

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (авторы: Трофимов И.А., Долженко В.Д.)

1. d-металл X образует бесцветные соли, его оксид имеет белую окраску, проявляет амфотерные свойства. Сравнительно высокое содержание в земной коре позволяет предположить, что это 3d-металл, т. к. тяжелые металлы, как правило, имеют низкое содержание в земной коре. Под это описание подходит всего несколько металлов: Sc, Zn, Ti. Однако указание на объем его мирового производства (всего 50 кг в год), однозначно свидетельствует в пользу **скандия**.

Этот вывод можно подтвердить расчетом состава фосфатного минерала Б. Если предположить, что минерал имеет состав $X_{3/n}(PO_4) \cdot mH_2O$, то массовая доля кислорода может быть выражена следующим образом:

$$\omega(O) = \frac{15.999 \cdot (4 + m)}{\frac{3}{n}M(X) + 30.974 + 15.999 \cdot 4 + m \cdot (1.008 \cdot 2 + 15.999)}$$

$$M(X) = n \left(\frac{21.332 + 5.333 \cdot m}{\omega(O)} - 31.657 - 6.005m \right)$$

$$M(X) = n(7.449 + 3.771 \cdot m)$$

$n \backslash m$	1	2	3	4
1	11.22	22.44	33.66	44.88
2	14.99	29.98	44.97	59.96
3	18.76	37.52	56.29	75.05
4	22.53	45.07	67.60	90.13

Перебор по n и m позволяет прийти к тому же выводу, что и на основании приведенного в задаче описания, X – **скандий**. Силикатный минерал А – $Sc_2Si_2O_7$, фосфатный минерал Б – $ScPO_4 \cdot 2H_2O$, а оксид В – Sc_2O_3 .

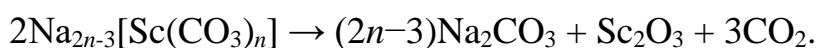
При растворении оксида в соляной кислоте образуются хлориды, низкое содержание скандия свидетельствует в пользу образования кристаллогидрата $ScCl_3 \cdot mH_2O$ с молярной массой $M(\Gamma) = \frac{44.956}{0.1621} = 277.35 \frac{г}{\text{моль}}$, что соответствует $\Gamma = ScCl_3 \cdot 7H_2O$.

Указание на склонность к гидролизу позволяет предположить, что кристаллизироваться может основная соль: $Sc(OH)_nCl_{3-n} \cdot mH_2O$. Массовая доля Sc

позволяет вычислить $M(D) = \frac{44.956}{0.1866} = 240.92 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, что соответствует $D = \text{Sc}(\text{OH})\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}^5$.

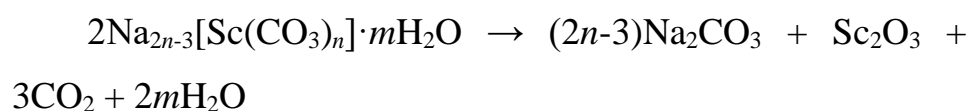
При добавлении гидрокарбоната натрия выпадающий осадок может содержать карбонат-анион, однако, для среднего карбоната $\text{Sc}_2(\text{CO}_3)_3$ отношение $\text{Sc} : \text{O} = 2 : 9$. Дополнительные молекулы воды лишь увеличат долю кислорода, поэтому следует рассмотреть вариант гидроксокарбоната: $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3$, простейший вариант соответствует условию задачи. $E = \text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3$.

Растворение осадка в избытке гидрокарбоната натрия может происходить за счет образования карбонатного комплекса $\text{Na}_{2n-3}[\text{Sc}(\text{CO}_3)_n]$. При его разложении могут образоваться карбонат натрия и оксид скандия:



Потеря массы связана с CO_2 и равна $\frac{1.5 \cdot 44.009}{(2n-3) \cdot 22.990 + 44.956 + n \cdot 60.008} = \frac{66.014}{105.988 \cdot n - 24.014} = 0.23406 \Rightarrow n = 2.88$, что далеко от целого значения.

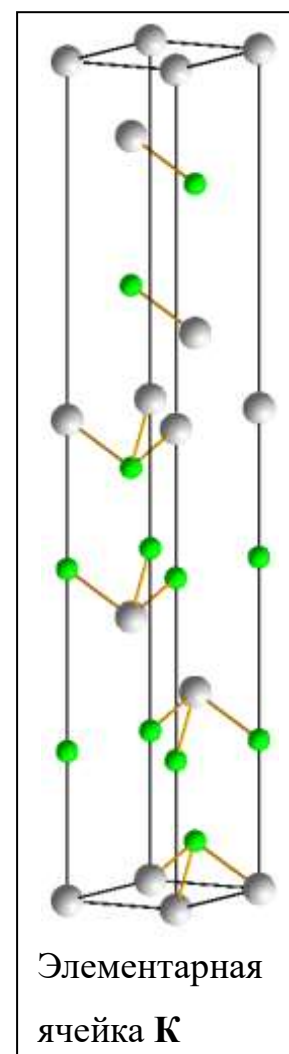
Из водного раствора могут также выпадать кристаллогидраты: $\text{Na}_{2n-3}[\text{Sc}(\text{CO}_3)_n] \cdot m\text{H}_2\text{O}$. В этом случае потеря массы будет связана еще и с водой:



$$\frac{1.5 \cdot 44.009 + m \cdot 18.015}{(2n-3) \cdot 22.990 + 44.956 + n \cdot 60.008 + m \cdot 18.015} = \frac{66.014 + m \cdot 18.015}{105.988 \cdot n - 24.014 + m \cdot 18.015} = 0.23406$$

$$m = 1.798 \cdot n - 5.192$$

n меньше 3 не имеет смысла, при $n = 3$ $m = 0.2$;



⁵ Илюхин А.Б., Петросянс С.П. Синтез и кристаллическая структура $[\text{Sc}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]_2\text{X}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). //Ж. Неорг. Химии, Т. 39, № 9, сс. 1517-1521.

