

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (Курамшин Б.К.)

1. Рассчитаем концентрацию щелочи в растворе исходя из того, что количества соляной кислоты и щелочи в процессе титрования равны. Количество растворенного вещества, в свою очередь, равно произведению концентрации на объем.

$$c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}} \Rightarrow c_{\text{NaOH}} = \frac{c_{\text{HCl}} V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}}} = \frac{0,1345 \cdot 20,99 \cdot 10^{-3}}{10 \cdot 10^{-3}} = 0,2823 \text{ M}$$

2. Количество щелочи, затраченной на титрование кислоты **A**, равно количеству **A** в аликвоте 10,00 мл:

$$n(\text{A}) = c_{\text{NaOH}} V_{\text{NaOH}} = 4,69 \cdot 10^{-3} \cdot 0,2823 = 1,324 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Общее количество кислоты в 100 мл раствора, соответствующее 2 г, в 10 раз больше найденного и составляет $1,324 \cdot 10^{-2}$ моль. И молярная масса кислоты равна:

$$M(\text{A}) = \frac{2}{1,324 \cdot 10^{-2}} = 151 \text{ г/моль}$$

3. Общая концентрация **A** в растворе равна 0,1324 моль/л, поскольку количество $1,324 \cdot 10^{-2}$ моль растворено в 0,1 л. Пусть концентрация ионов водорода $[\text{H}^+] = x$ моль/л, тогда $[\text{A}] = 0,1324 - x$ моль/л, и $[\text{A}^-] = x$ моль/л. Подставим эти выражения в формулу для константы кислотности:

$$K = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{x^2}{0,1324 - x} = 10^{-0,17} = 0,676$$

Полученное уравнение относительно x легко решить, преобразовав его к квадратному. Получим решение $x = 0,1134 \text{ M} = [\text{H}^+]$.

$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 0,95$. (В случае предположения 100 % диссоциации получаем ответ 0,89)

$$\text{Степень диссоциации кислоты равна: } \alpha = \frac{0,1134}{0,1324} \cdot 100\% = 85,6\%$$

4. Для **B** указана плотность паров, что позволяет определить его молярную массу по закону Менделеева-Клапейрона:

$$M = \frac{\rho \cdot RT}{p} = \frac{5990 \frac{\text{г}}{\text{м}^3} \cdot 8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{K}} \cdot (273,15 + 125,7) \text{ K}}{101325 \text{ Па}} = 196 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

При гидролизе **B** образуется газ и раствор азотной кислоты, результаты титрования раствора позволяют определить количество нитрогрупп на 1 моль вещества:

$$v(\text{B}) = \frac{1 \text{ мл} \cdot 1,639 \frac{\text{г}}{\text{мл}}}{196 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,008362 \text{ моль}$$

$$c(\text{HNO}_3) = \frac{c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V(\text{HNO}_3)} = \frac{0,2823 \text{ M} \cdot 4,74 \text{ мл}}{10 \text{ мл}} = 0,1338 \text{ M}$$

$$v(\text{HNO}_3) = c(\text{HNO}_3) \cdot V(\text{HNO}_3) = 0,1338 \text{ M} \cdot 0,25 \text{ л} = 0,03345 \text{ моль}$$

$$\frac{v(\text{HNO}_3)}{v(\text{B})} = \frac{0,03345 \text{ моль}}{0,008362 \text{ моль}} = 4$$

Из 1 моль **B** образуется 4 моль HNO_3 , что позволяет предположить наличие 4-х нитрогрупп в **B**, а $M(\text{B}) - M(\text{NO}_2) \cdot 4 = 196 - (14 + 16 \cdot 2) \cdot 4 = 12 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$. Утверждение, что **B** состоит только из 3-х элементов позволяет предполагать, что третий элемент – углерод, т.е. **B** – $\text{C}(\text{NO}_2)_4$ (тетранитрометан).

Подтвердим состав расчетом, используя данные о массе осадка, образующегося с баритовой водой. Газовая смесь, образовавшаяся в **реакциях 4a** и **4б**, содержит NO_2 , кроме того, в этой же смеси, содержится и углекислый газ, который дает осадок с баритовой водой.

Начальная масса **B** составляла $5,00 \cdot 1,639 = 8,195$ г. В порции 5,00 мл, отобранной из раствора объемом 250 мл, содержалось $8,195 \cdot 5 : 250 = 0,1639$ г, что соответствует

$$v(\text{B}) = \frac{0,1639 \text{ г}}{196 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,0008362 \text{ моль} \quad v(\text{BaCO}_3) = \frac{0,165 \text{ г}}{197 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0,000838 \text{ моль}$$

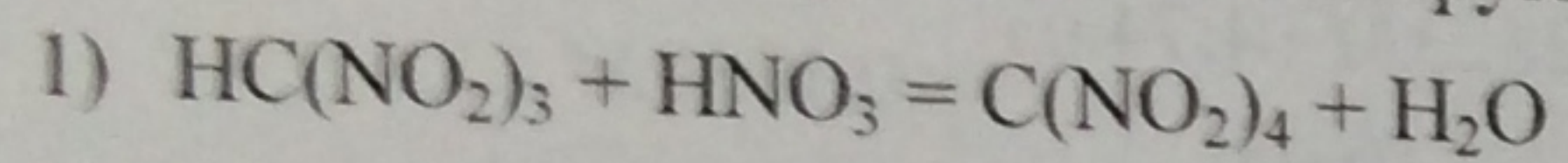
В **реакции 5** йодид-ионы окислились и образовался газ с плотностью, близкой к плотности воздуха. Поскольку он, вероятно, содержит азот, и состоит из двух элементов, то можно предположить, что это NO (молярная масса 30 г/моль, близка к средней молярной массе воздуха 29 г/моль).

Иодид восстановил азот до NO в растворе. Веществом-окислителем может быть либо нитрат, либо нитрит, но нитрат не является окислителем в слабо кислой среде, а потому в **реакции 5** участвует нитрит, который является окислителем в кислой среде. Иод – твердое вещество чёрного цвета, в то время

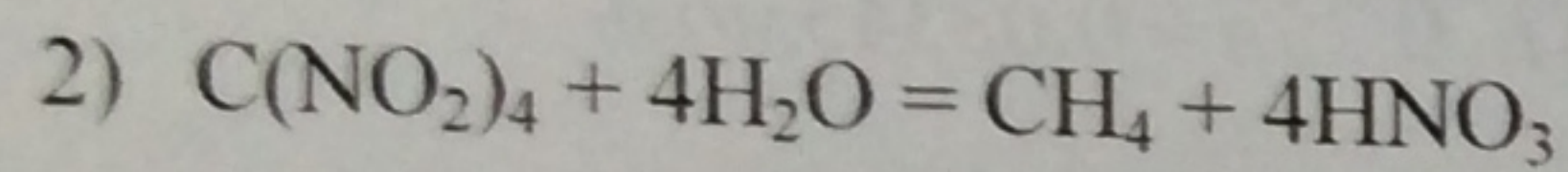
как по условию задачи образуется коричневый раствор, т.е. продуктом реакции окисления йодид-иона является трийодид ион: I_3^- .

Поскольку тетранитрометан получен нитрованием А, то формулу А можно записать как $CH_x(NO_2)_{4-x}$. По молярной массе находим, что подходит только $x = 1$, А – $HC(NO_2)_3$ (тринитрометан).

