

Задание 1. Полярная зима в Антарктике

Гидраты азотной кислоты интересны как возможные катализаторы гетерогенных реакций, вызывающих образование озоновой дыры над Антарктикой. Worsnop и др. получили данные по сублимации моно-, ди- и тригидратов азотной кислоты при 220 К:

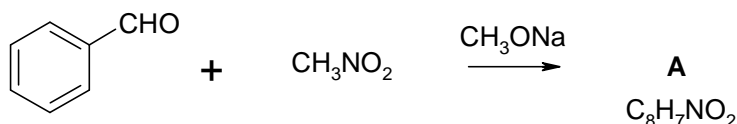
	$\Delta_r G^\circ$, кДж·моль ⁻¹	$\Delta_r H^\circ$, кДж·моль ⁻¹
$\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}(\text{тв}) \rightarrow \text{HNO}_3(\text{г}) + \text{H}_2\text{O}(\text{г})$	46,2	127
$\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{тв}) \rightarrow \text{HNO}_3(\text{г}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	69,4	188
$\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}(\text{тв}) \rightarrow \text{HNO}_3(\text{г}) + 3\text{H}_2\text{O}(\text{г})$	93,2	237

- a) Рассчитайте значения $\Delta_r G^\circ$ при температуре 190 К (температура стратосферы в условиях полярной зимы)? Примите, что $\Delta_r H^\circ$ и $\Delta_r S^\circ$ не зависят от температуры.
- b) Какой из гидратов наиболее стабилен при 190 К и $p(\text{H}_2\text{O}) = 1.3 \cdot 10^{-7}$ бар и $p(\text{HNO}_3) = 4.1 \cdot 10^{-10}$ бар. Стандартное давление 1 бар.

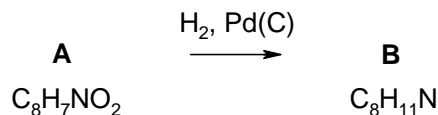
Задание 2. Синтез бициклического соединения

Бициклический скелет соединения **X** есть во многих алколоидах, встречающихся в природе. В этой задаче обсуждается простая методика синтеза соединения **X**. Центральным этапом синтеза является нитро-альдольная реакция между бензальдегидом и нитрометаном.

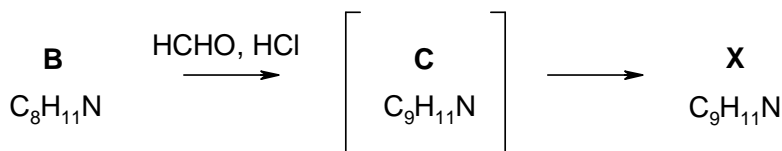
- a) Объясните, почему нитрометан достаточно кислотен для протекания альдольной реакции.
- b) При основных условиях реакции бензальдегид и нитрометан в результате нитро-альдольной реакции образуют соединение **A** (молекулярная формула $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_2$). Основываясь на знаниях о классической альдольной реакции, предположите структуру **A**.



- c) **A** полностью восстанавливается водородом с использованием палладия на каменном угле в качестве катализатора, образуя вещество **B** (молекулярная формула $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$). **B** крайне основен и хорошо образует соли в реакциях с кислотами. Нарисуйте структуру соединения **B**.

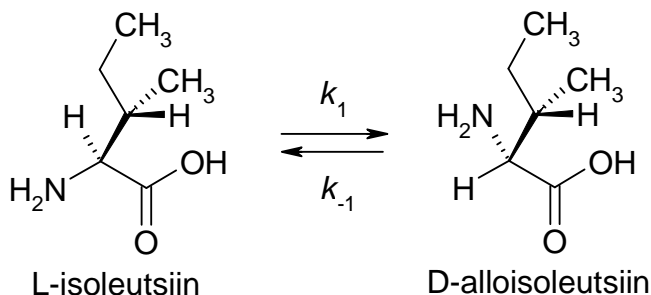


- d) При кислых условиях реакции **B** реагирует с формальдегидом, образуя конечный продукт **X**. Это превращение протекает через образование вещества **C** (молекулярная формула $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$), которое при данных условиях реакции циклизуется и образует бициклическое соединение **X** (молекулярная формула $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{N}$). **X** достаточно основен и его обычно выделяют в виде солей. Используя знания о реакционной способности карбонильных соединений, предположите структуры **C** и **X**.



