

11 класс

Задача 1. О нелегких буднях синтетика

Химику Диме очень нравились изделия из малахита, поэтому он, когда узнал о возможности синтеза соединения, соответствующего этому минералу, сразу же решил его получить. Для этого он взял хорошо доступную соль А (представляющую собой кристаллогидрат), однако реактив оказался не синим, каким должен быть, а бледно-голубым, да еще и с каким-то мусором. Но Дима не растерялся и решил получить нужное вещество в чистом виде. Для этого он приготовил 1 кг насыщенного при 90°C раствора (не забыв подкислить его серной кислотой), отфильтровал нерастворимые примеси и охладил до комнатной температуры. Образовавшиеся красивые синие кристаллы Дима отделил от раствора и высушил.

?1. Приведите формулу малахита и соли А, а также тривиальное название последней. Почему реактив оказался голубым, а не синим?

?2. Какую массу соли А получил Дима, если массовая доля безводной соли в насыщенном растворе составляет 38,9% при 90°C и 18,7% при 25°C, а потери при отделении кристаллов от раствора составили 2%?

После получения чистого вещества А Дима перешел к синтезу желаемого соединения по найденной в литературе методике, заключающейся в сливании горячих растворов соли А и карбоната натрия. Однако к огромному огорчению Димы при вливании раствора соли А в раствор карбоната натрия начал выпадать не бирюзовый, а темный (почти черный) осадок.

?3. Почему у Димы получился темный осадок? Свой ответ аргументируйте уравнениями реакций. Как нужно было проводить сливание растворов? Почему?

После такой неудачи Дима решил не падать духом и найти новую методику синтеза желаемого соединения. В соответствии с новой методикой Дима взял 25,00 г соли А и 19,00 г гидрокарбоната натрия, растер их в фарфоровой ступке, перемешал и небольшими порциями внес в 200 мл кипящей воды. После окончания выделения углекислого газа прокипятил смесь в течение 15 минут. Отстоявшийся осадок промыл водой декантацией до отсутствия реакции промывных вод с раствором BaCl_2 , затем отфильтровал на воронке Бюхнера и высушил в сушильном шкафу при температуре 100°C.

?4. Приведите уравнение реакции, происходящей при описанном синтезе. С какой целью осадок промывают? Зачем промывные воды проверяют хлори-

дом бария? Почему не рекомендуется сушить полученный продукт при более высоких температурах? Какой процесс происходит при такой сушке?

Высушенный осадок Дима взвесил, масса оказалась равной 11,18 г. Рассчитанный выход продукта составил 101,0%. Дима решил, что продукт не досушился, поэтому продолжил сушку. Однако был очень удивлен, когда обнаружил, что масса после дополнительной сушки не уменьшилась. Дима, конечно, очень старался и был аккуратным при синтезе, но такой выход стал полной неожиданностью. Он решил не торопиться и попросить помощи у своих более опытных коллег. Те сказали: «Как ты рассчитал выход, не зная состава продукта?», и посоветовали ему определить состав осадка прокаливанием до постоянной массы. Дима взял навеску образца массой 0,5170 г (для взятия навески с хорошей точностью он воспользовался аналитическими весами) и прокалил при температуре, не превышающей 1000°C, до постоянной массы, которая составила 0,3580 г.

?5. Определите состав синтезированного вещества, ответ подтвердите расчетом.

?6. Рассчитайте реальный выход полученного Димой продукта.

Затем Дима решил внести разнообразие в цветовую гамму получаемых продуктов. Растворением полученного ранее вещества (обозначим его как X) в разбавленной азотной кислоте он получил голубой раствор, к одной части которого добавил сульфид натрия и наблюдал образование черного осадка, на вторую подействовал раствором гидразина и получил осадок с металлическим блеском на стенках сосуда. Остаток раствора он выпарил и прокалил под тягой (при нагревании наблюдал выделение бурого газа).

Небольшие порции X Дима поместил в концентрированную соляную кислоту, раствор HI и 25%-ный раствор аммиака. В первом случае получился зеленовато-желтый раствор, во втором случае образовалась смесь белого и коричневого осадков, а в третьем образовался сине-фиолетовый раствор. Еще одну порцию X Дима прокалил в муфельной печи при 1100°C – в остатке осталось красное вещество.