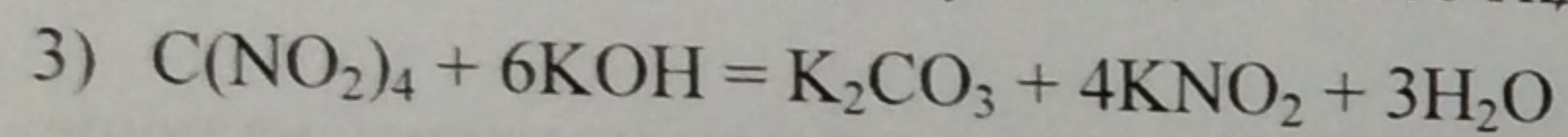
5. Реакция 1 – реакция А с нитрующей смесью:



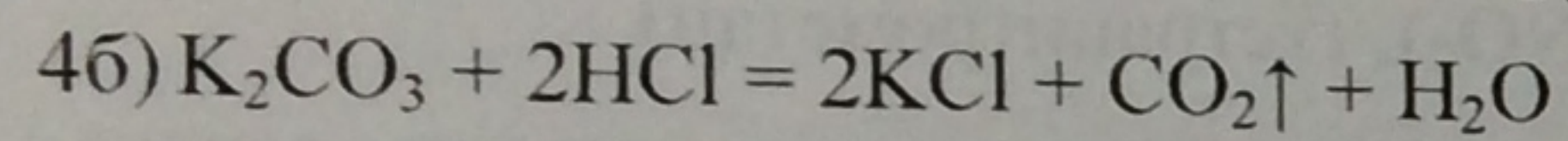
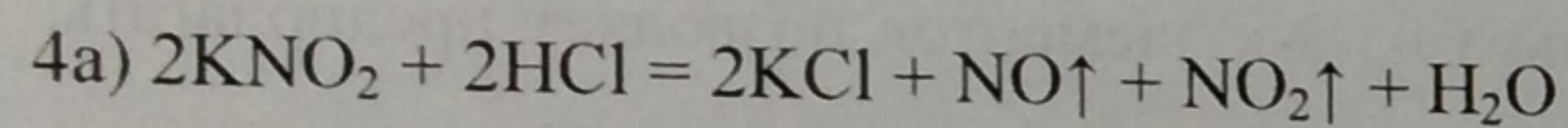
В реакции 2 выделяется азотная кислота, а газ легче воздуха – это метан:



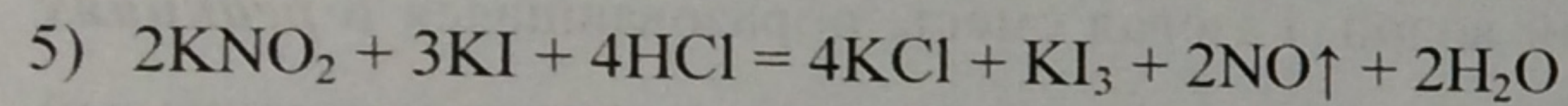
Ранее установили, что продукты щелочного гидролиза содержат нитрит калия:



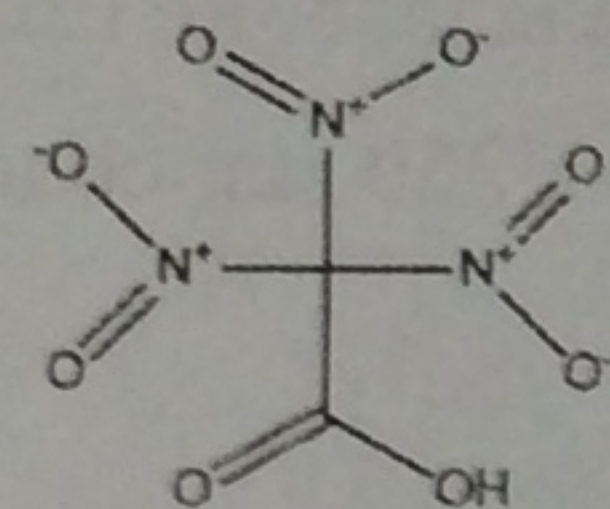
Угольная и азотистая кислоты неустойчивы в кислой среде и разлагаются с выделением газов:



Описанным в условиях задачи наблюдениям отвечает реакция:

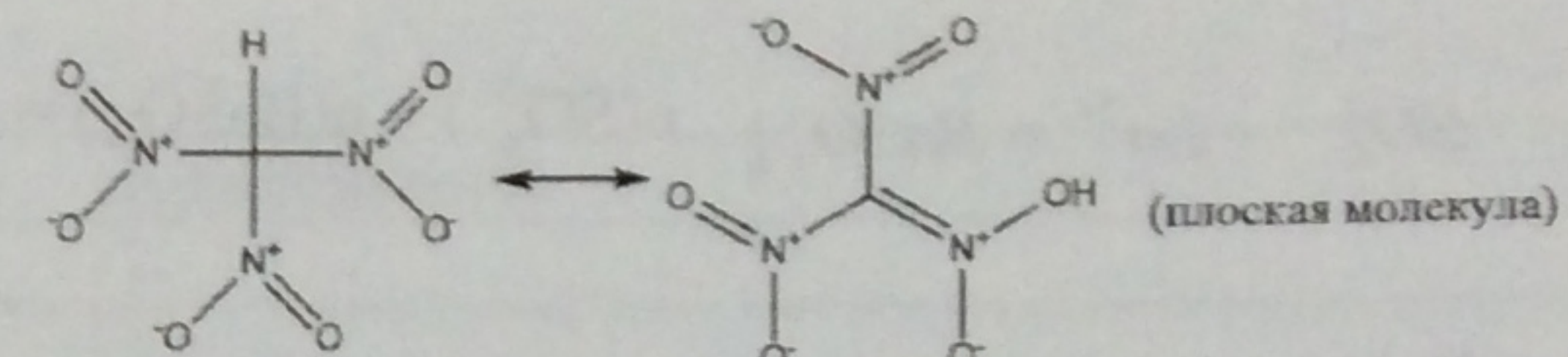


6. Формула кислоты, которая при декарбоксилировании дает А – $(NO_2)_3CCOOH$ (В):

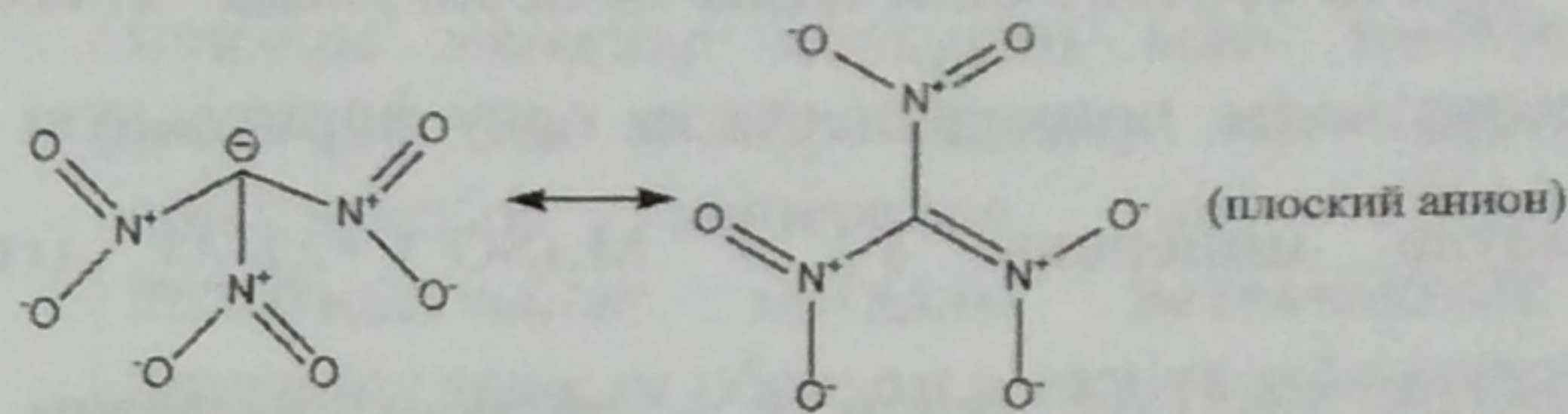


7. Тринитрометан (А) содержит анионные центры на трех атомах кислорода нитрогрупп, поэтому возможна таутомерия между формами, содержащими связи С-Н и О-Н. Анион тринитрометана, соответственно, может содержать анионный центр либо на атоме углерода, либо на еще одном атоме кислорода:

Таутомеры А:



Резонансные структуры А⁻:



Система оценивания:

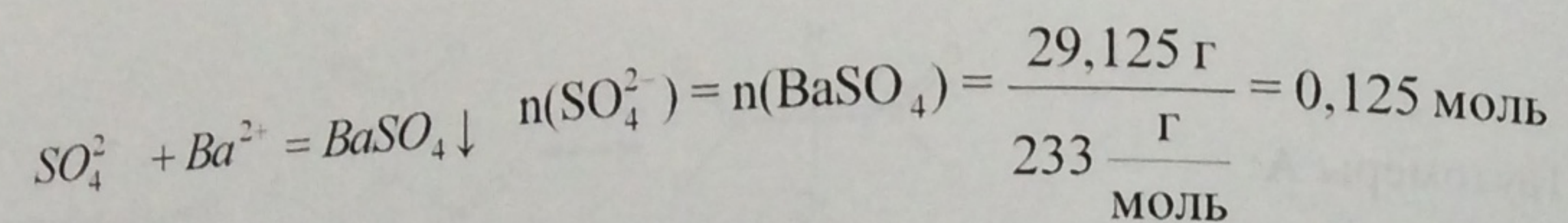
- | | |
|--|----------|
| 1. Концентрация NaOH | 1 балл |
| 2. Молярная масса А | 1 балл |
| 3. Значение pH – 1 балл,
степень диссоциации – 1 балл | 2 балла |
| 4. Формулы А и Б – по 1 баллу,
названия – по 0,5 балла,
расчет – 2 балла
(принимается любой расчет – как по HNO_3 , так и по $BaCO_3$) | 5 баллов |
| 5. 6 реакций по 1 баллу | 6 баллов |
| 6. Структура В | 1 балл |
| 7. 4 структурные формулы – по 0,5 балла,
указание двух плоских структур – по 1 баллу | 4 балла |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-2 (Ельняков Д.Д.)

1) Одинаковый качественный состав минералов и их поведение при нагревании дают основание предположить, что они представляют собой кристаллогидраты одной и той же соли с различным содержанием кристаллизационной воды. Вещество X, следовательно, представляет собой саму безводную соль.

Судя по тому, что при смешении растворов X и хлорида бария, образуется белый осадок, нерастворимый в кислотах и щелочах, соль X, весьма вероятно, представляет собой сульфат некоторого металла.



Пусть степень окисления металла равна $+x$, его молярная масса - y , а число молекул воды, приходящееся на одну формульную единицу сульфата - z_1 . Тогда формула минерала $Y_2 \cdot M_2(SO_4)_x \cdot z_1 H_2O$ (если x - нечётное) или $M(SO_4)_{\frac{x}{2}} \cdot z_1 H_2O$ (если x - чётное). Выразим количество сульфат-ионов, образующихся при диссоциации X через количество взятого для приготовления раствора кристаллогидрата:

$$n(SO_4^{2-}) = x \cdot n(X) = x \cdot \frac{26,75}{2y + 96x + 18z_1} = 0,125 \text{ (моль), в случае чётного } x$$

$$n(SO_4^{2-}) = \frac{1}{2} \cdot x \cdot n(X) = x \cdot \frac{26,75}{y + 48x + 18z_1} = \frac{13,375x}{y + 48x + 18z_1} = 0,125 \text{ (моль), в}$$

случае нечётного x . Выразим из обоих уравнений y . После преобразований получаем:

$$y = 59x - 9z_1 - \text{ для нечётного } x,$$

$$y = 59x - 18z_1 - \text{ для чётного } x.$$

Число молекул воды, приходящих на одну формульную единицу сульфата в кристаллогидрате, может быть и дробью, но для простоты предположим вначале, что оно целое. Также нет смысла рассматривать катионы металлов со степенями окисления выше $+4$, так как они в водном растворе нестабильны.

Если $z_1 = 1$, тогда

x	y , г/моль	М	Комментарий
+1	50	-	-
+2	100	-	-
+3	168	-	Близкие значения молярных масс имеют Er (≈ 167) и Tm (≈ 169). Однако, эти элементы собственных минералов не образуют. Редкоземельные металлы встречаются в природе главным образом в виде карбонатных и фосфатных минералов, которые одновременно содержат иттрий, лантан и почти все лантаниды.
+4	218	-	-

Если $z_1 = 2$

x	y , г/моль	М	Комментарий
+1	41	-	-
+2	82	-	-
+3	159	Tb	Собственных минералов не образует.
+4	200	-	Близкое значение молярной массы имеет ртуть ($\approx 200,61$ г/моль), однако для атомов этого элемента степень окисления $+4$ в соединениях нехарактерна.

Если $z_1 = 3$

x	y , г/моль	М	Комментарий
+1	32	S	Неметалл.
+2	64	Cu	Возможное решение.
+3	150	Sm	Собственных минералов не образует.
+4	182	-	-

Если $z_1 = 4$

x	y , г/моль	М	Комментарий
+1	23	Na	Возможное решение.
+2	46	-	-
+3	141	Pr	Собственных минералов не образует.
+4	164	-	-

Таким образом, минерал Y_2 может иметь следующие формулы: $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ и $Na_2SO_4 \cdot 4H_2O$. При желании не слишком много времени уйдёт, чтобы определить ещё несколько гипотетических кристаллогидратов, которые удовлетворяют количественным соотношениям, приведённым в условии задачи: $In_2(SO_4)_3 \cdot 7H_2O$, $Mo_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$, $V_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$ и т. д. Однако Na_2SO_4 не

взаимодействует с водным раствором аммиака, а гидроксиды индия (III), молибдена (III) и ванадия (III) нерастворимы в его избытке (см. схему превращений с участием вещества X). Следовательно, формула минерала Y₂ – CuSO₄·3H₂O, а вещества X – CuSO₄.

Пусть формула минерала Y₁ – CuSO₄·z₂H₂O, а масса его навески равна 100 г. Тогда

$$n(\text{CuSO}_4 \cdot z_2\text{H}_2\text{O}) = \frac{100}{160 + 18z_2} \text{ моль}$$

Так как температура невысока, то уменьшение массы обусловлено только лишь потерей части кристаллизационной воды. Значит масса и количество образовавшегося в результате нагревания Y₂ равны:

$$m(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 100 \text{ г} \cdot 0,8560 = 85,6 \text{ г}$$

$$n(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = \frac{85,6 \text{ г}}{214 \text{ г/моль}} = 0,4 \text{ моль}$$

По этой же самой причине $n(\text{CuSO}_4 \cdot z_2\text{H}_2\text{O}) = n(\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$. То есть:

$$\frac{100}{160 + 18z_2} = 0,4. \text{ Откуда } z_2 = 5.$$

Следовательно формула минерала Y₁ – CuSO₄·5H₂O.

Пусть формула минерала Y₃ равна CuSO₄·z₃H₂O. Тогда массовая доля сульфата меди в растворе, полученном при одновременном растворении в воде Y₁ и Y₃, равна:

$$\omega(\text{CuSO}_4) = \frac{(\omega_1(\text{CuSO}_4) + \omega_2(\text{CuSO}_4)) \cdot 10 \text{ г}}{120 \text{ г}} = \frac{(\frac{160}{160 + 18z_3} + 0,64) \cdot 10}{120}, \text{ где}$$

$\omega_1(\text{CuSO}_4)$ - массовая доля сульфата меди в минерале Y₃

$\omega_2(\text{CuSO}_4)$ - массовая доля сульфата меди в минерале Y₁

$$\text{Составим уравнение: } \frac{(\frac{160}{160 + 18z_3} + 0,64) \cdot 10}{120} = 0,1$$

Откуда z₃ = 7 и, следовательно, формула минерала Y₃ – CuSO₄·7H₂O.