Задание 3. Датирование по изолейцину

Скорость изомеризации изолейцина в окаменевших костях можно использовать как показатель средней температуры хранения образца.



Реакция изомеризации при 20°C имеет период полураспада 125000 лет, а ее энергия активации 139,7 кДж/моль. По прошествии очень длительного времени отношение алло/изо достигает равновесного значения 1,38. Можем считать, что константа этого равновесия не зависит от температуры.

Для элементарной обратимой реакции достижение равновесной концентрации является реакцией первого порядка:

$$\ln \left(\frac{[A] - [A]_{\text{eq}}}{[A]_0 - [A]_{\text{eq}}} \right) = -(k_1 + k_{-1}) t$$

У гиппопотама *mandible*, обитавшего перед началом потепления в Южной Африке, отношение алло/изо в останках в наше время равно 0,42. Датирование по радиоактивному углероду, не зависящее от температуры, показало возраст зуба гиппопотама 38600 лет.

- а) Предполагая, что изначально никакой алло-формы не существовало, определите константу прямой и обратной реакций и суммарную константу распада ($k_1 + k_{-1}$),
- а) Рассчитайте среднюю температуру хранения останков гиппопотама в земле.

Задание 4. Элемент гнома

Металл **X** был открыт в 1735 году. Его название произошло от немецкого слова, означающего “гном” или “горный дух”.

Образец металла **X**, погруженный в H_2O , весит 13.031 г. В то же время вес этой же пробы в CCl_4 составляет 12.046 г. Плотность CCl_4 1.5940 г/см³.

Для определения металла **X** использовали метод нейтронной дифракции. Дифракционная картина характерна для гранецентрированной кубической структуры (FCC) и угол отражения (2θ) от (222) плоскости равен 76.956°. Скорость нейтронов в дифрактометре 3115.0 м/с.

Такую же пробу нагревали в атмосфере O_2 , пока металл **X** полностью не прореагировал. Продуктом реакции является соединение **A**, содержащее 26.577% кислорода (по массе). Весь образовавшийся **A** реагирует с разбавленным HCl с

выделением 1.0298 л O_2 при температуре 25.00°C и давлении 100.0 кПа, образуя также соль **B** и воду.

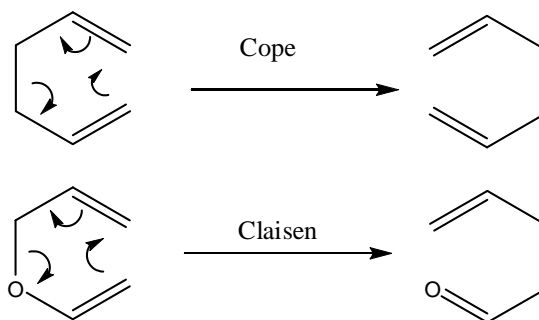
Соединение **B** растворили в водном растворе, содержащем ионы Cl^- , Br^- и I^- . Комплексный ион **C** образуется в качестве одного из продуктов. Формула иона **C** $[XCl_2Br_2]^{n+}$, и он является парамагнитным.

Комплексное карбонильное соединение **D** получают нагреванием металла **X** под высоким давлением монооксида углерода. Формула соединения **D** $[X_2(CO)_8]$, и оно диамагнитно. Оба атома металла имеют одинаковое окружение в соединении **D**. Молекула CO является донором электронной пары и образует только одинарную связь, однако не все молекулы CO структурно-эквивалентны в соединении **D**.