при $n = 4$ $m = 2.000$, т.е. $\mathbf{Ж} = \text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}^6$.

Для скандия устойчивы только соединения в степени окисления +3, поэтому $\mathbf{З} = \text{ScCl}_3$.

Определить состав $\mathbf{К}$ можно по картинке. В элементарной ячейке представлено три типа атомов: в вершинах, на рёбрах и в объёме ячейки:

	Доля	Зел		Сер	
В вершинах	1/8	0	0	8	1
На рёбрах	1/4	8	2	4	1
В объёме	1	4	4	4	4
ИТОГО:			6		6

Таким образом, Sc и Cl входят в состав этого соединения в мольном отношении 1 : 1, т. е. $\mathbf{К} = \text{ScCl}^7$.

Используя массовую долю Sc в $\mathbf{И}$, можно определить мольное отношение Sc к Cl. $M(\mathbf{И}) = \frac{44.956}{0.4249} = 105.804 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$, следовательно, $\text{Sc} : \text{Cl} = 1 : \frac{105.804 - 44.956}{35.453} = 1 : 1.716$.

В состав соединения входит катион и анион, в качестве катиона может выступать только Sc^{3+} , значит формула хлорида $\mathbf{И}$ может быть представлена в виде: $\text{Sc}_n[\text{Sc}_m\text{Cl}_{2m}]$, отношение $\text{Sc} : \text{Cl} = (n + m) : 2m = 1 : \frac{2m}{n+m}$.

$$2 \cdot m = 1.716 \cdot n + 1.716 \cdot m;$$

$$m = \frac{1.716}{0.284} \cdot n = 6 \cdot n$$

Минимальному $n = 1$ отвечает $m = 6$, т. е. $\mathbf{И} = \text{Sc}[\text{Sc}_6\text{Cl}_{12}]$ или $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}^8$

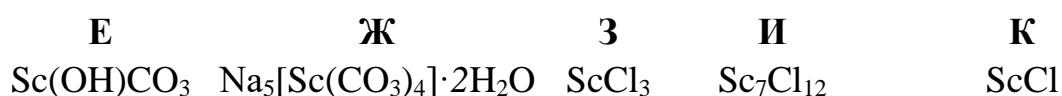
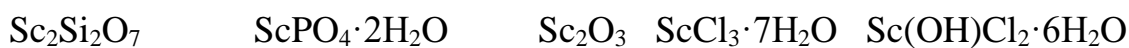
Итого:

А **Б** **В** **Г** **Д**

⁶ Dahm, M. and Adam, A. (2001), *Ab-initio-Berechnung des Tetracarboxatoscandiat-Ions in $\text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Einkristallstrukturbestimmung, Schwingungsspektren und thermischer Abbau.*//Z. anorg. allg. Chem., Bd.627, ss. 2023–2031.

⁷ Poeppelmeier K.R., Corbett J.D. *Metal-Metal Bonding in Reduced Scandium Halides. Synthesis and Crystal Structure of Scandium Monochloride*//Inorganic Chemistry, Vol. **16**, № 2, p. 1977

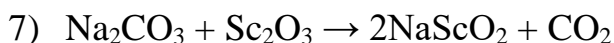
⁸ Corbett J.D., Daake R.L., Poeppelmeier K.R., Guthrie D.H. *Metal-Metal Bonded Clusters in Transition Metal Groups 3 and 4. Synthesis and Structure of Three M_6X_{12} -Type Clusters for Scandium and Zirconium* // J. Am. Chem. Soc., Vol. **100**, № 2, pp. 652-654



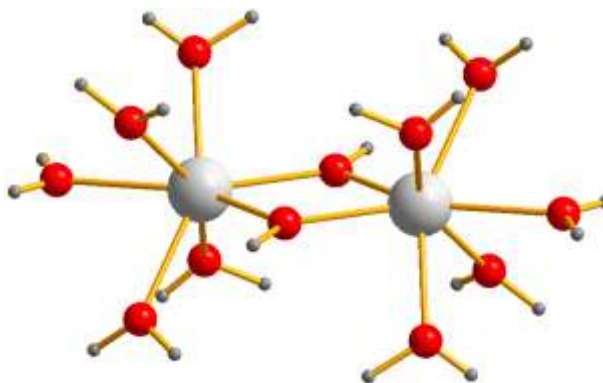
2. Уравнения реакций:

- 1) $\text{Sc}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} \rightarrow 2\text{ScCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$;
- 2) $\text{Sc}(\text{OH})\text{Cl}_2 + 2\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$;
или $\text{ScCl}_3 + 3\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 + 3\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{CO}_2$;
- 3) $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 + 5\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] + 2\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$;
или $\text{Sc}(\text{OH})\text{CO}_3 + 5\text{NaHCO}_3 \rightarrow \text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \downarrow + 2\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 4) $2\text{Na}_5[\text{Sc}(\text{CO}_3)_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Sc}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$
- 5) $4\text{ScCl}_3 + 3\text{Sc} \rightarrow \text{Sc}_7\text{Cl}_{12}$;
- 6) $\text{ScCl}_3 + 2\text{Sc} \rightarrow 3\text{ScCl}$;