2) Минералы Y₁, Y₂ и Y₃ окрашены в голубой цвет. Это объясняется тем,

что их кристаллические структуры построены из комплексных частиц, в которых вокруг иона Cu²⁺ координировано несколько молекул воды. От количества молекул H₂O во внутренней сфере зависит величина энергии расщепления d-орбиталей иона меди, длина волны поглощаемого света и, соответственно, оттенок.

В составе вещества X комплексных частиц нет, электронных переходов, по энергии соответствующих диапазону видимого света, происходить не может, и поэтому он практически бесцветный.

3) А – Cu(OH)₂ Б – CuO В – Cu₂O

Вещество Ж при высушивании теряет часть своей массы. Это наводит на мысль, что оно является кристаллогидратом ацетиленда меди (I).

Пусть формула Ж – Cu₂C₂·bH₂O, тогда:

$$\omega(\text{H}_2\text{O}) = \frac{18b}{152 + 18b} = 0,1059$$

Где $\omega(\text{H}_2\text{O})$ - массовая доля воды.

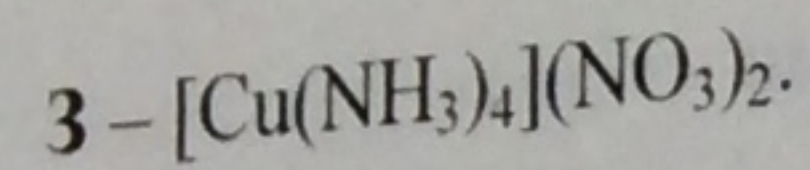
Решая получившиеся уравнения, находим: b = 1.

Ж – Cu₂C₂·H₂O

Одним из продуктов реакции, описывающей получение E из Б, является водород. Он мог образоваться только при восстановлении ионов OH⁻, которые входили в состав гидроксида натрия. Следовательно, реакция является окислительно-восстановительной и E является продуктом окисления Б. То есть, содержит медь в степени окисления +3. Это подтверждается расчетом. Кислорода выделяется 112 мл / 22,4 л/моль = 5 ммоль, а количество E – 10 ммоль, т.е. кислорода выделяется в два раза меньше по молям. Следовательно, E – одноэлектронный окислитель, и медь в нем имеет степень окисления +3. Учитывая, что синтез E протекает при сплавлении исходных веществ, можно провести аналогию со свойствами гидроксидов алюминия и хрома (III) и догадаться, что E – метакупрат(III) натрия.

E – NaCuO₂

Д – Cu(NO₃)₂, перекристаллизацией из жидкого аммиака можно получить



$$n([\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2) = \frac{1.84 \text{ г}}{255.7 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 7.20 \text{ ммоль}$$

$$n(\text{KC} \equiv \text{CCH}_3) = \frac{1.126 \text{ г}}{78.2 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 14.40 \text{ ммоль}$$

Взаимодействие соли меди(II) и пропиленда калия в соотношении 1:2 наводит на мысль о возможном восстановлении меди. Если предположить, что $n(\mathbf{3}) = n(\mathbf{И})$, то молярная масса **И** равна $0.738 \text{ г} / 7.2 \cdot 10^{-3} \text{ моль} = 102.5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$. Что соответствует **И** – $\text{CuC} \equiv \text{CCH}_3$.

Уравнения реакций:

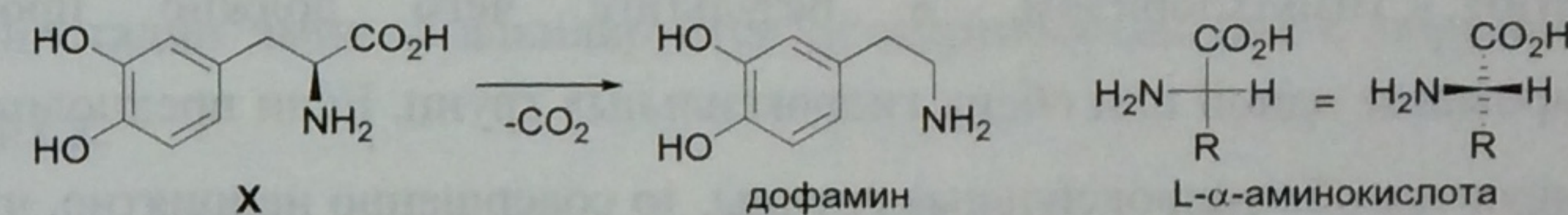
- $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH}_{\text{недостаток}} = \text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- $4 \text{CuSO}_4 + \text{N}_2\text{H}_4 + 8 \text{NaOH} \xrightarrow{\text{кипячение}} 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{N}_2 \uparrow + 4\text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}(\text{OH})_2 \downarrow \xrightarrow{200^\circ\text{C}} \text{CuO} + \text{H}_2\text{O}$
- $4\text{CuO} \xrightarrow{1100^\circ\text{C}} 2\text{Cu}_2\text{O} + \text{O}_2 \uparrow$
- $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{HNO}_3 = \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{NH}_3 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$
- $2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2 + 4\text{KC}_2\text{CH}_3 =$
 $= 2\text{CuC}_2\text{CH}_3 + \text{H}_3\text{CC} \equiv \text{C} - \text{C} \equiv \text{CCH}_3 + 4\text{KNO}_3 + 8\text{NH}_3$
- $\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
- $2[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_2 = \text{Cu}_2\text{C}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \downarrow + 4\text{NH}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$
- $2\text{CuO} + 2\text{NaOH} \xrightarrow{300^\circ\text{C, электролиз}} 2\text{NaCuO}_2 + \text{H}_2 \uparrow$

Система оценивания:

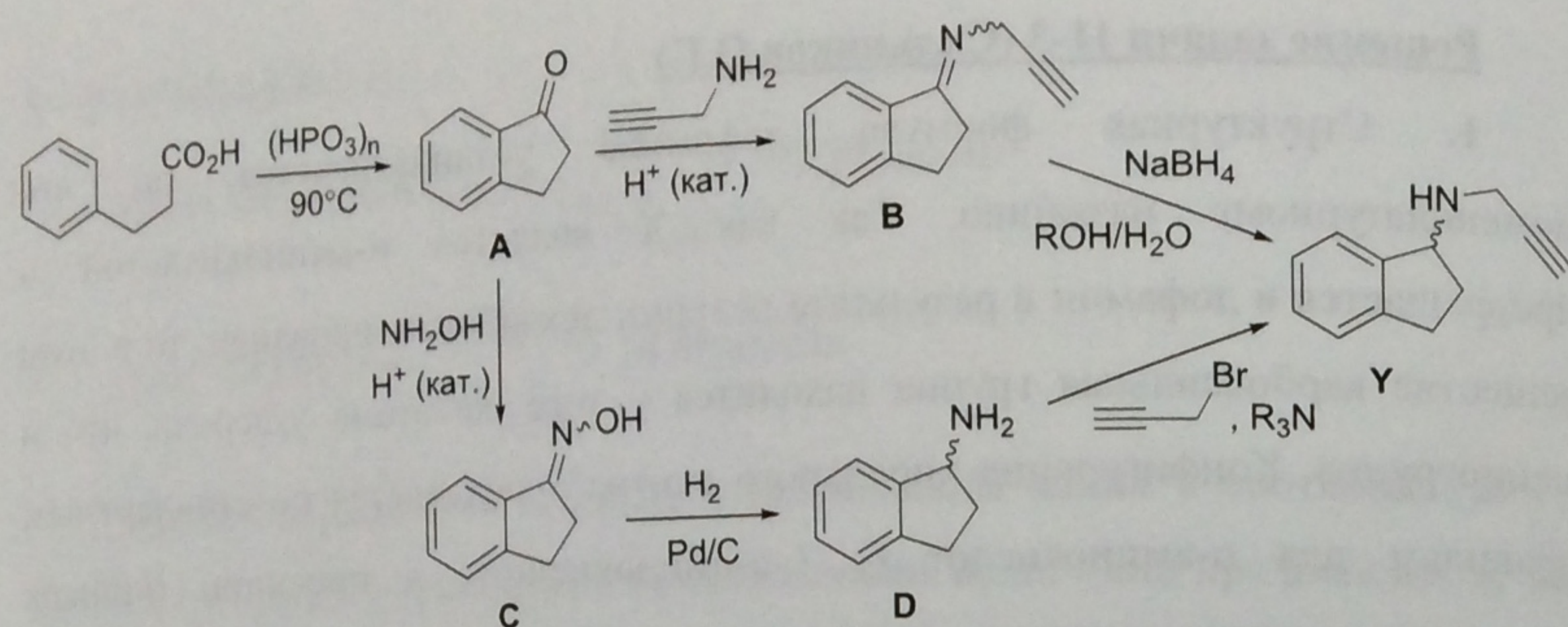
1	Установление состава минералов: \mathbf{Y}_1 – 3 балла, $\mathbf{Y}_2, \mathbf{Y}_3$ по 2 балла. Определение вещества X – 0,5 балла.	7,5 баллов
2	Объяснение правильной окраски $\mathbf{Y}_1 - \mathbf{Y}_3$ и X	0,5 балла
3	Формулы веществ E, Ж, З и И по 0,5 балла Уравнения реакций 1 - 10 по 1 баллу.	12 баллов
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 11-3 (Сальников О.Г.)

