2. РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ

2.1. Заключительный (городской) этап.

11 класс

1. 1. Очевидно, речь идет о диспропорционировании белого фосфора в щелочной среде:

 $P_4 + 3NaOH + 3H_2O = PH_3 + 3NaH_2PO_2$.

2. Судя по продуктам реакции, идет процесс гидролиза ковалентного галогенида:

 $PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl.$

3. Димеризация кислородсодержащих кислот может происходить либо при нагревании, либо при добавлении ангидрида кислоты:

 $2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O.$

4. В полученной кислоте степень окисления фосфора +4, что для данного элемента нехарактерно. Тогда можно предположить, что в данной кислоте содержится фосфор +3 и фосфор +5:

 $PCl_5 + H_3PO_3 + 3H_2O = H_4P_2O_6 + 5HCl.$

5. Высокая степень окисления фосфора указывает на принадлежность соединения к пероксокислотам: $2H_3PO_4 + H_2O_2 = H_4P_2O_8 + H_2O$.

Структурные формулы:

2. Получение газа A путем восстановления водородом в момент выделения указывает на то, что это бинарное соединение с водородом. Молярная масса данного соединения составляет около 0.6*129.6=77.76 г/моль. Таким соединением могут быть арсин, AsH_3 , селеноводород, H_2Se , герман, GeH_4 . Однако только в случае арсина на 0.04 моль арсина, получается 0.12 моль серебра.

 $AsH_3 + 3AgNO_3 = 3Ag + As + 3HNO_3$

 $2As + 3Zn + 6HCl = 2AsH_3 + 3ZnCl_2$

 $AsH_3 + 4H_2O_2 = H_3AsO_4 + 4H_2O$

 $H_3AsO_4 + 3AgNO_3 = Ag_3AsO_4 + 3HNO_3$

3. 1. Определим металл **A**. Пусть на один атом цезия в соединении **E** приходится один атом **A**. Тогда M(A) = 11,17*132,905/46,71 = 31,78 г/моль — такого металла нет. Пусть на один атом **A** приходится два атома цезия. Тогда M(A) = 63,564 г/моль, что соответствует меди.

2. Реакции:

 $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{F}$: $2\mathrm{Cu}(\mathbf{A}) + \mathrm{O}_2 = 2\mathrm{CuO}(\mathbf{F})$

 $A \rightarrow \Gamma$: 2Cu (A) + O₂ + 8NH₃ + 2H₂O = 2[Cu(NH₃)₄](OH)₂ (Γ)

 $\Gamma \to B$: $[Cu(NH_3)_4](OH)_2 (\Gamma) + 5H_2S = CuS(B) + 4NH_4HS + 2H_2O$

 $B \rightarrow E$: 2CuS (B) + 3O₂ = 2CuO (E) + 2SO₂

 $A \rightarrow Д$: Cu $(A) + CuBr_2 = 2CuBr (Д)$

 $\mathbf{F} \rightarrow \mathbf{3}$: CuO (\mathbf{F}) + 2HCl = CuCl₂($\mathbf{3}$) + H₂O

 $\mathbb{K} \rightarrow \mathbf{B} : 2\mathrm{Cu}(\mathbb{K}) + \mathrm{O}_2 = 2\mathrm{CuO}(\mathbf{B})$

 $\Gamma \to E$: 2[Cu(NH₃)₄](OH)₂ (Γ) + 6CsBr + SO₂ = 2Cs₂CuBr₃ (E) + 8NH₃ + Cs₂SO₄ + H₂O

 $\mathbb{A} \rightarrow \mathbf{E}$: CuBr (Γ) + 2CsBr = Cs₂CuBr₃ (\mathbf{E})

 $E \rightarrow \mathcal{K}: 2Cs_2CuBr_3(E) + 8HCl + H_2O_2 = 2Cs_2CuCl_4(\mathcal{K}) + 6HBr + 2H_2O$

 $3 \rightarrow \mathcal{K}$: CuCl₂ (3) + 2CsCl = 2Cs₂CuCl₄ (\mathcal{K})

3. Соединение Ж содержит дискретные октаэдрические анионы, а Е – полимеры из тетраэдров.

4. $2Cu(OH)_2 + 2KOH + H_2O_2 = 2KCuO_2 + 2H_2O$.

4. Найдём состав карбоновых кислот, образующихся при озонолизе.

n(NaOH) = 0.1*0.1492 = 0.01492 моль; n(NaOH) = n(RCOOH) + n(R'COOH)

Откуда находим среднюю молярную массу кислот: m(RCOOH)/[n(RCOOH) + n(R'COOH)] = 1/0.01492 = 67 г/моль. Считая, что при озонолизе кислоты образуются в соотношении 1:1, сумма молярных масс кислот равняется: 67*2 = 134 г/моль. На два радикала R и R' приходится: 134 - 45*2 = 44 г/моль. Возможны два варианта:

1) CH_3COOH и CH_3CH_2COOH (R = 15 г/моль, R' = 29 г/моль);

2)HCOOH и CH₃CH₂CH₂COOH.

