

ЗАДАНИЯ

1. На нейтрализацию водного раствора, образовавшегося при гидролизе 1,000 г некоторого ангидрида А, было израсходовано 20,41 мл одномолярного раствора NaOH. Определите брутто-формулу органического соединения А и предложите его возможное строение.

2. Сплав *нейзильбер* применяется для изготовления деталей приборов и медицинских инструментов. Он состоит из трех металлов: Cu (65 %), Zn (20 %) и металла X (15 %). Образец сплава 1,000 г растворили в избытке разбавленной азотной кислоты и получили ярко окрашенный раствор. Добавление избытка NaOH к полученному раствору привело к образованию осадка, который после прокаливании имел массу 1,005 г. Установите металл X; ответ подтвердите расчетами. Напишите уравнения упомянутых в задаче реакций.

3. Разбирая реактивы на полках, лаборант наткнулся на большую банку с белыми кристаллами. Фирменная этикетка почти стерлась, и можно было прочесть только часть названия вещества: «L-2-ам.....3-(пара-...)-про.....овая.....» и его молярную массу 181,09 г/моль. Помимо этикетки, на банке также красовалась трехбуквенная надпись фломастером. Проведенный элементный анализ показал, что кроме углерода и водорода вещество содержит 7,73 % азота и 26,52 % кислорода. Попробуйте по имеющимся данным восстановить брутто-формулу, а затем и структуру этого соединения. Обоснуйте свой выбор. Какое тривиальное название имеет это соединение? Какие три буквы были написаны на банке и что они означают?

4. Реакция тетрамеризации М в М<sub>4</sub> протекает через три последовательные стадии:



Не производя расчетов, постройте на одном графике зависимость количества М, М<sub>2</sub>, М<sub>3</sub> и М<sub>4</sub> от времени. Дайте краткое объяснение предложенным вами временным зависимостям. При построении графика считайте, что скорости всех трех реакций линейно зависят от концентрации реагентов, а константы скоростей одинаковы.

5. В лаборатории имелся водный раствор нитрата ртути (II), концентрация которого равна 3 % или 7 % по массе. Для уточнения концентрации, к 325 г этого раствора добавили 2,43 г магниевой стружки. После окончания реакции раствор отделили, а осадок прокалили в токе инертного газа (до полного удаления паров ртути) и взвесили. Его масса оказалась вдвое меньше первоначальной массы магния. Рассчитайте концентрацию исходного раствора нитрата ртути и напишите уравнения реакций.

6. Для получения 2-амино-4-бром-5-метилфенола из бензола могут быть использованы следующие реагенты:

а) HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; б) Br<sub>2</sub>/FeBr<sub>3</sub>; в) CH<sub>3</sub>I/AlCl<sub>3</sub>; г) (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O; д) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHBr/AlCl<sub>3</sub>; е) Fe/HCl; ж) O<sub>2</sub>, катализатор/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; з) NaOH, нагревание.

Учитывая правила ориентации электрофильного замещения, расставьте реагенты в порядке, необходимом для успешного осуществления синтеза. Можно ли, используя те же реагенты в другом порядке, получить 4-амино-2-бром-5-метилфенол? Напишите уравнения реакций. В каждом из синтезов нельзя дважды использовать один и тот же реагент.

## РЕКОМЕНДАЦИИ К РЕШЕНИЮ

*Любая сложная задача  
имеет простое, красивое, очевидное,  
неправильное решение.  
«Cites from Gaussian 98»*

1. Нейтрализация органического ангидрида протекает по следующему уравнению:



Отметим, что в большинстве случаев (в школьной программе и на практике)  $R = R'$ , но это не обязательно. Из уравнения найдем молярную массу ангидрида  $A$ :

$$M(A) = 1,000 / (0,02041/2) = 98 \text{ г/моль.}$$

После вычитания молярной массы фрагмента  $-COOOC-$  остается:

$M(R + R') = 26$ , что может соответствовать либо  $R = H$  и  $R' = CCH$ , либо фрагменту 1,2-замещенного этилена ( $R, R' = CH=CH$ ). Таким образом,  $A$  – либо смешанный ангидрид муравьиной и ацетиленкарбоновой кислоты, либо ангидрид малеиновой кислоты.

2. После добавления  $NaOH$  к раствору сплава в избытке азотной кислоты происходит выпадение гидроксида  $Cu(OH)_2$  и, возможно,  $X(OH)_{2n}$ , в то время как  $Zn(OH)_2$  в избытке щелочи растворяется, образуя  $Na_2[Zn(OH)_4]$ . После прокаливании в остатке присутствуют  $CuO$  и  $XO_n$ . Произведем расчет массы  $XO_n$ :

$$m(XO_n) = 1,005 - (1,000 \times 0,6500 / 63,55) \times (63,55 + 16,00) = 0,1913 \text{ г}$$

Поскольку мы знаем, что в образце исходного сплава содержалось 0,1500 г металла  $X$  (15,00 %), можно составить уравнение для нахождения молярной массы металла  $M(X)$  при фиксированных значениях  $n$  (валентности):

$$(0,1500 / M(X)) \times (M(X) + n \times 16,00) = 0,1913$$

Откуда:

$$0,01721 \times M(X) = n$$

и перебором  $n$ , находим при  $n = 1$ ,  $M(X) = 58,11$  г/моль. Наиболее близко подходит металл  $Ni$ . В качестве ответа принимался также  $Co$ . В этой задаче было важно учитывать количество значащих цифр в исходном условии и промежуточных расчетах.