1. Структурная формула дофамина устанавливается по его номенклатурному названию. Так как **X** является α -аминокислотой и превращается в дофамин в результате реакции декарбоксилирования, то в этом веществе карбоксильная группа находится у того же атома углерода, что и аминогруппа. Конфигурация хирального центра определяется по стандартным правилам для α -аминокислот (у *L*- α -аминокислоты в проекции Фишера аминогруппа должна находиться слева, карбоксильная группа сверху, а радикал снизу). По *R,S*-номенклатуре хиральный центр имеет *S*-конфигурацию.

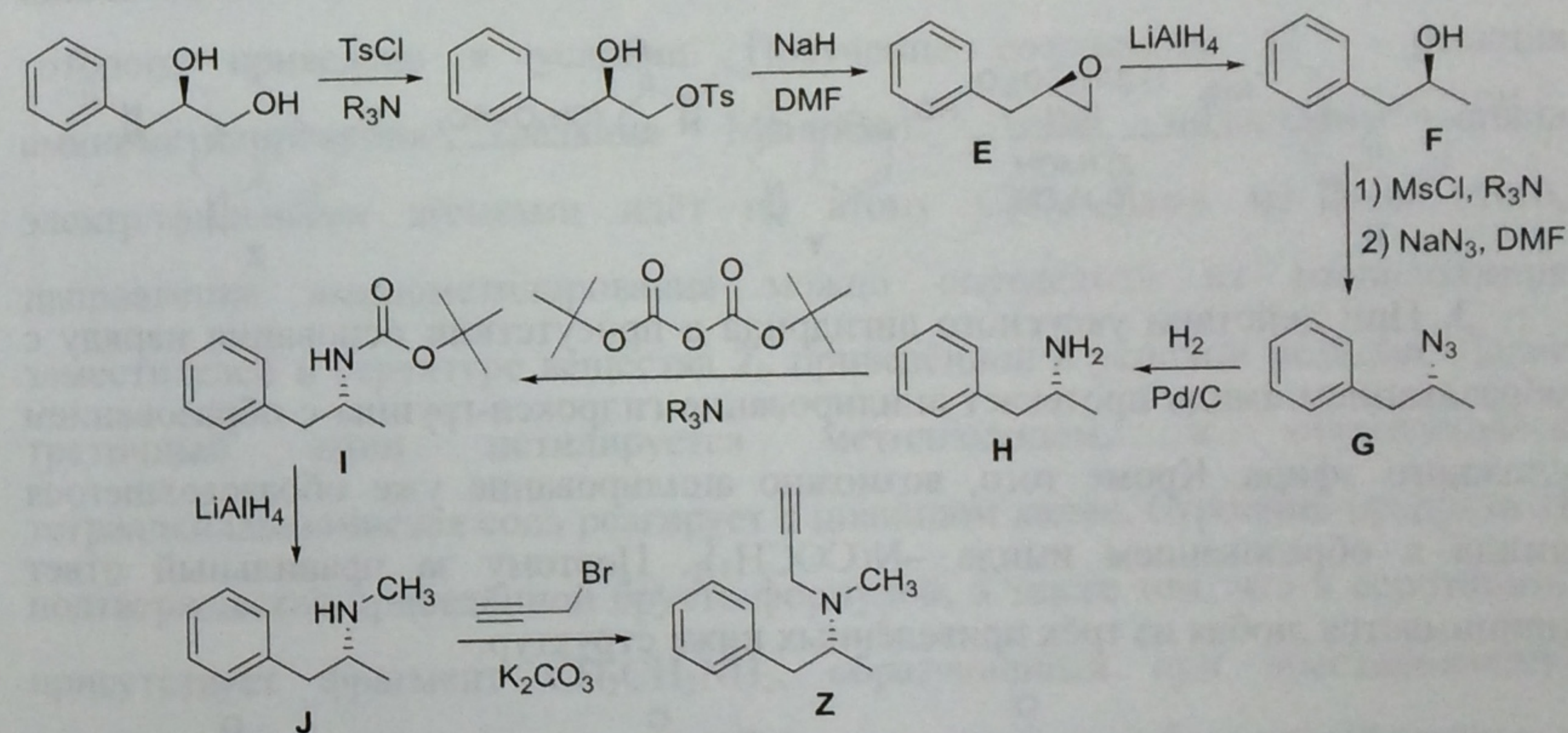


2. На первой стадии синтеза разагилина происходит циклизация 3-фенилпропионовой кислоты под действием полифосфорной кислоты с образованием инданона (**A**), что подтверждается приведённым на схеме содержанием углерода в **A**. При его взаимодействии с пропаргиламином образуется имин **B**, восстановление которого боргидридом натрия позволяет получить рацемат разагилина (**Y**). В другом синтезе разагилина кетон **A** превращают в оксим **C** при действии гидроксиламина. Гидрирование **C** на палладиевом катализаторе приводит к амину **D** в виде рацемической смеси энантиомеров, который далее алкилируется пропаргилбромидом с образованием разагилина **Y**. Стоит отметить, что при превращении **D** в **Y** возможно дальнейшее алкилирование по атому азота с образованием триалкиламина, однако соответствующий продукт не может быть получен по первой схеме синтеза.



На первой стадии синтеза селегилина на 3-фенилпропандиол-1,2 действуют тозилхлоридом, в результате чего должно происходить тозилрование одной или обеих гидроксильных групп. Если предположить, что тозилируются обе гидроксильные группы, то совершенно непонятно, что может происходить на следующей стадии при действии сильного основания гидроксида натрия. В то же время, если происходит тозилрование только одной гидроксильной группы, то при действии гидроксида натрия вторая OH-группа депротонируется, и образующийся анион внутримолекулярно замещает тозилат по механизму S_N2 , в результате чего образуется эпоксид **E**. Приведённое содержание углерода в **E** подтверждает этот вывод. Стоит отметить, что более предпочтительным будет тозилрование стерически менее затруднённой первичной гидроксильной группы; поэтому хиральный центр в эпоксиде **E** будет иметь такую же конфигурацию, что и в исходном диоле. При восстановлении **E** алюмогидридом лития происходит раскрытие эпоксидного цикла с образованием вторичного спирта **F** (так как эта реакция также протекает по механизму S_N2 , то раскрытие цикла идёт со стороны менее замещённого атома углерода). Мезилирование гидроксильной группы позволяет превратить её из плохой уходящей группы в хорошую и затем заместить на азидную группу; так как реакция идёт по механизму S_N2 , при этом происходит обращение конфигурации хирального центра. Гидрирование азиды **G** на палладиевом катализаторе позволяет получить амин **H** (80.0% с соответствующую формуле $C_9H_{13}N$), который затем ацилируют ди-*трет*-бутилдикарбонатом

($Вос_2O$). Восстановление полученного соединения **I** алюмогидридом лития в принципе может приводить к разным продуктам. Однако из брутто-формулы соединения **Z** следует, что это вещество не содержит кислорода; по-видимому, то же самое можно сказать и о соединении **J**. При этом если формула **Z** – $C_{13}H_{17}N$, а при превращении **J** в **Z** в молекулу входит 3 атома углерода и два дополнительных атома водорода, то формула **J** – $C_{10}H_{15}N$. Учитывая формулу **H**, можно сделать вывод, что суммарное превращение **H** в **J** представляет собой замещение атома водорода на группу CH_3 . Значит, *трет*-бутоксикарбонильная группа восстанавливается алюмогидридом лития до метильной группы. На последней стадии амин **J** алкилируется пропаргилбромидом с образованием селегилина **Z**.



