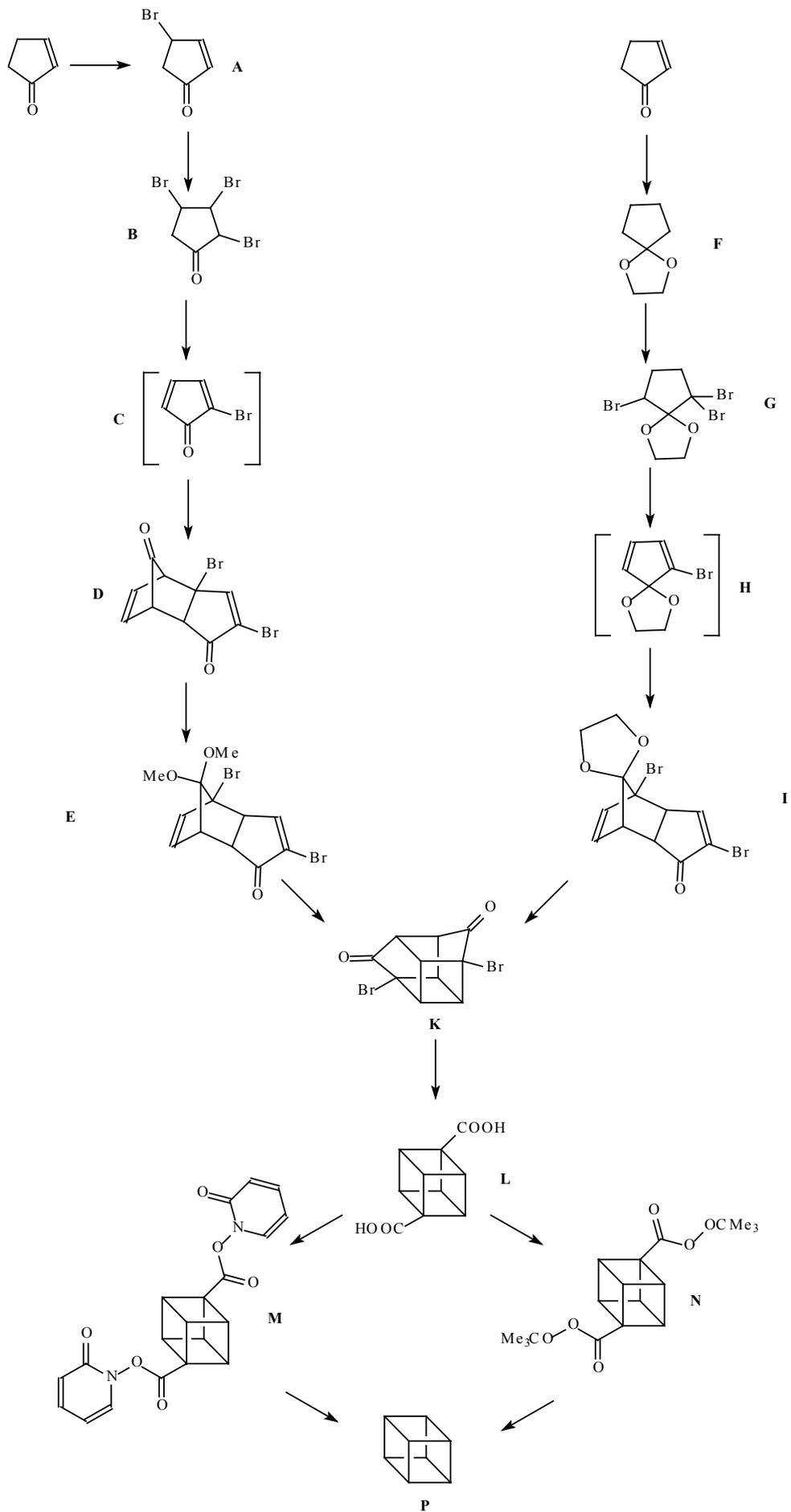
Реакция сжигания иприта - чуть ли не первая попытка уничтожения его запасов, наработанных военными сверх всякой разумной меры. Начиная с прошлого века иприт сжигали не только на армейских полигонах, но и вблизи населенных пунктов, причем в открытой таре на воздухе. Экологические последствия этого мероприятия можно представить по приведенному выше уравнению: кислотные дожди – пожалуй, самое безобидное из них. Так, пары недосгоревшего иприта (жидкости, несмотря на солидную точку кипения, достаточно летучей) по воздействию на окружающую среду и подопытных граждан России намного страшнее, чем SO<sub>2</sub> или HCl...