?7. Запишите уравнения восьми описанных реакций. Если Вы ранее не смогли установить X, то вместо него используйте малахит.

Задача 2. Непредсказуемая химия

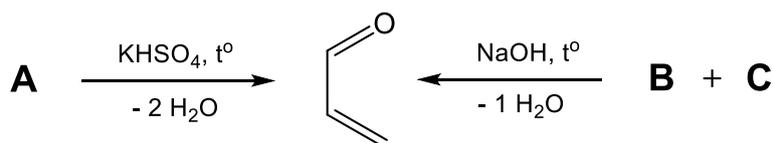
Дети-альфы ходят в сером. У альф работа гораздо трудней, чем у нас, потому что альфы страшно умные. Прямо чудесно, что я бета, что у нас работа легче.

Олдос Хаксли

Химия прекрасна в своей непредсказуемости. Порой малейшие изменения в условиях реакции могут приводить к самым неожиданным результатам. Такими неоднозначными оказались и α,β -ненасыщенные соединения, такие как акролеин и его производные.

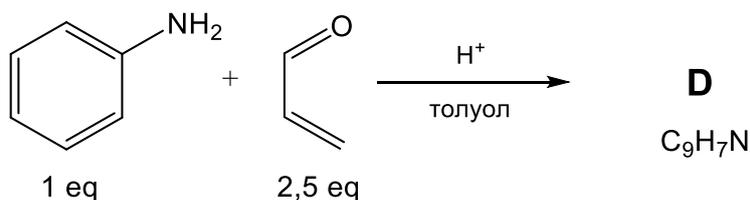
Акролеин – высокотоксичный ненасыщенный альдегид, однако в быту мы сталкиваемся с ним, когда во время приготовления подгорает жирная пища – за едкий запах отвечает акролеин.

Ниже приведены два способа получения акролеина: первый – путем дегидратации многоатомного спирта, второй – путем альдольно-кратоновой конденсации.

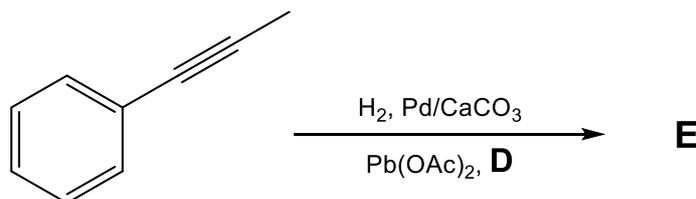


?1. Приведите структурные формулы исходных соединений, из которых получается акролеин. Объясните, почему образуется акролеин при поджаривании пищи.

Из акролеина можно получить множество ценных соединений, например, соединение **D**, которое образуется при взаимодействии анилина с избытком акролеина:

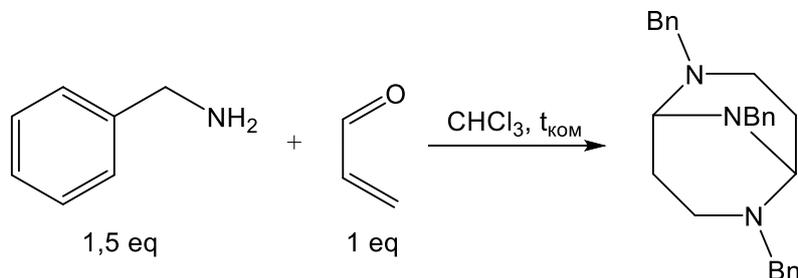


D представляет собой жидкое вещество, использующееся как добавка, повышающая селективность катализатора Линдлара в реакции:



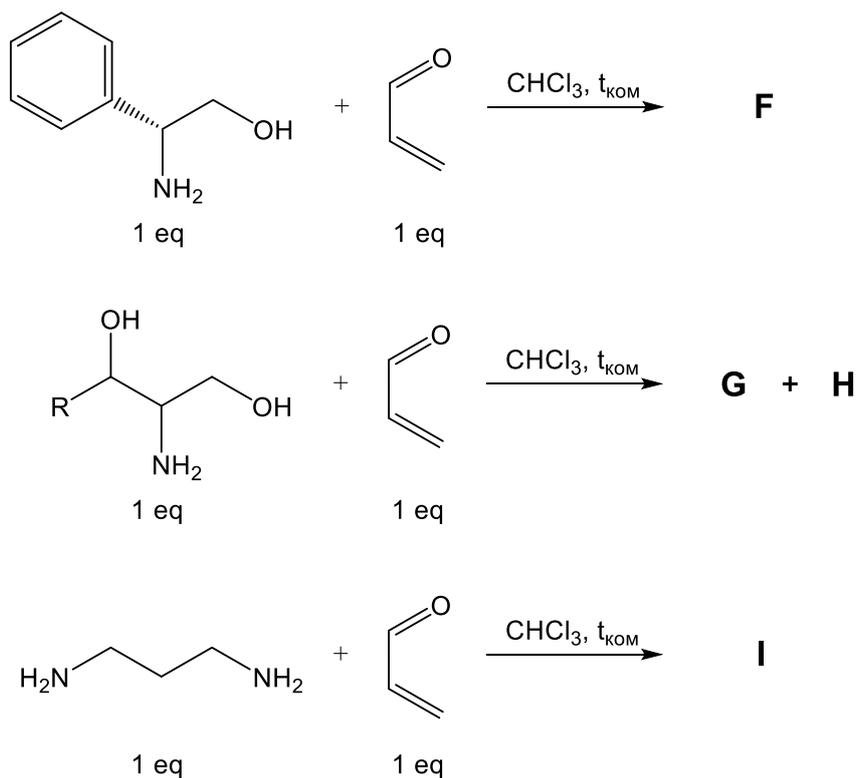
?2. Напишите структурные формулы **D** и **E**, для соединения **E** укажите конфигурацию атомов.

Самые интересные результаты получаются при замене анилина на бензиламин и изменении соотношения реагентов до стехиометрического:



Бицикл мостикового строения, вероятнее всего, является продуктом реакции формального [4+4] циклоприсоединения α,β -ненасыщенных иминов и половины эквивалента бензиламина.

На основе этой реакции предположите, какое строение будут иметь продукты следующих реакций:

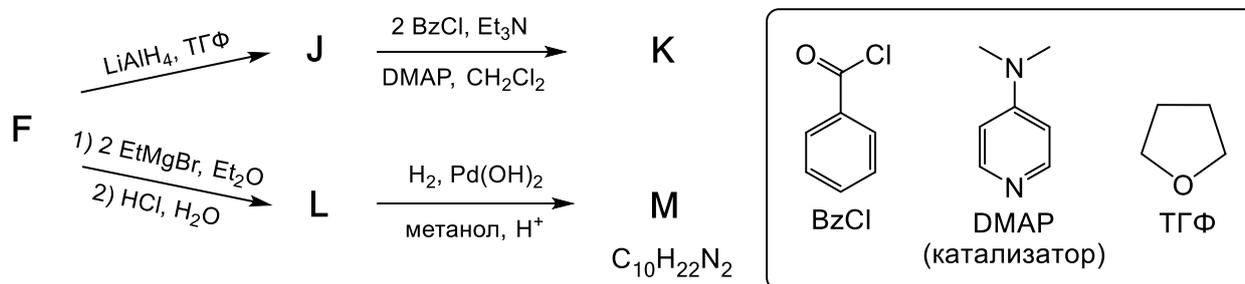


?3. Напишите структуры соединений **F-I**, исходя из того, что все они без учета ароматических колец имеют трициклическое строение. Учтите, что **G** и **H** имеют симметричное строение.

Продукты этих реакций образуются в виде смесей диастереомеров.

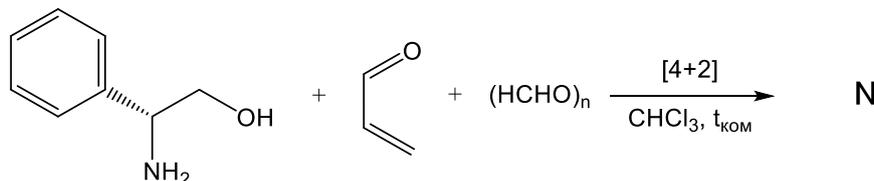
?4. Сколько диастереомеров соединения **F** образуется? Нарисуйте их структурные формулы со стереохимией и укажите конфигурации хиральных атомов по номенклатуре Кана-Ингольда-Прелога (*RS*-номенклатуре)?