Система оценивания:

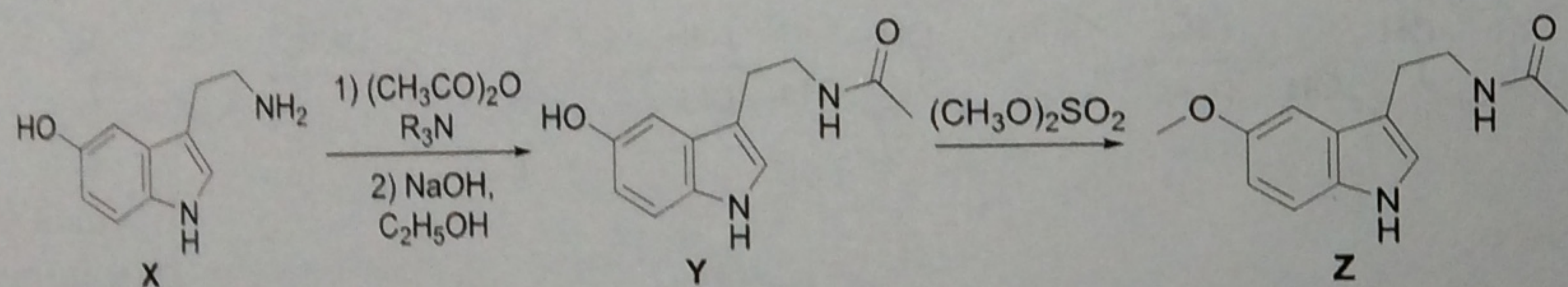
1.	Структурные формулы дофамина и X – по 1 баллу	2 балла
2.	Структурные формулы A–J , Y и Z – по 1.5 балла (при неправильной стереохимии – по 1 баллу)	18 баллов
ИТОГО:		20 баллов

Решение задачи 11-4 (Зима А.М.)

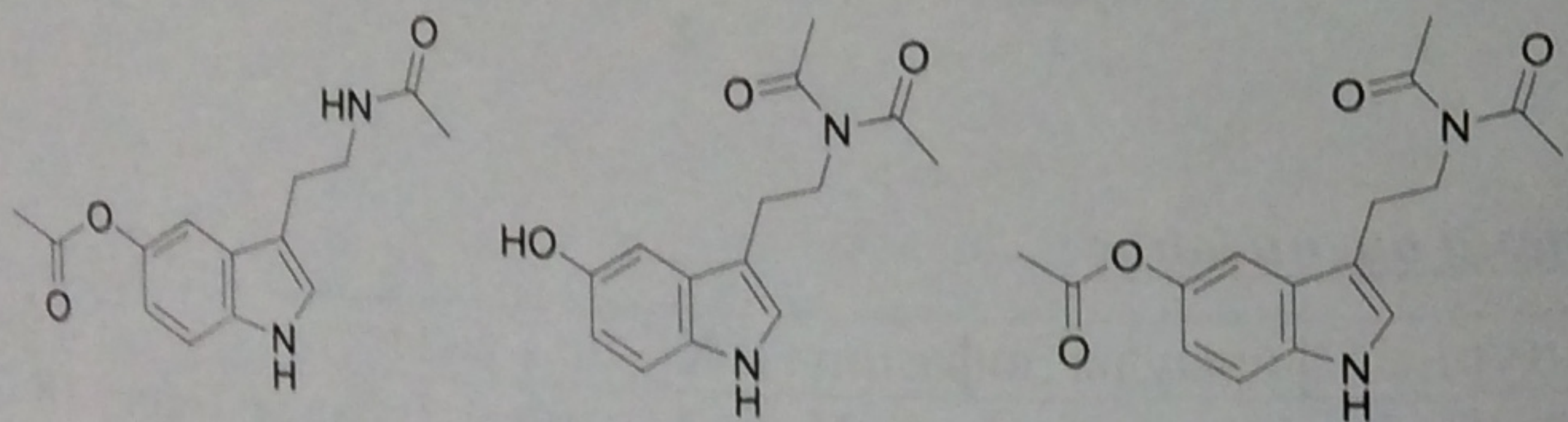
1. Ферменты – белковые молекулы, молекулы РНК или их комплексы, ускоряющие химические реакции в живых системах. От промышленных катализаторов они отличаются высокой специфичностью и эффективностью, а

также способностью работы только в ограниченном диапазоне температур, давлений и кислотности среды.

2. Из приведённой схемы видно, что превращение вещества **Y** в мелатонин **Z** представляет собой метилирование гидроксильной группы диметилсульфатом. К такому же выводу можно прийти, сопоставляя брутто-формулы этих веществ, которые отличаются на фрагмент CH_2 . В таком случае логично предположить, что на первой стадии происходит ацилирование, и серотонин (**X**) представляет собой 5-гидрокситриптамин. На такую структуру указывает и двухстадийный биохимический синтез серотонина из триптофана путём ферментативного гидроксирования ароматического кольца и декарбоксилирования аминокислоты.