3. Сначала найдем брутто-формулу исследуемого вещества. По молярной массе и данным элементного анализа можно установить, что вещество содержит:

$$181,09 \times 0,7730 / 14,00 = 1 \text{ атом азота, и}$$

$$181,09 \times 0,2652 / 16,00 = 3 \text{ атома кислорода}$$

Оставшаяся молекулярная масса  $181,09 - 1 \times 14,00 - 3 \times 16,00 = 119,09$  г/моль приходится, по видимому, на углерод и водород в формуле  $C_xH_yNO_3$ .

$$\text{Составляя уравнение: } 12,01 \times x + 1,00 \times y = 119,09$$

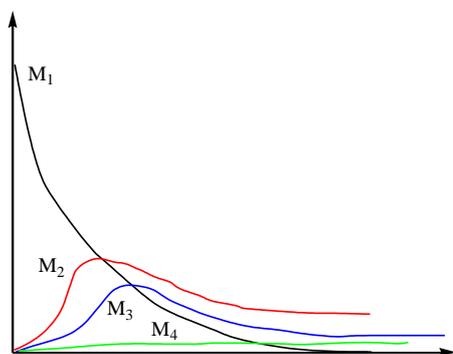
находим единственное возможное при целых  $x$  и  $y$  решение:  $x = 9$ ,  $y = 11$  (другие решения противоречат также химическому смыслу). Таким образом, формула брутто-вещества  $C_9H_{11}NO_3$ . По остаткам названия разумно предположить, что исследуемое соединение содержит в структуре: амино-группу («ам...»), карбоновую кислоту (причем, вероятно, пропионовую – «про...овая»), *para*-замещенное бензольное ядро («*para*-...») и ассиметрический атом углерода («L-...»). Комбинируя эти фрагменты, мы получаем формулу L-2-амино-3-(*para*-гидроксифенил)-пропионовой кислоты. Тривиальное название этой аминокислоты – тирозин. Сокращенное обозначение по стандартной биохимической номенклатуре **Тур** – было написано на банке фломастером (в качестве ответа принималась также надпись «**чда**»).

4. Общее уравнение скорости реакции, линейно зависящей от концентрации реагентов:

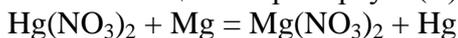
$$v = k \times [A] \times [B]$$

Вещество  $M$  расходуется во всех реакциях, но скорость его исчезновения падает с уменьшением его концентрации, поэтому убывание  $M$  происходит по кривой, близкой к гиперболе. Концентрация вещества  $M_2$  вначале быстро возрастает, но затем падает из-за дальнейшего превращения в  $M_3$ . Аналогично ведет себя концентрация  $M_3$ , однако ее максимум смещен относительно  $M_2$ . Вещество  $M_4$  медленно накапливается в реакционной смеси. Далее, концентрация веществ  $M_2$ ,  $M_3$  и  $M_4$  выходит на плато, в тот момент когда заканчивается вещество  $M_1$ . Суммарный график схематично

ВЫГЛЯДИТ ТАК:



5. Реакция нитрата ртути(II) с магнием протекает по уравнению:



Таким образом, после удаления раствора и паров ртути в остатке должен был находиться избыток магния. Рассчитаем концентрацию исходного раствора по этим данным:

$$c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = ((2,43 - 2,43/2)/24,3) \times (200,6 + (14,0 + 3 \times 16,0) \times 2)/325 = 0,05 \text{ или } 5\%$$

Это не согласуется с исходными данными, и следовательно в смеси происходит еще одна реакция.

Эта реакция и является ключом к ответу задачи. В результате взаимодействия избытка магния в выделившейся ртути, образуется амальгама магния, которая реагирует с водой. Следовательно, в осадке остается не магний, а его оксид. Концентрация исходного раствора в этом случае будет равна:

$$c(\text{Hg}(\text{NO}_3)_2) = ((2,43/24,3 - ((2,43/(24,3 + 16,0))/2) \times (200,6 + (14,0 + 3 \times 16,0) \times 2)/325 = 0,07 \text{ или } 7\%$$

6. Возможный порядок реагентов приведен ниже. Следует отметить, что он является достаточно условным и построен в рамках формальных законов ориентации электрофильного замещения в бензольном кольце, излагаемых в образовательных программах. В качестве ответа принимался также любой другой разумный порядок, не противоречащий этим правилам.