Оксид скандия, как отмечалось в начале, проявляет амфотерные свойства, поэтому при длительном прокаливании можно ожидать взаимодействия карбоната натрия и оксида скандия с образованием смешанного оксида:



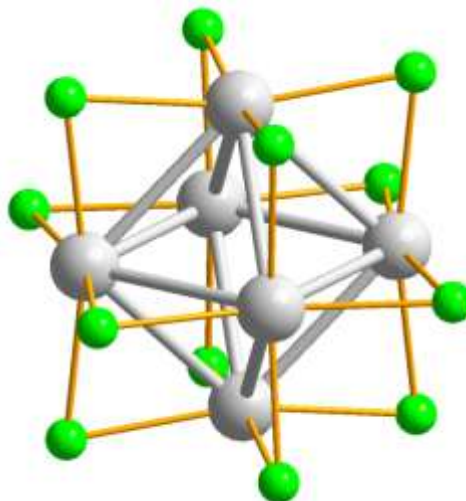
3. К атому скандия могут быть координированы молекулы воды и OH-группы, пять близких расстояний могут соответствовать только молекулам воды, более короткие расстояния – OH-группе:



Структура катиона $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Sc}(\mu\text{-OH})_2\text{Sc}(\text{OH})_2]^{4+}$

Анион $[\text{Sc}_6\text{Cl}_{12}]^{3-}$ имеет характерное для низших галогенидов переходных металлов строение. Атомы металла связаны между собой и расположены в вершинах октаэдра, а атомы хлора выступают в качестве мостиков,

располагаясь над каждым ребром октаэдра, которых ровно 12.



Структура аниона $[\text{Sc}_6\text{Cl}_{12}]^{3-}$

Система оценивания:

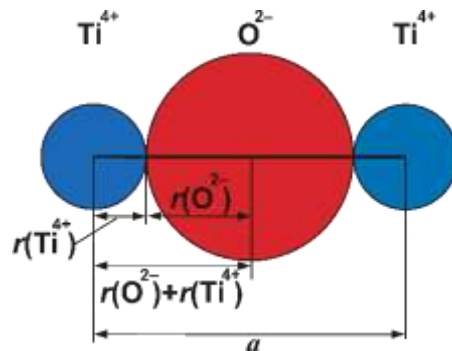
- | | |
|--|------------------|
| 1. Обоснованный выбор элемента X – 1 балл
Формулы веществ A – K по 1 баллу | 11 баллов |
| 2. Уравнения реакций 1–7 по 1 баллу | 7 баллов |
| 3. Структура катиона $[\text{Sc}_2(\text{H}_2\text{O})_{10}(\text{OH})_2]^{4+}$ – 1 балл
Структура аниона $[\text{Sc}_6\text{Cl}_{12}]^{3-}$ – 1 балл | 2 балла |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-2 (автор: Беззубов С.И.)

1) Расчет формулы произведем по рисунку 1б из условия. На одну ячейку приходится 1 атом типа **B**, так как он находится в центре куба, $8 \cdot 1/8 = 1$ атом типа **A**, так как эти атомы, находящиеся в вершинах куба, принадлежат восьми ячейкам, и наконец, $6 \cdot 1/2 = 3$ атома типа **C**, так как последние находятся в центре граней куба, а одна грань принадлежит двум элементарным ячейкам. Итого, формула ABC_3 . Каждый атом типа **B** имеет шесть ближайших соседей (типа **C**), значит, его координационное число (КЧ) равно 6. По рис. 1а определяем КЧ атомов типа **A** – оно равно 12, так как вокруг каждого такого атома ровно 12 ближайших атомов другого сорта (а именно, типа **C**). Для того, чтобы определить КЧ атомов типа **C**, надо внимательно посмотреть на рис 1б и установить, что атом типа **C**, лежащий, скажем, на правой боковой грани куба, имеет на этой грани в вершинах квадрата 4 ближайших соседа типа **A**, а также

одного соседа типа **B** в центре куба. Однако, если вспомнить, что кристалл составлен из периодически повторяющихся одинаковых фрагментов (элементарных ячеек), то станет ясно, что справа к рассматриваемой грани примыкает такая же ячейка, а, значит, у искомого



атома типа **C** есть еще один сосед типа **B** в соседней ячейке. Отсюда, КЧ(**C**) = 6.

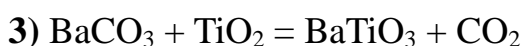
В кристаллических структурах ионных соединений, ввиду электростатического характера взаимодействий, катионы окружены анионами и наоборот. В рассматриваемой структуре оба типа ионов: и **A** и **B** – окружены ионами типа **C**, а в титанате бария два типа катионов и один тип анионов. Значит, анионы O^{2-} – типа **C**. Катион Ba^{2+} существенно крупнее катиона титана в любой разумной степени окисления, а, следовательно, он должен иметь значительно большее КЧ. Поэтому, Ba^{2+} – тип **A**, а титан – тип **B**. Тогда формула титаната бария: $BaTiO_3$, откуда следует, что степень окисления титана +4.

Таким образом, КЧ (Ba^{2+}) = 12, КЧ (Ti^{4+}) = 6, КЧ(O^{2-}) = 6, степень окисления титана +4.

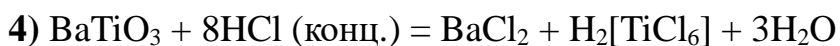
Барий – зеленый шар, титан – синий шар, кислород – красный шар.