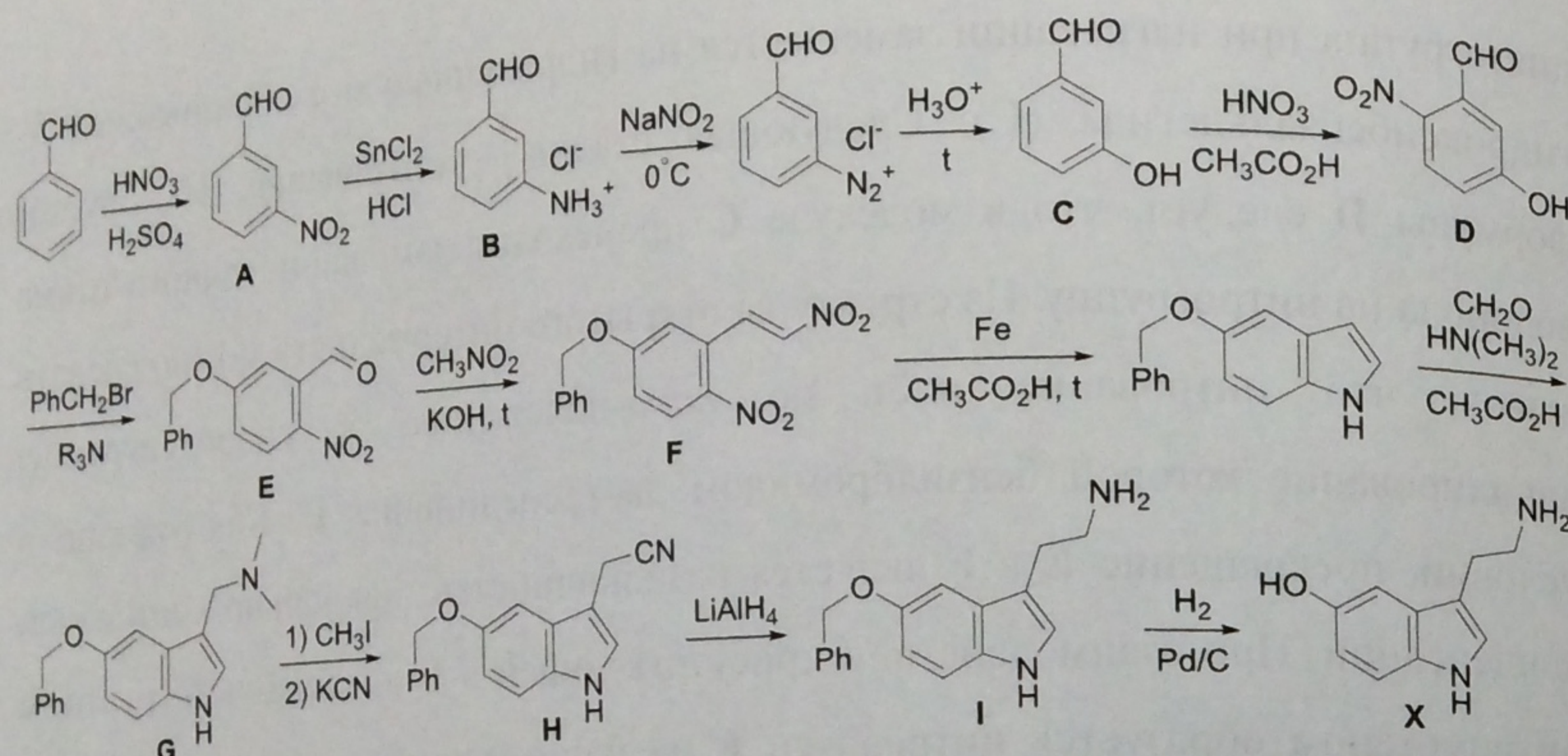


3. При действии уксусного ангидрида в присутствии основания наряду с образованием амида протекает ацилирование гидроксильной группы с образованием сложного эфира. Кроме того, возможно ацилирование уже образовавшегося амида с образованием имида $-\text{N}(\text{COCH}_3)_2$. Поэтому за правильный ответ принимается любая из трёх приведённых ниже структур.



4. На первой стадии происходит нитрование бензальдегида в *мета*-положение с образованием *m*-нитробензальдегида **A**. Далее следует восстановление нитрогруппы в аминогруппу, причём из молекулярной формулы видно, что карбонильная группа не восстанавливается, а наличие атома хлора указывает, что вещество **B** представляет собой соль. Диазотирование полученного анилина при действии NaNO_2 приводит к соли диазония, в которой

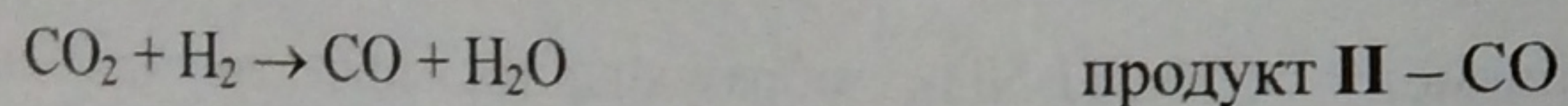
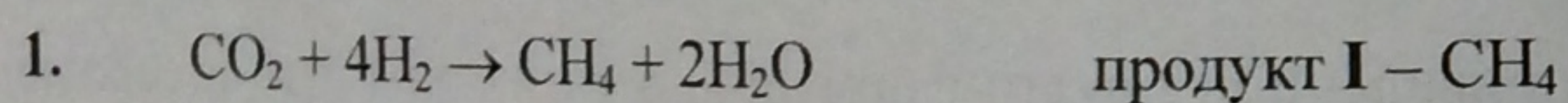
диазогруппа при нагревании замещается на гидроксильную с образованием 3-гидроксибензальдегида (**C**). Следующая стадия – нитрование. Из брутто-формулы **D** следует, что в молекуле **C** происходит замещение одного атома водорода на нитрогруппу. Из структуры открытого интермедиата можно сделать вывод, что нитрование идёт по *para*-положению к гидроксигруппе, алкилирование которой бензилбромидом даёт соединение **E**. Как указано в условии, превращение **E** в **F** является разновидностью альдольно-кетоновой конденсации. При взаимодействии присутствующей в **E** альдегидной группы с нитрометаном образуется нитроалкен **F** (реакция Анри), что подтверждается брутто-формулой соединения. Восстановление нитрогруппы сопровождается циклизацией, приводящей к образованию 5-бензилоксииндола, структура которого приведена в условии. Получение соединения **G** – реакция аминотилирования (реакция Манниха). Атака индольного цикла электрофильными агентами идёт по атому $\text{C}(3)$. Даже не зная этого, направление аминотилирования можно определить из расположения заместителей в структуре вещества **Z**, приведённой в условии реакции. Далее третичный амин метилируется метилиодидом, а образующая тетраалкиламмониевая соль реагирует с цианидом калия. Строение продукта **H** подтверждается приведённой брутто-формулой, а также тем, что в серотонине присутствует фрагмент $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, образующийся при восстановлении нитрила алюмогидридом лития. Удаление гидрогенолизом бензильной защиты в образовавшемся 5-(бензилокси)триптаmine **I** завершает синтез искомого серотонина (**X**).



Система оценивания:

1. Определение для ферментов и отличия от промышленного катализа по 1 баллу	2 балла
2. Структурные формулы X и Y по 1.5 балла	3 балла
3. Структурная формула одного из возможных побочных продуктов в синтезе Y из X	1.5 балла
4. Структурные формулы продуктов A-I по 1.5 балла	13.5 балла
ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 11-5 (Еремин В.В.)



2. Давление уменьшается только в первой реакции: из 5 молекул получается 3, одна из которых – CH₄. Следовательно, парциальное давление метана равно половине от уменьшения общего давления:

$$p(\text{CH}_4) = (p_{\text{общ}}(0) - p_{\text{общ}}(5 \text{ мин})) / 2 = (1.20 - 1.08) / 2 = 0.06 \text{ атм.}$$

$$p_1(\text{H}_2\text{O}) = 2p(\text{CH}_4) = 0.12 \text{ атм.}$$

$$p_2(\text{H}_2\text{O}) = 0.16 - 0.12 = 0.04 \text{ атм.}$$

$$p(\text{CO}) = p_2(\text{H}_2\text{O}) = 0.04 \text{ атм.}$$

Селективность катализатора по отношению к CH₄:

$$v(\text{CH}_4) / (v(\text{CH}_4) + v(\text{CO})) = p(\text{CH}_4) / (p(\text{CH}_4) + p(\text{CO})) = 0.06 / 0.10 = 0.6 = 60\%$$

3. Давление метана во втором опыте: $p_2(\text{CH}_4) = (1.70 - 1.52) / 2 = 0.09 \text{ атм.}$

По сравнению с первым опытом, при увеличении давления водорода в 1.5 раза скорость образования метана также увеличилась в 1.5 раза. Порядок по H₂: $y = 1$.

Давление метана в третьем опыте: $p_3(\text{CH}_4) = (0.60 - 0.56) / 2 = 0.02 \text{ атм.}$

По сравнению с первым опытом оно уменьшилось в 3 раза, из них – в 2 раза за счет уменьшения давления H₂ (первый порядок по H₂) и в 1.5 раза – за счет двукратного уменьшения давления CO₂.

$1.5 \approx \sqrt{2}$, следовательно, порядок по CO₂: $x = 1/2$ (принимаются и другие близкие значения).