Продукт **F** может участвовать в дальнейших превращениях:



?5. Изобразите структурные формулы соединений **J-M**, если известно, что **J** и **L** имеют одинаковое строение и **L** отличаются от **J** только наличием двух этильных групп. Стереохимию не учитывайте.

Реакцию получения **F** можно модифицировать путем добавления параформальдегида (источника формальдегида) к реакционной смеси. В таких условиях возможно протекание не только реакций по типу формального [4+4] присоединения, но и [4+2] присоединения:



?6. Укажите продукт приведенной реакции (оптическую изомерию учитывать не нужно).

Задача 3. Темплатный синтез

Важным синтетическим методом является темплатный синтез, суть которого состоит в получении соединения в «матрице», которая направляет синтез по нужному пути. В случае координационных соединений таким организующим началом является ион металла, который предорганизует расположение лигандов перед их превращением в новый лиганд. В результате получается координационное соединение с синтезированным лигандом. Ниже приведена схема темплатного синтеза схожих комплексных соединений **K₁-K₄**:



где **R** – алкильный радикал. В таблице представлены некоторые сведения, касающиеся комплексных соединений **K₁-K₄**:

Металл	Комплекс	Состав комплекса (по массе)			
		$\omega(\text{C}), \%$	$\omega(\text{H}), \%$	$\omega(\text{O}), \%$	$\omega(\text{N}), \%$
M_1	K_1	59,76	5,57	8,84	7,74
M_2	K_2	61,92	6,24	8,25	7,22
M_3	K_3	60,89	5,68	9,01	7,89
M_4	K_4	64,23	6,86	7,78	6,81

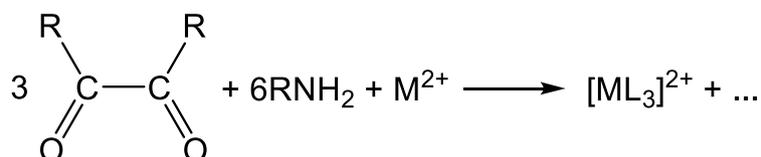
?1. Допишите уравнение синтеза комплексных соединений K_1 - K_4 .

?2. Определите состав алкильных радикалов R для каждого из комплексов и металлы M_1 - M_4 .

Если проводить реакцию с ионом металла M_4 на воздухе, то образуется не комплекс K_4 , а другое соединение, катион которого аналогичен соединению K_4 .

?3. Какой процесс происходит на воздухе с ионом металла M_4 , если дополнительно известно, что окраска раствора при этом становится темнее? Проиллюстрируйте уравнением реакции в ионном виде.

В некоторых случаях наличие иона комплексообразователя не просто определяет направление реакции, но и вообще делает реакцию возможной. Например, α -диимины могут быть синтезированы из α -дикетон и аминов только в присутствии иона металла-комплексообразователя. При этом могут получаться различные координационные соединения, например, если в качестве ионов металла взять M_3 , M_4 или M_5 , то можно получить *трис*-комплексы:



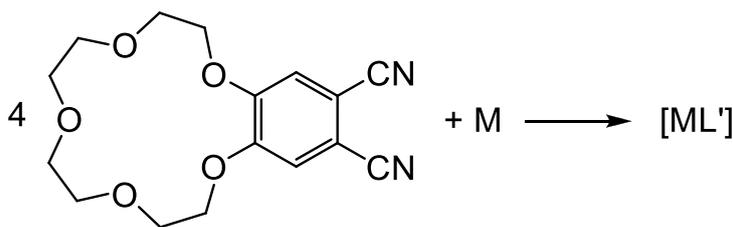
В случае иона металла M_5 может быть получен комплексный катион K_5 , который содержит 14,99% азота по массе. Если вместо амина взять гидроксил-амин, а вместо исходного соединения металла M_5 – соль A, то может быть получен мооядерный комплекс K_6 , содержащий 19,94% хлора по массе.

?4. Определите металл M_5 и состав лиганда L в комплексе K_5 , если дополнительно известно, что алкильный радикал R в дикетоне и амине один и тот же. Приведите структуры лиганда L и комплексного катиона K_5 .

?5. Определите соль A, а также состав и структуру комплекса K_6 , если дополнительно известно, что комплексообразователем в нем является элемент, относящийся к той же группе, что и один из металлов M_1 - M_4 . Кроме того, линейный алкильный радикал R в α -дикетоне содержит три атома углерода.