- Рассчитайте плотность металла **X** в $г/см^3$.
- Рассчитайте длину элементарной ячейки (a) металла **X** в pm.
- Рассчитайте молярную массу металла **X** в г/моль. Определите металл **X**.
- Напишите химическую формулу соединения **A**.
- Напишите уравнение реакции соединения **A** с разбавленным HCl и расставьте коэффициенты.
- Изобразите пространственные структуры всех возможных изомеров (включая структурную, геометрическую и оптическую изомерию) иона **C**.
- Определите число неспаренных электронов в ионе **C**. Считайте галогениды лигандами слабого поля.
- Изобразите пространственную структуру соединения **D**.

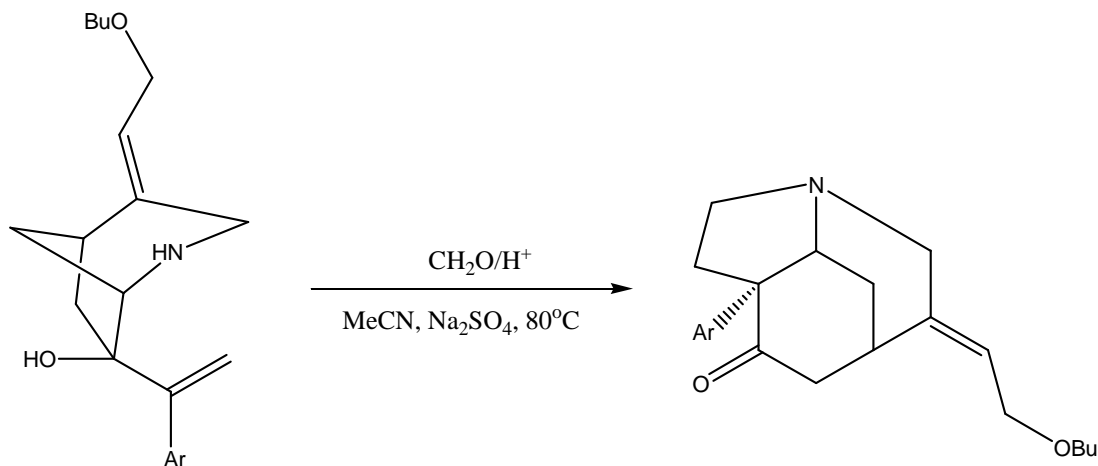
Задание 5. Сигматропная перегруппировка

Перициклические реакции представляют собой синхронные процессы, которые протекают через циклическое переходное состояние, в котором в цикле образуется или разрывается более, чем одна связь. Так называемые сигматропные перегруппировки являются большой группой перициклических реакций. Среди всех сигматропных перегруппировок [3,3]-сигматропная перегруппировка наиболее изучена в органическом синтезе. Реакция включает в себя преобразование 1,5-диенов и всего углеродного скелета, известного, как перегруппировка Копа, в то время как реакция с аллилвиниловым эфиром называется перегруппировкой Кляйзена. Примеры названных реакций указаны ниже:

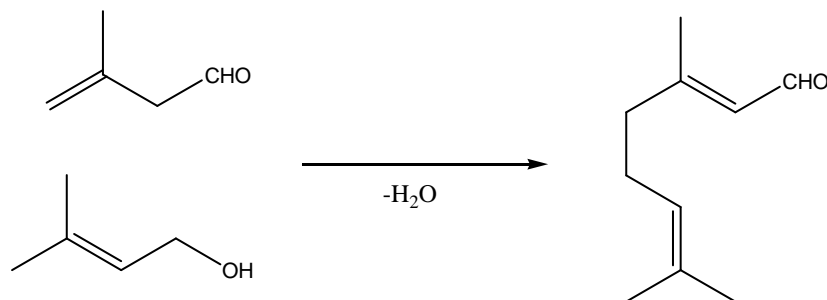


Сигматропные перегруппировки используются в синтезе многих сложных молекул и имеют также промышленное значение.