Давление метана в четвертом опыте: $p_4(\text{CH}_4) = (1.20 - 0.90) / 2 = 0.15 \text{ атм.}$

Сравним с первым опытом. При нагревании от 623 до 663 К скорость реакции при одинаковых начальных давлениях CO₂ и H₂ увеличилась в $0.15/0.06 = 2.5$ раза. Энергия активации:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{r_2}{r_1} = \frac{8.314 \cdot 623 \cdot 663}{40} \ln(2.5) = 79000 \text{ Дж/моль} = 79 \text{ кДж/моль.}$$

4. При освещении катализатора скорость реакции увеличилась в 10 раз при температуре 623 К. Запишем два уравнения Аррениуса (полагаем, что константа в уравнении Аррениуса – одна и та же):

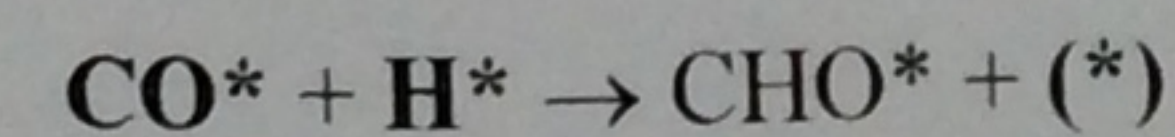
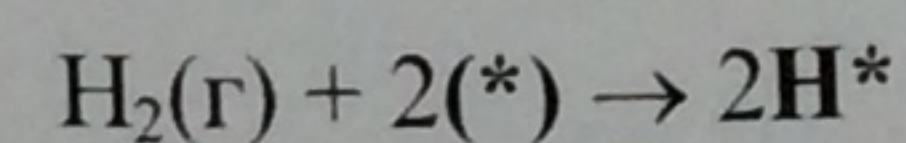
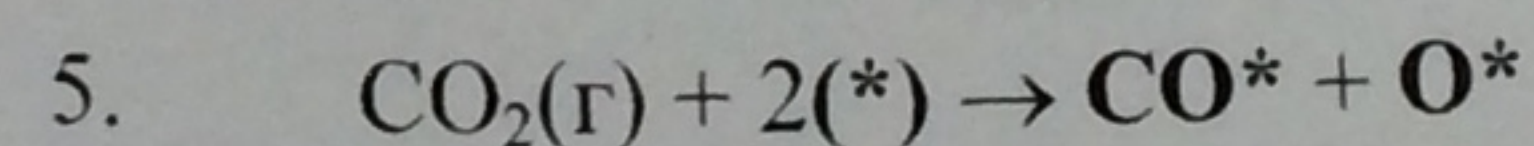
$$\ln k_{\text{темн}} = \text{const} - \frac{E_{\text{темн}}}{RT}, \text{ где } E_{\text{темн}} = 79 \text{ кДж/моль,}$$

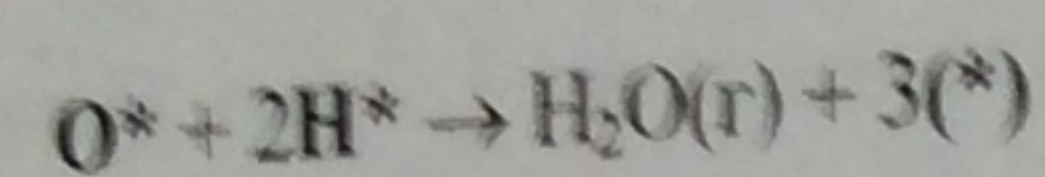
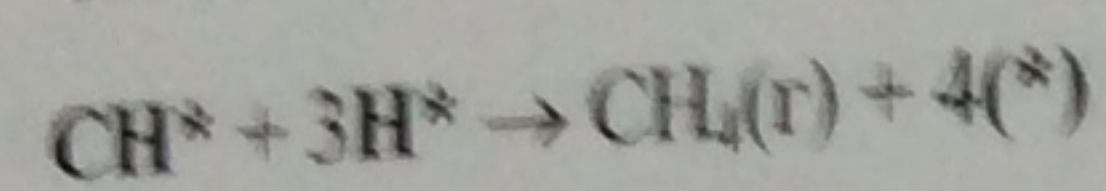
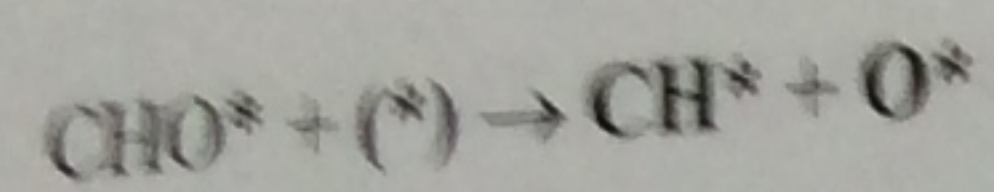
$$\ln k_{\text{свет}} = \text{const} - \frac{E_{\text{свет}}}{RT}.$$

По условию, $k_{\text{свет}} = 10k_{\text{темн}}$. Отсюда находим $E_{\text{свет}}$:

$$\ln(10) = \frac{E_{\text{темн}}}{RT} - \frac{E_{\text{свет}}}{RT},$$

$$E_{\text{свет}} = E_{\text{темн}} - RT \ln(10) = 67 \text{ кДж/моль}$$





6. Удельная поверхность катализатора не зависит от числа частиц, поэтому возьмем одну частицу и найдем ее поверхность и массу.

$$S(\text{частицы}) = 6 \cdot 37^2 = 8214 \text{ нм}^2 = 8.214 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2,$$

$$m(\text{частицы}) = \rho V = 12.4 \text{ г/см}^3 \cdot (37 \cdot 10^{-7} \text{ см})^3 = 6.28 \cdot 10^{-16} \text{ г},$$

$$S_{\text{уд}} = S / m = 13 \text{ м}^2/\text{г}.$$

Это – относительно небольшая величина.

Для того, чтобы определить расстояние между частицами катализатора на подложке, сначала найдем число частиц. Масса частицы известна, рассчитаем общую массу металла.

$$v(\text{Rh}) = v(\text{RhCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}) = 12 \cdot 10^{-3} \text{ г} / 263.5 \text{ г/моль} = 4.55 \cdot 10^{-5} \text{ моль},$$

$$m(\text{Rh}) = 4.55 \cdot 10^{-5} \text{ моль} \cdot 103 \text{ г/моль} = 4.69 \cdot 10^{-3} \text{ г}.$$

$$\text{Число частиц: } N = 4.69 \cdot 10^{-3} / 6.28 \cdot 10^{-16} = 7.47 \cdot 10^{12}.$$

При равномерном заполнении подложки на одну частицу катализатора приходится площадь: $10 / 7.47 \cdot 10^{12} = 1.34 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$. Корень из этой величины и можно считать средним расстоянием между частицами l :

$$l = (1.34 \cdot 10^{-12})^{1/2} = 1.16 \cdot 10^{-6} \text{ м},$$

отношение расстояния к размеру частицы, $a = 37 \text{ нм}$:

$$l / a = 1.16 \cdot 10^{-6} / 37 \cdot 10^{-9} = 31.$$

Расстояние между частицами в 31 раз превышает размер частиц, поэтому их можно считать изолированными друг от друга.

Ответы.

2. 0.06 атм CH_4 , 0.04 атм CO . Селективность 60%.

3. Порядок 0.5 по CO_2 , 1 по H_2 . $E_a = 79 \text{ кДж/моль}$.

4. 67 кДж/моль.

6. 13 $\text{м}^2/\text{г}$. В 31 раз.

Система оценивания

	Элементы решения	Оценка
1.	За каждое уравнение – 1 балл (с неправильными коэффициентами – 0.5 балла)	2 балла
2.	По 1 баллу за парциальные давления CH_4 и CO и за селективность	3 балла
3.	За каждый порядок по 2 балла За энергию активации 2 балла Ответы без расчетов – 0 баллов	6 баллов
4.	Правильный ответ Если в предыдущем пункте энергия активации не найдена, а в данном пункте рассчитано уменьшение энергии активации – ставится полный балл. Ответы без расчетов – 0 баллов	2 балла
5.	За каждое уравнение по 0.5 балла Если не указан свободный центр на поверхности – 0 баллов.	3 балла
6.	Удельная поверхность – 2 балла, число молей родия – 0.5 балла, число наночастиц – 0.5 балла, отношение размеров – 1 балл Ответы без расчетов – 0 баллов	4 балла
ИТОГО:		20 баллов