2) Согласно поясняющему рисунку, на ребрах элементарной ячейки катион Ti^{4+} соприкасается с анионом кислорода, тогда:

$$\begin{aligned} r(Ti^{4+}) &= 1/2 \cdot \{a - 2 \cdot r(O^{2-})\} = \\ &= 1/2 \cdot (3.996 - 2 \cdot 1.40) = 0.60 \text{ \AA}. \end{aligned}$$



Удобно использовать соль бария, которая может разлагаться до оксида с выделением газа, чтобы равновесие смещалось в сторону продуктов реакции.

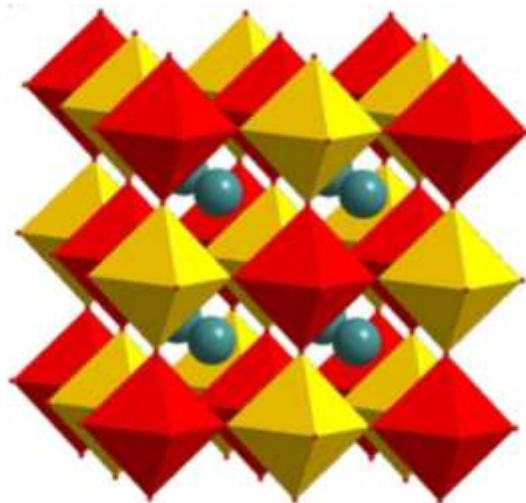


Реакция возможна, так как в ходе нее образуется комплексное соединение титана – гексахлортитановая кислота, – что смещает равновесие в сторону продуктов реакции. Концентрированная азотная кислота растворяет многие

осадки, например, нерастворимые в воде сульфиды металлов, за счет протекания окислительно-восстановительных процессов. В титанате бария металлы находятся в своих наивысших степенях окисления, а устойчивые комплексы титан (IV) с нитрат-анионами не образует, – поэтому заметное растворение в азотной кислоте не происходит.

5) Элементарная ячейка – это минимальный повторяющийся фрагмент в кристалле. После замены катионов титана на пару ионов повторяющийся фрагмент становится в восемь раз больше (рис. справа), т. е. объем примерно увеличивается в 8 раз. Значит, параметр кубической ячейки (ребро куба) увеличится приблизительно в два раза (так как $2 = \sqrt[3]{8}$, а приблизительно, потому что радиусы новых катионов не в точности совпадают с радиусом Ti^{4+}).

6) После замены катионов титана формулу «двойного» перовскита можно представить так $Ba_2VV'O_6$, где **B** и **B'** – новые катионы в позиции титана. Так как в удвоенной ячейке заменили два катиона титана(IV) на **B** и **B'**, то для соблюдения электронейтральности сумма степеней окисления **B** и **B'** должна быть равна +8. Учитывая условие, накладываемое на разность степеней окисления **B** и **B'**, получаем пары: B^{+1} и B'^{+7} , B^{+2} и B'^{+6} . Соответственно, можно выбрать, например, Li_2O и Re_2O_7 , FeO и MoO_3 , где радиус катионов близок к радиусу Ti^{4+} .



Система оценивания:

- | | |
|---|-----------------|
| 1. Подписи трех типов шаров – по 0.5 балла. | 8 баллов |
| Формула титаната бария, основанная на расчете количества атомов в ячейке – 3 балла, | |
| без использования структуры – 1 балл. | |
| Координационные числа Ba, Ti и O – по 1 баллу. | |
| Степень окисления титана – 0.5 балла. | |
| 2. Определение верного значения $r(Ti^{4+})$ – 2 балла. | 2 балла |
| 3. Два уравнения реакции – по 1 баллу за каждое | 2 балла |
| 4. Уравнение реакции растворения – 1 балл, | 2 балла |

Объяснение различий в растворимости BaTiO_3 в HCl и HNO_3 – 1 балл

5. Обоснованный ответ об удвоении элементарной ячейки – 2 балла балла,
без обоснования – 1 балл.
6. Обоснованный выбор пар катионов – по 2 балла за каждую пару, но не более 4-х баллов за вопрос. Правильный ответ (т.е. с верной суммой с. о.) без обоснования – по 1 баллу за пару. **4 балла**

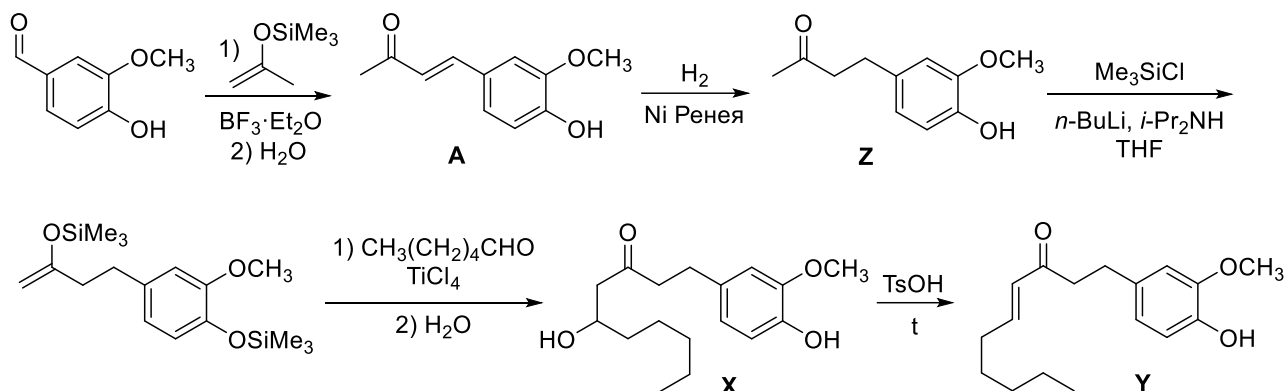
ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-3 (автор: Трофимов И.А.)