Однако во втором случае образование муравьиной кислоты маловероятно из-за её дальнейшего окисления до CO₂. Таким образом, кислоты, получающиеся при озонолизе – это уксусная и пропионовая. Эти кислоты могли быть получены при озонолизепент-2-ена или пент-2-ина.

Из массового содержания углерода найдём состав углеводородов А, Б и В:

n(C): n(H) = 85.6/12.01: 14.4/1.008 = 7.127: 14.286 = 1: 2. Т.е. простейшая брутто-формула углеводородов **A**, **Б** и **B** соответствует алкенам (CH₂)_n. Углеводород **A** – пент-2-ен.

Так как при озонолизе смеси A, B и B, как и при озонолизе A, получается смесь уксусной и пропионовой кислот, то углеводороды B и B должны содержать те же фрагменты, что и A. Тогда B – бут-2-ен, B – гекс-2-ен (или наоборот).

В задаче описывается первый пример реакции метатезиса (от греч. metathesis – «перестановка»), или, иначе говоря, диспропорционировая, алкенов (Calderon, N; Chen, H.Y.; Scott, K.W. (1967)." Olefin metathesis – A novel reaction for skeletal transformations of unsaturated hydrocarbons". Tetrahedron Letters 8 (34): 3327-3329). В настоящее время метатезис олефинов нашел широкое применение в лабораторной практике, а также в промышленном органическом синтезе.

Рассчитаем константу равновесия реакции.

2CH₃CH=CHCH₂CH₃ → CH₃CH=CHCH₃ + CH₃CH₂CH=CHCH₂CH₃

Доли компонентов: 0.25 (бут-2ен), 0.25 (гекс-3-ен), 0.5 (пент-2-ен).

 $K = 0.25*0.25/0.5^2 = 0.25.$

При обработке 3,3-диметилбут-1-енасмешанным катализатором $WCl_6/C_2H_5AlCl_2/C_2H_5OH$ образуются 2,2,5,5-тетраметилгекс-3-ен и этилен. За счёт выделения газообразного этилена из сферы реакции она не будет обратимой. 2,2,5,5-Тетраметилгекс-3-ен может быть получен с высоким выходом.

5. 1. Запишем уравнение реакции горения **В** в общем виде:

$$4C_xH_yO_z + (4x + y - 2z)O_2 = 4xCO_2 + 2yH_2O.$$

Исходя из условия, можно составить систему:

$$\int (4x + y - 2z - 4)/(4x + 2y) = 100/114,3$$

2y/(4x + 2y) = 0.333, решая которую получим, что x = y и x = 16 - 8z.

Отраничивая последнее уравнение условием x > 0, получим единственное решение в натуральных числах: x = y = 8, z = 1. Т.о., $\mathbf{B} - \mathbf{C_8H_8O}$. Значит, на первой стадии в реакцию вступило эквивалентное количество окиси этилена, т.е.

Разница между молекулярными формулами ${\bf A}$ и ${\bf B}$ – два атома водорода. Следовательно, переход ${\bf A} \to {\bf B}$ – реакция каталитического дегидрирования, а первичные спирты дегидрируются в альдегиды:

Пусть n – число атомов кислорода в C, тогда $M(C) = 100 \cdot 16n/24,74 = 64,67n$. Т.е. ближайшее целое M будет при n=3 (M(C)=194 г/моль). Пусть $C_xH_yO_3$ – общая формула C, тогда $12x+y+16\cdot 3=194$. y=146-12x. Единственно возможное по химическому смыслу решение уравнение имеет при x=11, y=14. Т.е. $C-C_{11}H_{14}O_3$. А разница молекулярных формул между C ($C_{11}H_{14}O_3$) и формальной суммой B и глицерина ($C_8H_8O+C_3H_8O_3=C_{11}H_{16}O_4$) составляет H_2O – молекулу воды. Известно, что спирты реагируют C_4 с альдегидами

(обратимо) с образованием полуацеталей или ацеталей. Но т.к. глицерин – многоатомный спирт, а именно трехатомный, и реакция сопровождается отщеплением молекулы воды – образуется циклический ацеталь:

A - 2-фенилэтанол или β -фенилэтиловый спирт (запах роз), B – фенилацетальдегид или α -толуиловый альдегид (запах гиацинта), C – глицеринацеталь фенилацетальдегида (запах ландыша).