1. Ключевым этапом в синтезе алкалоида стрихнина было использование вышеуказанного типа реакции:



2. Химическая компания BASF производит цитраль (промежуточное соединение в синтезе витамина А) эффективным методом, указанным ниже:



Напишите механизмы реакций 1 и 2 (кроме выделения воды в примере 2) и возможные промежуточные соединения для обеих реакций.

ПОДСКАЗКА: При обработке ацетальдегида этанолом при тех же условиях, что и в примере 2, можно получить винилэтиловый эфир.

Задание 6. Доломит

Одним из наиболее распространенных минералов является доломит, который в огромных количествах содержится в недрах Балтийских стран. Доломит содержит два металлических элемента **A** и **B**. Металл **A** кристаллизуется в атомную структуру, имеющую гексагональную плотнейшую упаковку (параметры элементарной ячейки: $a = 3.2094 \text{ \AA}$, $b = 3.2094 \text{ \AA}$, $c = 5.2108 \text{ \AA}$ и $\gamma = 120^\circ$), в то время как металл **B** кристаллизуется в атомную структуру, имеющую кубическую плотнейшую упаковку (параметр элементарной ячейки: $a = 5.5884 \text{ \AA}$).

- Определите металлы **A** и **B**. Рассчитайте атомные радиусы этих элементов.
- Рассчитайте, на сколько процентов (по сравнению с начальными атомными радиусами) уменьшаются радиусы обоих металлических элементов при образовании ионов из этих атомов. Известно, что оксиды обоих элементов имеют структуру хлорида натрия и радиусы оксид-анионов равны 1.28 \AA . Параметры элементарной ячейки для обоих оксидов равны соответственно 4.213 \AA и 4.811 \AA .

В промышленности металл **A** получают из морской воды. Для очистки хлорида металла **A** от других солей в морскую воду добавляют гидроксид металла **B**. Образовавшийся белый осадок растворяют в соляной кислоте и раствор выпаривают до тех пор, пока не образуются гидраты соли металла **A**. Затем гидрат нагревают, соль плавится и ее расплав электролизуют.

- c) Напишите уравнения всех химических реакций, описанных выше. Рассчитайте время, необходимое для электролиза, который должен быть осуществлен для выделения 1.0 тонны металла **A**. Сила тока 9.0 кА.

Одной из наиболее любимых реакций студентов является горение металла **A** на воздухе. Результатом реакции является большое количество УФ-излучения и два бинарных соединения, одно из которых – оксид металла **A**.

- d) Определите второе соединение, образующееся в этой реакции. Напишите уравнения обеих реакций и предложите химические реакции, которые могут быть использованы для экспериментальной идентификации этого соединения.

Металл **A** также используется в армии США для приготовления пищи в полевых условиях. Для нагревания пищи, завернутой в алюминиевую фольгу, используют специальный нагреватель (Flameless Ration Heater), который содержит 30 мл воды. Нагревательный материал представляет собой смесь, в которой порошок металла **A** и железо связаны в матрице полиэтилена высокой плотности. В присутствии хлорид-ионов металл **A** реагирует с водой, образуя гидроксид и водород, который пригоден для сжигания и получения тепла.

- e) Используя термодинамические константы, указанные внизу, рассчитайте минимальную массу элемента **A**, необходимую для нагревания 1.0 л воды с температуры 20°C до 100°C. Предположите, что все химические реакции протекают при стандартных условиях.

Соединение	$\Delta H_{f,298}$ (кДж/моль)	C_p (Дж/(моль·К))
$H_2, г$	0	28,83
$H_2O, г$	-241,81	33,61
$H_2O, ж$	-285,83	75,30
Металл A , $mэ$	0	24,89
Гидроксид металла A , $mэ$	-924,66	76,99

- f) Гидроксид металла **A**, образующийся в реакции, малорастворим. Рассчитайте растворимость (мг/л) данного гидроксида в дистиллированной воде. $pK_s = 11.25$.