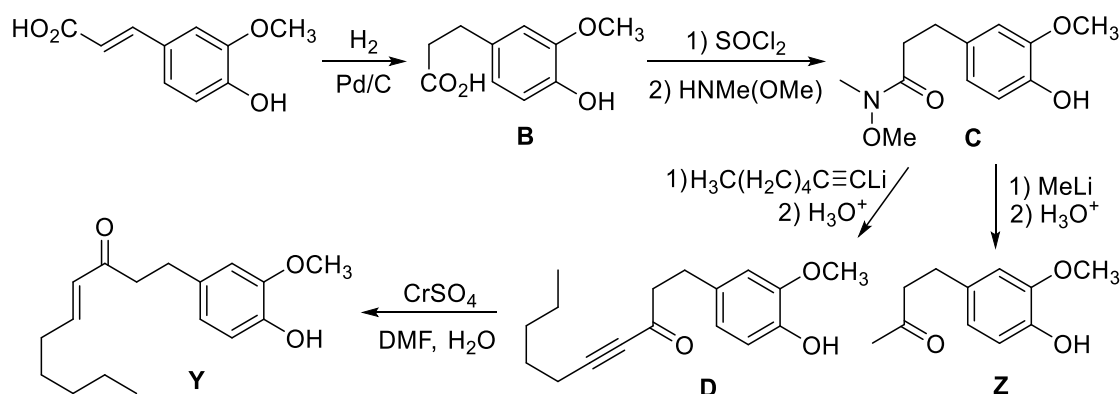
1. Сравнивая молекулярную формулу соединения **Z** и продукта его силилирования, можно сделать вывод, что структура **Z** аналогична, но вместо двух триметилсилильных групп в ней имеются два атома водорода. Однако в этом случае мы должны были бы нарисовать структуру, содержащую фрагмент енола. Известно, что енолы нестабильны и изомеризуются в соответствующие кетоны (которые в реакции с силилгалогенидами в присутствии основания дают силиловые эфиры енолов). Установив структуру **Z**, можно сказать, что 8 из имеющихся в нем атомов углерода пришли из ванилина, а еще 3 – из силоксипропена. При конденсации этих соединений возможно два варианта – образование альдоля (β -гидроксикетона) или α,β -ненасыщенного карбонильного соединения. Поскольку на следующей стадии соединение **A** гидрируют на никеле Ренея, а в **Z** присутствует карбонильная группа, можно сделать вывод, что конденсация приводит к образованию α,β -ненасыщенного карбонильного соединения. При этом связь $\text{C}=\text{C}$ в продукте **A** должна иметь *транс*-конфигурацию из-за большей термодинамической стабильности такого продукта.

Взаимодействие открытого на схеме силилового эфира с гексаналем в сходных условиях, очевидно, протекает аналогично, однако, как следует из молекулярной формулы **X**, изменение используемой кислоты Льюиса меняет

хемоселективность реакции: в этом случае образуется β -гидроксикетон. Дегидратация происходит на следующей стадии при действии *para*-толуолсульфокислоты, о чём можно догадаться также из условия задачи, где говорится, что **Y** образуется из **X** при сушке на воздухе. Вторая схема подтверждает этот вывод.

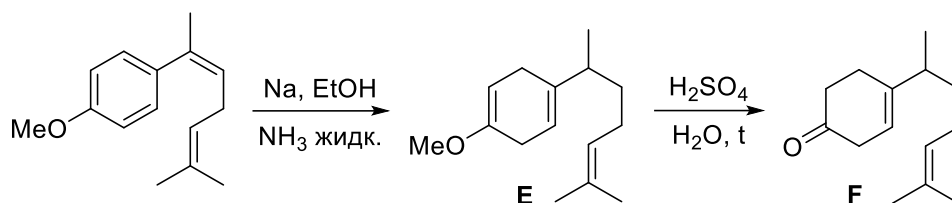


2. Второй способ синтеза **Y** и **Z** начинается с гидрирования $C=C$ связи производного коричной кислоты. При взаимодействии продукта **B** с $SOCl_2$ образуется хлорангидрид, который затем превращают в амид **C** (амиды, полученные из *N,O*-диметилгидроксиламина, называют амидами Вайнреба; часто они проявляют реакционную способность, не характерную для других амидов). Реакция **C** с метиллитием приводит к зингерону **Z**, а при взаимодействии **C** с литиевой солью гептина-1 образуется кетон **D**, восстановление тройной связи в котором до *trans*-алкена дает шогоал **Y**.