6. В июне 1925 года в Женеве представителями 37 стран был подписан "Протокол о запрещении применения на войне удушливых, ядовитых или других подобных газов и бактериологических средств" – т.н. Женевский протокол. На сегодняшний день его ратифицировали больше 100 стран мира, включая Россию. Так, благодаря Женеве, иприт стал "официально безработным", хотя его наработка в нашем отечестве продолжала вестись не в меньших масштабах и после 1925 года. Зачем? То ведомо лишь армейским чинам (см. эпитаф).

7. Вряд ли все до одного жители Чебоксар представляют себе, что такое иприт. Но отношение к нему у них должно быть самым уважительным – как к близкому соседу, который в любой момент может постучаться в твой дом и зайти в гости. Ибо совсем недалеко, в соседней республике

Удмуртия, находится небольшой мирный городок Камбарка, где в проржавевших бочках уже много лет сосредоточены едва ли не самые большие запасы иприта в мире. Уничтожить их пока что можно только по реакции сжигания – к чему это может привести, в том числе и для города Чебоксары, описано выше...

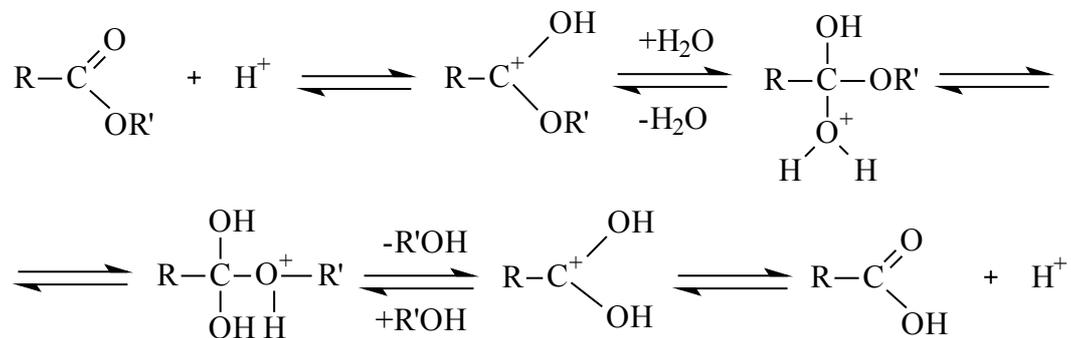
**Задача 14 (автор М. Д. Решетова)**



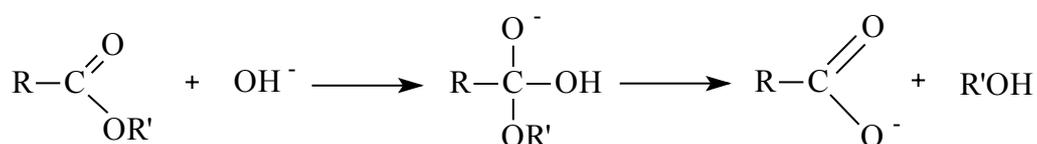
**Задача 15 (автор В. В. Космынин)**

1. Механизмы гидролиза сложных эфиров:

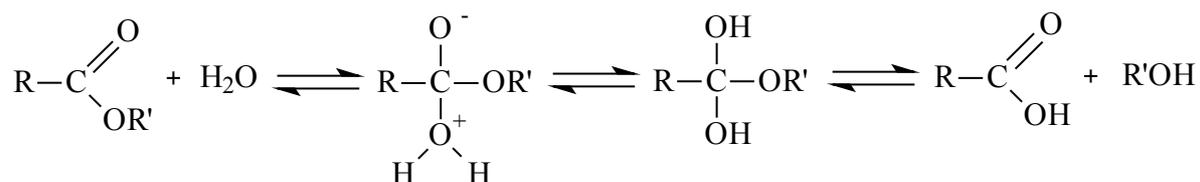
а) в кислой среде (pH < 7)



б) в щелочной среде (pH > 7)

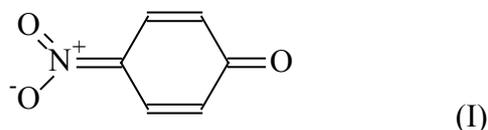


в) в нейтральной среде (pH = 7)



До конца реакция гидролиза осуществляется в условиях щелочного катализа.

2. Появление желтой окраски растворов обусловлено тем, что образующиеся в результате гидролиза 4-нитрофенилацетата уксусная кислота и 4-нитрофенол в щелочной среде превращаются соответственно в ацетат-анион и 4-нитрофенолят-анион. Ацетат-анионы не окрашены, следовательно, причиной окраски растворов являются 4-нитрофенолят-анионы за счет образования хиноидной структуры (I).



3. Расчет производим в соответствии с законом Ламберта-Бугера-Бера:  $D = \epsilon c l$ , где  $c$  (моль/л) - концентрация вещества, обуславливающего окраску раствора;  $l$  (см) - толщина поглощающего слоя (кюветы);  $\epsilon$  (л/моль·см) - молярный коэффициент экстинкции, который численно равен значению оптической плотности ( $D$ ) раствора с концентрацией 1 моль/л и толщиной поглощающего слоя 1 см. Находим концентрацию 4-нитрофенолят-аниона в

реакционной смеси по завершению реакции гидролиза, которая равна исходной концентрации 4-нитрофенилацетата:

$$[4\text{-нитрофенолят-аниона}] = [4\text{-нитрофенилацетата}] = [4\text{-нитрофенилацетата}]_{\text{исх.}} \cdot V_1/V_2 = 0.01 \cdot 0.02/4 \\ = 0.00005 \text{ моль/л}$$

Оптическая плотность раствора по завершению гидролиза равна 0.90 (опыты 1 и 2 через 6000 сек).

Находим величину  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = D/cl = 0.90/0.00005 \cdot 1 = 18000 \text{ л/моль}\cdot\text{см}$$

Находим концентрацию 4-нитрофенолят-аниона через 300 сек в опыте 1 ( $D = 0.35$ ):

$$[4\text{-нитрофенолят-аниона}] = D/\varepsilon l = 0.35/18000 \cdot 1 = 0.0000194 \text{ моль/л}$$

Следовательно, концентрация непрореагировавшего 4-нитрофенилацетата равна:

$$[4\text{-нитрофенилацетата}] = 0.00005 - 0.0000194 = 0.0000306 \text{ моль/л}$$

4. Сначала необходимо рассчитать концентрацию 4-нитрофенолят-анионов в предложенных условиях, а затем в соответствии с законом Ламберта-Бугера-Бера рассчитать значение оптической плотности раствора.