- 2. В качестве альтернативного промышленного способа получения **B** используют каталитическое окисление: $2C_6H_5CH_2CH_2OH + O_2 \rightarrow 2C_6H_5CH_2CHO + 2H_2O$.
- 3. Механизм реакции получения **A** из бензола электрофильное ароматическое замещение:

$$\begin{array}{c|c}
 & \delta^{+} \\
\hline
 & O_{\delta^{-}} \\
\hline
 & -H^{+}
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & OAICI_{3} \\
\hline
 & -AI(OH)CI_{3} \\
\hline
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
 & OHO \\
\hline
 & OHO \\
\hline$$

6. 1. При бромировании двойной связи стирола образуется (1,2-дибромэтил)-бензол А:

$$Br_2$$
 Br A

2. Далее происходит замещение брома и образуется 1-азидо-2-бромэтилбензол ${\bf B}$. Возможны 2 варианта замещения брома: при первичном и вторичном атомах углерода. Наиболее выгодным будет замещение брома при вторичном атоме углерода, протекающее через бензильный карбкатион, обладающий повышенной стабильностью (по сравнению с первичным карбкатионом) за счет делокализации положительного заряда фенильным заместителем. Реакция протекает по механизму S_N1 :

3. При дегидрогалогенировании ${\bf B}$ образуется винилазид ${\bf C}.$

4. При нагревании C образуется вещество с брутто-формулой C_8H_7N . Определим X. По условию X имеет три сигнала (иначе говоря, три типа) ароматических атомов водорода, из этого следует, что X содержит монозамещённое бензольное кольцо. Дизамещённое бензольное кольцо содержало бы 2 или 4 типа атомов водорода. Тогда можно нарисовать 4 возможные структуры этого гетероциклического соединения.

Данные спектра ЯМР свидетельствуют, что в молекуле содержатся протоны двух типов: алифатические и ароматические. Таким образом, отпадают структуры 2, 3, 4, так как они содержат атомы водорода при двойной связи либо при атоме азота. Условию соответствует только структура 1. Таким образом, X - 3-фенил-2H-азирин.

При нагревании вещества С отщепляется азот, и образовавшийся нитрен присоединяется по двойной связи с замыканием цикла:

$$\begin{array}{c|c}
 & \stackrel{\bullet}{\longrightarrow} & \stackrel{\bullet$$

5. Рассчитаем массу полученного азирина:

Количество исходного соединения: v = 26/104 = 0.25 моль.

Выход **X** составляет $\eta = 1*0.85^3*100 = 61.4\%$.

Таким образом, масса **X**: m = v*0,614*117 = 17,96 г.

Источник: Alfred G. Hortmann, David A. Robertson, Baiba K. Gillard «A convenient procedure for the preparation of 2-Arylazirines», J. Org. Chem., 37(2), 322–324 (1972).

7.

метан-d1:

 $CH_4 + Cl_2 \rightarrow CH_3Cl + HCl$ (на свету)

 $CH_3Cl + Mg \rightarrow CH_3MgCl$

 $CH_3MgCl + D_2O \rightarrow CH_3D + Mg(OD)Cl$

или

 $Na + D_2O = NaOD + 1/2D_2$

 $CH_3COONa + NaOD \rightarrow CH_3D + Na_2CO_3$ (сплавление)

метан-d2:

 $2Li + D_2 = 2LiD$

 $4LiD + AlCl_3 = LiAlD_4 + 3LiCl$

 $CH_4 + 2Cl_2 \rightarrow CH_2Cl_2 + 2HCl$ (на свету)

 $2CH_2Cl_2 + LiAlD_4 \rightarrow 2CH_2D_2 + LiCl + AlCl_3$

метан-d4:

 $Al_4C_3 + 12D_2O \rightarrow 3CD_4 + 4Al(OD)_3$

метан-д3:

 $CD_4 + Cl_2 \rightarrow CD_3Cl + DCl$ (на свету)

 $CD_3Cl + Mg \rightarrow CD_3MgCl$

 $CD_3MgCl + H_2O \rightarrow \textbf{CHD_3} + Mg(OH)Cl$

этан-d6:

 $2CD_3Cl +2Na \rightarrow C_2D_6 + 2NaCl$

бензол-d1:

 $C_6H_6 + Br_2 \rightarrow C_6H_5Br + HBr$ (катализатор Fe или FeBr₃)

 $C_6H_5Br + Mg \rightarrow C_6H_5MgBr$

 $C_6H_5MgBr + D_2O \rightarrow C_6H_5D + Mg(OD)Br$

или

 $C_6H_5COONa + NaOD \rightarrow C_6H_5D + Na_2CO_3$ (сплавление)

бензол-д6:

 $CaC_2 + D_2O \rightarrow D\text{-}C \equiv C\text{-}D + Ca(OD)_2$

3D-С≡С-D → $\mathbf{C}_{6}\mathbf{D}_{6}$ (400 °С, активированный уголь)

или

 $D_2O + SO_3 \rightarrow D_2SO_4$

 D_2SO_4 (избыток) + $C_6H_6 \rightarrow C_6D_6 + H_2SO_4$

Для установления изотопной чистоты может использоваться масс-спектрометрия, а также спектроскопия ядерного магнитного резонанса на протонах (¹H ЯМР).