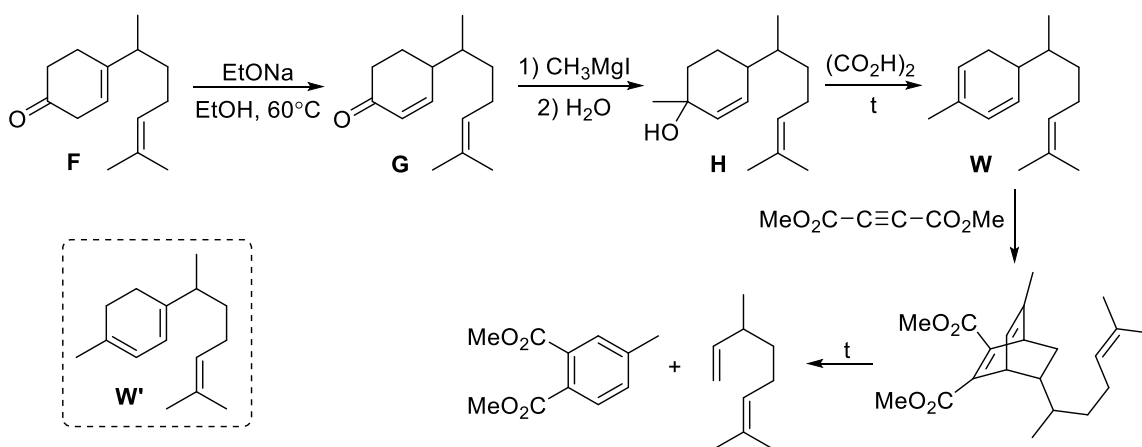


3. Первая реакция в синтезе цингиберена представляет собой восстановление по Бёрчу ароматического кольца до циклогекса-1,4-диенового. Однако брутто-формулы **E** и исходного соединения отличаются на четыре, а не на два атома водорода. Кроме того, **E** содержит на один атом углерода меньше. Значит, кроме

восстановления ароматического кольца в ходе реакции происходит еще один процесс. Действительно, если при одной из образующихся изолированных связей C=C оказывается метоксигруппа, то при нагревании с разбавленной кислотой происходит гидролиз метилового эфира енола до кетона (соединение **F**).



По условию соединения **F** и **G** являются изомерами, то есть нагревание **F** в присутствии основания (этилата натрия) приводит к образованию термодинамически более устойчивого α,β -ненасыщенного кетона **I** (реакция идёт через промежуточное образование енолят-иона). На следующей стадии реактив Гриньяра может присоединяться либо только к карбонильной группе, либо вначале к сопряжённой с ней связи C=C, а уже затем к карбонильной группе. Однако в последнем случае соединение **W** будет содержать 16, а не 15 атомов углерода. Значит, **J** представляет собой замещённый аллиловый спирт. Судя по брутто-формуле **W**, при нагревании с щавелевой кислотой произошло отщепление молекулы воды. При этом из условия следует, что цингиберен образует аддукт с диметилацетилендикарбоксилатом, то есть он представляет собой сопряжённый диен. Можно предположить две возможных структуры (**W** и **W'**), однако только в случае структуры **W** аддукт с диметилацетилендикарбоксилатом при нагревании даст диметиловый эфир 4-метилфталевой кислоты и 3,7-диметилוקта-1,6-диен (в результате ретро-реакции Дильса–Альдера). Стоит отметить, что схему также можно расшифровать с конца, вначале определив строение **W** по структуре аддукта с диметилацетилендикарбоксилатом, а затем в обратном порядке структуру других соединений.



Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Структурные формулы веществ A, X–Z – по 2 балла | 8 баллов |
| 2. Структурные формулы веществ B–D – по 1,5 балла | 4,5 балла |
| 3. Структурные формулы веществ E–H и W – по 1,5 балла | 7,5 балла |

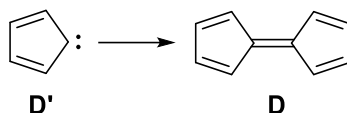
ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-4 (автор: Швед А.М.)

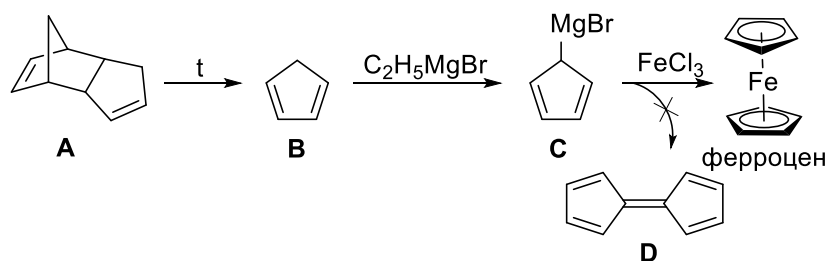
1. Название «ферроцен» (англ. *ferrocene*) возникло благодаря сходству реакционной способности данного соединения с бензолом (англ. *benzene*). В свою очередь, определить, что элемент **X** – это именно железо (Fe), можно, например, зная его название на латинском – *ferrum*. Достаточно также вспомнить такие названия железосодержащих соединений, как ферроцианиды или гексацианоферраты ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), ферраты (FeO_4^{2-}), такое свойство, как ферромагнетизм и многие другие понятия, где звуковая аналогия с латинским названием железа очевидна. Отсюда, или просто зная структуру самого ферроцена, получаем, что элемент **X** – Fe.

Поскольку **D** – углеводород, то можно установить его эмпирическую формулу, зная массовую долю углерода, т. е. $\text{C} : \text{H} = w(\text{C})/M(\text{C}) : w(\text{H})/M(\text{H}) = 93.71/12.01 : (100-93.71)/1.008 = 7.80 : 6.24 = 1.25 : 1 = 5 : 4$. Так как в структуре ферроцена присутствуют циклопентадиенильные фрагменты, то **D** и **C**, вероятнее всего, также будут содержать этот фрагмент. Удовлетворяют данному условию и формуле C_5H_4 неустойчивый карбен **D'**, который при образовании сразу же будет димеризоваться, а также продукт этой димеризации, и

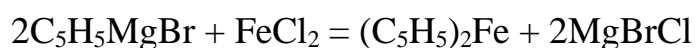
являющийся искомым соединением **D**.