Особый интерес представляет темплатный синтез порфиринов и родственных структур в виде их комплексов. Например, при взаимодействии металла M_2

(на схеме ниже обозначен как M) с органическим динитрилом может быть получен комплекс \mathbf{K}_7 :



При взаимодействии полученного комплекса \mathbf{K}_7 с роданидом натрия может быть получен комплексный катион \mathbf{K}_8 .

?6. Приведите структуры комплекса \mathbf{K}_7 и катиона \mathbf{K}_8 , если дополнительно известно, что в приведенной выше схеме кроме комплекса \mathbf{K}_7 не образуется других соединений, катион \mathbf{K}_8 является четырехзарядным, а металл \mathbf{M}_2 в комплексе \mathbf{K}_7 и катионе \mathbf{K}_8 имеет плоскоквадратное окружение.

Задача 4. Самый важный синтез

Аммиак производится ежегодно в объёмах около 180 млн тонн. Реакция его получения из простых веществ, как известно, обратима и кинетически затруднена вследствие наличия прочной связи азот-азот в молекуле азота.

?1. Рассчитайте энергию связи в молекуле аммиака, если энергии связи в молекулах азота и водорода равны 945 и 435 кДж/моль, соответственно, а энтальпия образования аммиака равна $-45,9$ кДж/моль.

В силу исключительной важности синтез аммиака стал одной из самых изученных реакций, для которых применяется гетерогенный катализ. Считается, что первой стадией процесса является адсорбция азота, сопровождающаяся разрывом связи в молекуле: $\text{N}_{2(\text{г.})} \rightarrow 2\text{N}^*$. Символ «*» используется для обозначения частиц, связанных с поверхностью катализатора. Также происходит диссоциативная адсорбция водорода: $\text{H}_{2(\text{г.})} \rightarrow 2\text{H}^*$.

Известно, что в случае использования рутения в качестве катализатора, энергия адсорбции атомарного азота (то есть энтальпия процесса $\text{N}_{(\text{г.})} \rightarrow \text{N}^*$) равна $-5,87$ эВ.

?2. Используя энергию связи в молекуле N_2 , рассчитайте энтальпию диссоциативной адсорбции азота: $\text{N}_{2(\text{г.})} \rightarrow 2\text{N}^*$.

Полезная информация: $1 \text{ эВ} = 96485 \text{ Дж/моль}$.

?3. Рассчитайте энергию адсорбции атомарного водорода (в эВ), если энтальпия диссоциативной адсорбции H_2 равна -119 кДж/моль. Какие атомы удерживаются поверхностью рутения более прочно – азота или водорода?

?4. Предложите заключительные стадии механизма синтеза аммиака. Для этого необходимо рассмотреть 3 элементарные химические реакции на поверхности и 1 стадию десорбции (перехода с поверхности в газовую фазу).

Одним из перспективных катализаторов, способных эффективно катализировать как синтез, так и высокотемпературное разложение аммиака, является нитрид кобальта-молибдена **X**. Для его получения молибдат кобальта (CoMoO_4) продолжительное время нагревают под давлением аммиака. Образующийся продукт **X** имеет кубическую кристаллическую решетку с ребром элементарной ячейки $a = 11,027 \text{ \AA}$, в которой располагается 16 формульных единиц вещества. Его плотность составляет $9,48 \text{ г/см}^3$. Известно, что в ходе реакции из молибдата кобальта и аммиака не образуется иных металл-содержащих продуктов, кроме **X**.

?5. Вычислите молярную массу **X** и определите его формулу. Запишите уравнение реакции синтеза **X**.

?6. Как Вы думаете, для чего может быть использована реакция разложения аммиака? Почему для этой реакции нитрид кобальта-молибдена подходит лучше, чем промышленный катализатор синтеза аммиака на основе металлического железа?

За скоростью синтеза аммиака можно следить по уменьшению давления в системе. В литровый сосуд поместили аммиак под давлением 1 атм при температуре 400°C и 1,25 г измельченного катализатора. Начальная скорость образования аммиака составила $652 \text{ микромоль}/(\text{грамм катализатора}\cdot\text{ч})$.

?7. Рассчитайте начальную скорость уменьшения давления в сосуде (в Па/с).