4-Нитрофенол (НА) является слабой кислотой, диссоциация которой протекает в соответствии с уравнением:



Поэтому для  $K_a$  можно записать следующее выражение:

$$K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-] / [\text{НА}] = [\text{H}^+][\text{A}^-] / [4\text{-нитрофенилацетат}] - [\text{A}^-]$$

Отсюда:

$$[\text{A}^-] = K_a \cdot [4\text{-нитрофенилацетат}] / (K_a + [\text{H}^+]) = 6.92 \cdot 10^{-8} \cdot 5 \cdot 10^{-5} / (6.92 + 2.24) \cdot 10^{-8} = 3.78 \cdot 10^{-5}$$

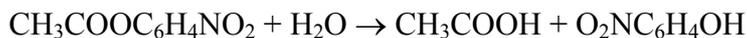
$$D = \varepsilon l [\text{A}^-] = 18000 \cdot 1 \cdot 3.78 \cdot 10^{-5} = 0.680$$

5. Значения величин оптической плотности в опыте 2 выше по сравнению с таковыми в опыте 1 при одинаковых временах протекания реакции, т.е. в опыте 2 наблюдается более высокая скорость реакции гидролиза. Это может быть обусловлено различными причинами. Во-первых, значение рН в отделенной водной фазе выше, чем в исходном водном буферном растворе. Это согласуется с увеличением величин рК<sub>a</sub> при переходе от воды к спиртам, которые являются менее полярными растворителями, что приводит к увеличению рН среды, а, следовательно, к увеличению концентрации гидроксид-анионов. Во вторых, в отделенной водной фазе содержится более 7 % 1-бутанола. Это способствует уменьшению степени гидратации ионных частиц, что, в свою очередь, приводит к возрастанию скорости реакций с их участием. В третьих, уменьшение полярности среды уменьшает диэлектрическую проницаемость, что также способствует увеличению скорости реакций с участием ионных частиц. Возможно влияние и других факторов на скорость реакции.

6. В опыте 3 наблюдается совершенно иной характер изменения оптической плотности раствора. В отличие от реакций в воде и в отделенной водной фазе (опыты 1 и 2) уже через 60 сек достигается некоторое значение оптической плотности, которое затем уменьшается по ходу процесса. Это можно объяснить тем, что добавленный в реакционную систему 4-нитрофенилацетат очень быстро реагирует с экстрагированными в органическую фазу гидроксид-анионами. Это вполне понятно с той точки зрения, что в отделенной органической фазе почти 80 % 1-бутанола и высокая скорость реакции обусловлена теми же причинами, которые обсуждены в ответе на вопрос 5. Концентрация гидроксид-анионов, экстрагированных в органическую фазу, очень низка. При этом их концентрация меньше, чем концентрация добавленного 4-нитрофенилацетата, поскольку в случае более высокой концентрации гидроксид-анионов оптическая плотность достигла бы своего конечного значения и более не изменялась (как, например, в опытах 1 и 2). Если концентрация гидроксид-анионов меньше, чем концентрация 4-нитрофенилацетата, то оптическая плотность по ходу процесса уменьшается за счет того, что образовавшиеся 4-нитрофенолят-анионы реагируют с имеющейся в системе водой, образуя не дающий окраски 4-нитрофенол:



При этом генерируется некоторое количество гидроксид-анионов, которые, в свою очередь, опять реагируют с 4-нитрофенилацетатом, образуя продукты гидролиза. Другая альтернативная причина может состоять в том, что в отсутствие щелочи осуществляется нейтральный гидролиз 4-нитрофенилацетата:



Образующаяся уксусная кислота также способствует переводу 4-нитрофенолят-анионов в 4-нитрофенол. Вследствие рассмотренных причин происходит постепенное уменьшение концентрации 4-нитрофенолят-анионов, что и обуславливает исчезновение окраски реакционной смеси, когда 4-нитрофенолят-анионы полностью перейдут в 4-нитрофенол.