Как уже было упомянуто, соединение **C** также должно содержать циклопентадиенильный фрагмент, а EtMgBr – достаточно сильное основание, поэтому можно предположить, что **C** – это циклопентадиенилмагнийбромид ($\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$), полученный при депротонировании свободного циклопентадиена (C_5H_6), соединения **B**. Циклопентадиен получают прямо перед использованием в связи с его склонностью к димеризации по реакции Дильса–Альдера. Так как **A** и **B** имеют одинаковый количественный состав, то **A** и является димером циклопентадиена, который при нагревании вступает в ретро-реакцию Дильса–Альдера. Таким образом, схема данной последовательности превращений:



2. Если бы в реакцию образования ферроцена вступал FeCl_2 (т. е. $n = 2$), то по уравнению реакции сложно представить образование побочного углеводорода:



Хотя по такой реакции действительно можно получать ферроцен, более того, делать так даже целесообразнее, исторически первой была реакция с использованием FeCl_3 ($n = 3$), так как авторы предполагали, что хлорид железа (III) выступит как окислитель вещества **C**, что приведёт к образованию **D**. Так как **B** имеет эмпирическую формулу C_5H_6 , **D** – C_5H_4 , а образующийся по реакции углеводород имеет промежуточное значение массовой доли углерода, то логично предположить, что его эмпирическая формула – C_5H_5 . Этой формуле соответствует циклопентадиенил-радикал (нечётное число атомов водорода), тогда искомым углеводородом будет $\text{C}_{10}\text{H}_{10}$ – соответствующий димер, а уравнение реакции примет следующий вид:

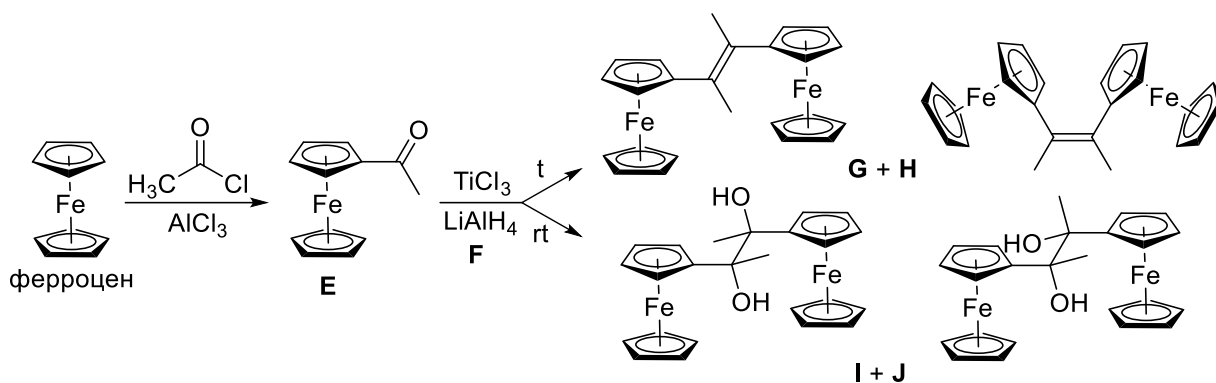


3. В условии сказано, что ферроцен обладает свойствами, аналогичными бензолу, поэтому можно сделать вывод, что его реакция с CH_3COCl представляет собой типичную реакцию ацилирования ароматических соединений, т. е. **E** – ацетилферроцен (FcCOCH_3 , Fc = ферроценил). Данная реакция проходит в присутствии кислоты Льюиса, которая по условию представляет собой хлорид трёхвалентного металла ($n = 3$). Часто в этой роли выступает AlCl_3 , тогда металл **Y** – скорее всего алюминий (убедиться в этом можно будет далее, при определении вещества **F**).

Массовая доля **Z** в ZCl_3 составляет 31.04 %, т. е. $w(\text{Cl}) = 100 - 31.04 = 68.96$ (%). Следовательно, $M(\text{Z}) = 3M(\text{Cl})/w(\text{Cl}) - 3M(\text{Cl}) = 3 \cdot 35.453/0.6896 - 3 \cdot 35.453 = 47.87$ (г/моль) – это **Ti**, т. е. **Z** – титан, а соль – TiCl_3 . В органической химии в качестве восстановителей часто используют комплексные гидриды металлов, одним из наиболее ярких представителей которых является алюмогидрид лития LiAlH_4 , массовая доля **Al** в котором как раз составляет $26.98/(6.941 + 26.98 + 4 \cdot 1.008) = 0.7109$ или 71.09 %. Также это позволяет лишний раз удостовериться в том, что кислота Льюиса в реакции ацилирования – именно AlCl_3 .

Взаимодействие карбонильных соединений с солями титана в присутствии восстановителей представляет собой реакцию МакМурри. В данном случае реагентами служат TiCl_3 и LiAlH_4 , но часто используют, например, комбинацию TiCl_4 и **Zn**. Продуктами являются алкены или гликоли в основном в зависимости от температуры проведения реакции. Массовая доля **Fe** в **G** (**H**) составляет 26.34 %, то есть их молярная масса кратна $55.85/0.2634 \approx 212$ (г/моль), что соответствует фрагменту FcCCH_3 . Значит, диастереомеры **G** и **H** – это *цис*- и *транс*- алкены $[\text{FcCCH}_3]_2$.

Ещё одним элементом, помимо **C**, **H** и **Fe**, в составе **I** и **J** может быть кислород, оставшийся при восстановлении **E**. Тогда молярная масса **I** (**J**) должна быть кратна $16.00/0.0698 \approx 229$ (г/моль), что больше, чем молярная масса FcCCH_3 на 17 г/моль, т. е. как раз на **OH**-группу. Таким образом и определяется, что **I** (**J**) – соответствующий двухатомный спирт $[\text{FcC}(\text{OH})\text{CH}_3]_2$. Общая схема:



4. Так как ферроценильный заместитель достаточно объёмный, то по стерическим причинам значительно преобладать будет *транс*-изомер.

Система оценивания:

- | | |
|---|--------------------|
| 1. Структурные формулы A–D – по 1.5 балла;
Определение либо указание X – 1 балл. | 7 баллов |
| 2. Установление состава XCl_n – 1 балл;
Определение углеводорода – 0.5 балла за C ₁₀ H ₁₀ ,
0.25 балла за C ₅ H ₅ ;
Уравнение реакции с коэффициентами – 0.5 балла. | 2 балла |
| 3. Структурные формулы E–J – по 1.5 балла;
Определение YCl_n и ZCl_n – по 0.75 балла. | 10.5 баллов |
| 4. Верный ответ с объяснением – 0.5 балла,
без объяснения – 0.25 балла. | 0.5 балла |

ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-5 (автор: Еремин В.В.)

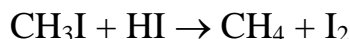
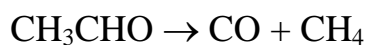
1. С одним реагентом возможна ассоциация, разложение или изомеризация. В первом случае молярная масса газа будет увеличиваться, что маловероятно, так как газы легче воздуха не склонны к ассоциации. В последнем случае молярная масса не меняется, поэтому остается разложение. Рассмотрим простейшую возможность – разложение на 2 продукта:



Пусть вещества X было 1 моль, тогда разложилось 0.517 моль, а в образовавшейся смеси содержится $1 - 0.517 = 0.483$ моль X и по 0.517 моль A и B, всего 1.517 моль. Молярная масса смеси:

$$M_{см} = \frac{M(X)}{1.517} = 29 \text{ г/моль},$$

$M(X) = 44$ г/моль. Из газов с такой молярной массой на продукты легче воздуха разлагается только ацетальдегид:



3. Из зависимости $r(t)$ очевидно, что кинетический порядок реакций – не первый. Выразим скорость через давление реагента, используя закон действующих масс:

$$r(t) = kP^n,$$

$$\frac{1}{P^{n-1}} = (n-1)kt + \frac{1}{P_0^{n-1}}$$

$$\frac{1}{r} = \frac{1}{k} \left((n-1)kt + \frac{1}{P_0^{n-1}} \right)^{\frac{n}{n-1}} = 0.40 \cdot (1.25 \cdot t + 3.3)^3$$

Отсюда $\frac{n}{n-1} = 3$, $n = 1.5$. Реакция имеет полуторный порядок.

Константа скорости: $k = 1/0.40 = 2.5 \text{ бар}^{-1/2}\text{ч}^{-1}$.

Начальное давление: $1 / P_0^{1/2} = 3.3$, $P_0 = 0.092$ бар.

При полном разложении количество газа увеличивается в 2 раза, конечное давление: $P_\infty = 0.184$ бар.

Найдем время полураспада. При $n = 1.5$

$$kt = 2 \left(\frac{1}{\sqrt{P}} - \frac{1}{\sqrt{P_0}} \right) = \frac{2\sqrt{2}-2}{\sqrt{P_0}},$$

$$t = \frac{0.828}{2.5 \cdot \sqrt{0.092}} = 1.1 \text{ ч.}$$

4. Применим уравнение Аррениуса к каталитической и некаталитической реакции:

$$\frac{k_{кат}}{k_{некат}} = 10^4 = \frac{A_{кат}}{A_{некат}} \exp\left(\frac{E_{некат} - E_{кат}}{RT}\right) = \frac{A_{кат}}{A_{некат}} \exp\left(\frac{55000}{8.314 \cdot 773}\right),$$

$$\frac{A_{кат}}{A_{некат}} = 1.9.$$

В присутствии катализатора предэкспоненциальный множитель в уравнении Аррениуса примерно в 2 раза выше, чем без него.

5. Ацетальдегид – канцероген. В организме он не содержится, однако образуется в печени при окислении этанола. В дальнейшем он окисляется в уксусную кислоту. Обе реакции протекают под действием ферментов.

Система оценивания:

- | | | |
|----|---|------------------|
| 1. | Расчет молярной массы – 2 балла | |
| | Установление формулы – 2 балла | 5 баллов |
| | Уравнение разложения – 1 балл | |
| 2. | Любой разумный механизм с регенерацией иода – 4 балла | 4 балла |
| 3. | Порядок реакции – 3 балла | |
| | Константа скорости – 1 балл | |
| | Начальное давление – 1 балл | |
| | Конечное давление – 1 балл | 8 баллов |
| | Время полураспада – 2 балла | |
| | Расчеты любых величин при неправильном порядке реакции – | |
| | 0 баллов | |
| 4. | Правильный расчет – 2 балла | 2 балла |
| 5. | Источник альдегида – 0.5 балла, превращение в организме – | |
| | 0.5 балла | 1 балл |
| | | ИТОГО: 20 баллов |