### Задача 16 (автор И. А. Леенсон).

1.  $i\text{-PrBr} + \text{OH}^- = i\text{-PrOH} + \text{Br}^-$ . Реакция идет достаточно медленно, поэтому ее удобно изучать методом отбора проб и их титрования кислотой.
2. Реакция может идти по двум механизмам. Один из них – нуклеофильное мономолекулярное замещение ( $\text{S}_{\text{N}}1$ ). Скорость реакции определяет медленная (лимитирующая) стадия образования карбокатиона  $\text{RBr} \rightarrow \text{R}^+ + \text{Br}^-$ , за которой следует очень быстрая стадия рекомбинации ионов  $\text{R}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{ROH}$ . Кинетическое уравнение:  $v_1 = k_1[\text{RX}]$ . Второй механизм – нуклеофильное бимолекулярное замещение ( $\text{S}_{\text{N}}2$ ), реакция идет в одну стадию, кинетическое уравнение  $v_{\text{II}} = k_{\text{II}}[\text{RX}][\text{OH}^-]$ .

3. Для нормального пропилхлорида (а) с атомом хлора при первичном атоме углерода будет преобладать механизм  $S_N2$ ; для *трет*-бутилиодида (б) с атомом иода при третичном атоме углерода (б) будет преобладать механизм  $S_N1$  (Cl труднее отщепляется в виде аниона, чем I, карбокатионы нормальных алкильных радикалов значительно менее стабильны, чем третичных); для изопропилбромид (в) с атомом брома при вторичном атоме углерода можно ожидать одновременного протекания реакции по обоим механизмам.

4. Для механизма  $S_N2$  существенны стерические препятствия: более объемные заместители при атоме С мешают подойти к нему иону  $OH^-$  (его объем намного меньше, чем у  $Br^-$ ). Поэтому в указанном ряду скорость реакции по этому механизму будет падать. С другой стороны, в том же ряду константа диссоциации  $RBr$  на ионы растет, так как увеличивается возможность делокализации заряда в карбокатионе и, соответственно, снижается энергия диссоциации. Так как обе реакции идут одновременно, для скорости суммарной реакции наблюдается экстремум – минимум.

5. С увеличением концентрации реагентов увеличивается доля  $S_N2$  ( $x^2$  растет намного быстрее, чем  $x$ ), и наоборот, чем меньше концентрация, тем больше доля  $S_N1$  ( $x$  уменьшается намного медленнее, чем  $x^2$ ). Поэтому можно предположить, что в опыте 1 (малые концентрации) преобладает реакция 1-го порядка:  $v = k_1[RX] = k_1[OH^-]$ , поскольку в любой момент, согласно стехиометрии,  $[RX] = [OH^-]$ . Действительно, экспериментальные данные спрямляются в координатах  $\ln[OH^-], t$ ; из наклона прямой получаем  $k_1 = 8,75 \cdot 10^{-3} \text{ ч}^{-1} = 2,43 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ .

6. В случае больших концентраций можно предположить преобладание реакции 2-го порядка:  $v = k_{II}[RX][OH^-] = k_{II}[OH^-]^2$ . Из наклона прямой графика  $1/[OH^-], t$  получаем  $k_{II} = 2,86 \cdot 10^{-3} \text{ л/(моль} \cdot \text{мин)} = 4,76 \cdot 10^{-5} \text{ (л/моль} \cdot \text{с)}$ .

7. Продукты будут отличаться. Для вторичного бромида возможны оба механизма. В первом случае, при низких концентрациях, преобладает механизм  $S_N1$ , при этом ион брома может подойти к промежуточному плоскому карбокатиону с любой стороны, что приведет к потере оптической активности и образованию рацемата (в некоторых случаях возможна неполная потеря активности). Во втором случае (механизм  $S_N2$ ) происходит изменение конфигурации (вальденовское обращение) с сохранением оптической активности (в общем случае ее знак может измениться на противоположный, а может и остаться прежним).

8. В этом соединении механизм  $S_N2$  невозможен из-за стерических препятствий – ион  $OH^-$  не может подойти к центральному атому углерода "сзади". Кроме того, в переходном состоянии при механизме  $S_N2$  три связи атома углерода в момент ухода атома Br должны расположиться в одной плоскости, что в случае триптицена невозможно. Механизм  $S_N1$  затруднен из-за невозможности образования плоского карбокатиона, с планарно расположенными бензольными кольцами, что необходимо для эффективной делокализации заряда, при которой происходит перекрывание  $\pi$ -

электронов бензольных колец с вакантной р-орбиталью карбокатиона. Как показывают расчеты, плоские карбокатионы примерно на 85 кДж/моль более стабильны, чем пирамидальные. Об этом свидетельствует и практическое отсутствие ионизации самого триптицена, который как кислота значительно слабее, чем ацетилен – (на 13 порядков, если судить по константе диссоциации).

9. Для промежуточных концентраций реакция протекает по обоим механизмам с сопоставимыми скоростями, а суммарная скорость равна  $v = k_1[\text{OH}^-] + k_{II}[\text{OH}^-]^2 = [\text{OH}^-](k_1 + k_{II}[\text{OH}^-])$ . При  $t = 0$  получаем  $v_0 = 0,1(2,43 \cdot 10^{-6} + 4,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1) \approx 7,2 \cdot 10^{-7}$  моль/(л·с). Доля механизма  $S_N1$  равна  $k_1[\text{OH}^-]/(k_1[\text{OH}^-] + k_{II}[\text{OH}^-]^2) = k_1/(k_1 + k_{II}[\text{OH}^-]) = 2,43 \cdot 10^{-6}/(2,43 \cdot 10^{-6} + 4,76 \cdot 10^{-5} \cdot 0,1) = 0,34$  (34%).

### Задача 17 (автор А. К. Гладилин).

1. Две.
2. Карбоксильная.
3. Цитрату присваивается номер 1 в условии. Цикл начинается с конденсации ацетильной группы и оксалоацетата, следовательно, оксалоацетату надо присвоить номер 9.

При протекании цикла число атомов углерода в промежуточных соединениях уменьшается от 6 до 4 в результате реакций декарбоксилирования, то есть сначала в цикле присутствуют 6-углеродные (3 вещества), затем 5-углеродные (1 вещество) и затем 4-углеродные соединения (5 веществ). Таким образом, 2-кето-глутарату присваиваем номер 4.

Сравнение формул 6-углеродных соединений показывает, что аконитат является промежуточным продуктом в изомеризации цитрата в изо-цитрат (сначала протекает дегидратация цитрата, а потом гидратация аконитата). С другой стороны, при образовании 2-кето-глутарата из 6-углеродного соединения выделяется  $\text{CO}_2$ . 2-Кето-глутарат может образоваться при декарбоксилировании изо-цитрата с одновременным окислением гидроксильной группы по карбонильной, но никак ни цитрата или аконитата. Таким образом, аконитату следует присвоить номер 2, а изо-цитрату – номер 3.

При декарбоксилировании 2-кето-глутарата и одновременном окислении карбонильной группы до карбоксильной могут образоваться только сукцинат или сукцинил-кофермент А. Однако в условии сказано, что сукцинил-кофермент А является непосредственным предшественником сукцината. То есть сукцинил-коферменту А следует присвоить номер 5, а сукцинату – номер 6.

Из двух оставшихся 4-углеродных соединений непосредственным предшественником оксалоацетата может быть только малат (окисление гидроксильной группы до карбонильной), которому следует присвоить номер 8. Тогда фумарату остается номер 7.

Ответ: 1 - цитрат, 2 - аконитат, 3 – изо-цитрат, 4 - 2-кето-глутарат, 5 – сукцинил-кофермент А, 6 – сукцинат, 7 – фумарат, 8 – малат, 9 – оксалоацетат.

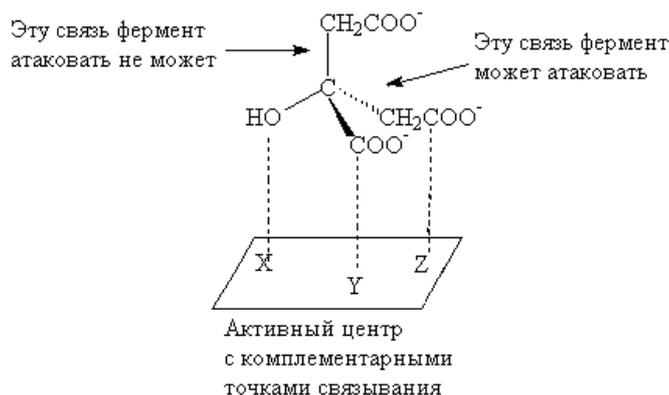
4. Из изо-цитрата в 2-кето-глутарат и из 2-кето-глутарата в сукцинил-кофермент А.

5. Циртат – прохиральное соединение. Ответ II (ахиральное соединение) является, безусловно, верным, но менее точным при рассмотрении цикла Кребса.

Ответ: III.

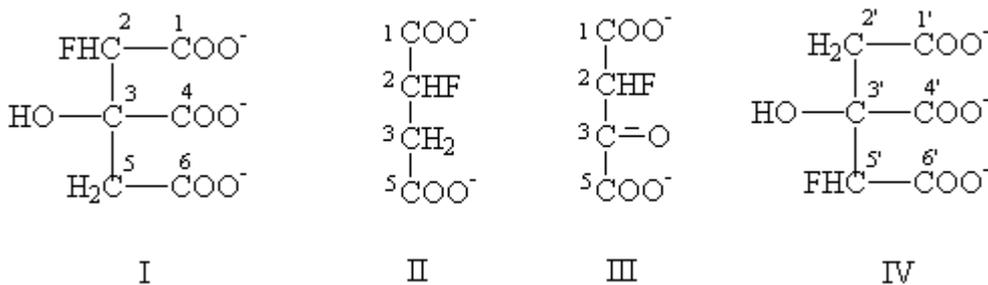
6. Для превращения прохирального соединения в хиральное необходимо трехточечное связывание, что и обеспечивает присутствие метки только в 5-ом положении 2-кето-глутарата.

Приведенный ниже рисунок иллюстрирует данное рассуждение.



Ответ: 3.

7. Для ответа на вопросы 7А-7Г удобно пронумеровать атомы углерода во фторцитрате (I), как показано ниже на рисунке, и проследить путь атомов углерода.



При первом декарбоксилировании (изо-фторцитрат в фтор-2-кето-глутарат) удаляется атом углерода номер 4. При втором декарбоксилировании (фтор-2-кето-глутарат в фтор-сукцинил-СоА) удаляется атом углерода номер 6. В результате, образуется фтор-сукцинат (II), который, претерпевая последующие превращения, дает фтор-оксалоацетат (III). Данное соединение вступает в реакцию с ацетил-СоА (или фтор-ацетил-СоА – это непринципиально!), начиная новый оборот цикла. Снова образуется молекула фтор-цитрата (IV), которая однако значительно отличается от соединения (I). В соединении (IV) атомы 1' и 2' принадлежат новой молекуле ацетата, а между остальными атомами соединения (IV) и атомами соединения (I) реализуются следующие соотношения: 3'=3, 4'=5, 5'=2, 6'=1. Соединение (IV) связывается с ферментом аконитазой, но превращение, катализируемое данным ферментом, невозможно. Поскольку концентрация аконитазы невелика, практически все молекулы фермента оказываются

заингибированными. Цикл блокируется в данной точке, что объясняет накопление цитрата в клетке.

Ответы:

7А. На стадии образования аконитата из цитрата.

7Б. 1.

7В. Соединение (IV).

7Г. Из приведенных выше рассуждений следует, что соединение (IV) является конкурентным ингибитором аконитазы. Следовательно, для снижения ингибирующего действия фторацетат-аниона в организм необходимо ввести многократный избыток субстрата аконитазы, то есть цитрата, который заместит в активном центре фермента соединение (IV).