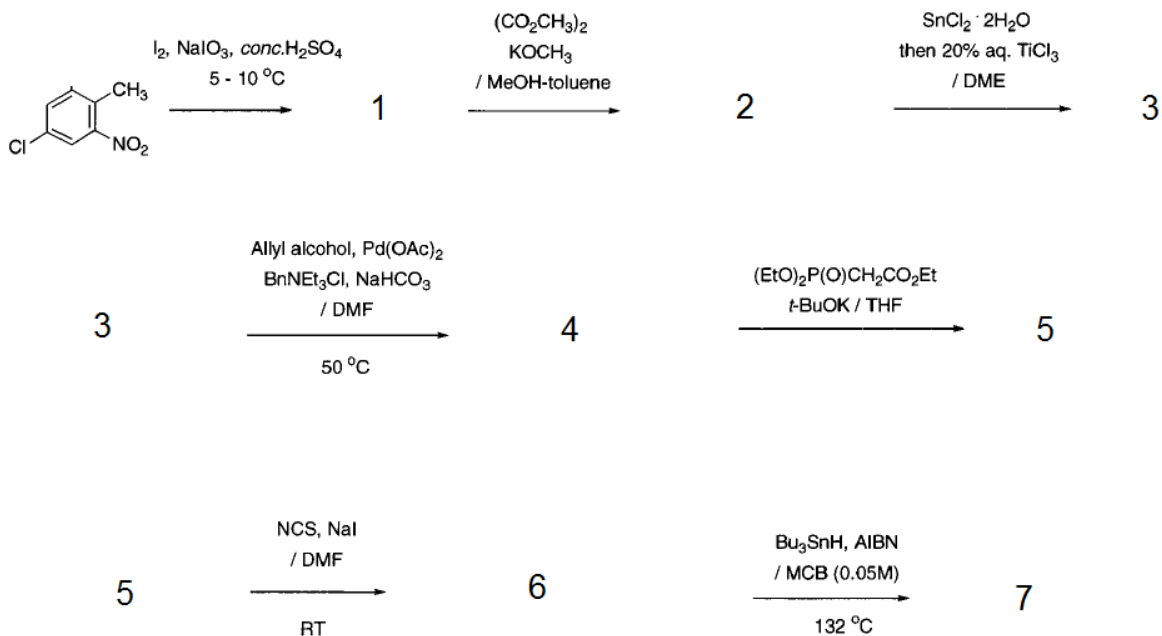


## Задача 1



Соединение 3:

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_2\text{Cl}$

$^1\text{H}$  ЯМР - 3.89 (s, 3H), 6.91 (s, 1H), 7.48 (m, 1H), 7.56 (d, 1H,  $J$ ) 2.0 Hz), 12.5 (bs, 1H);

$^{13}\text{C}$  ЯМР - 52.15, 89.80, 110.24, 112.18, 128.46, 129.02, 129.40, 130.07, 135.84, 161.07;

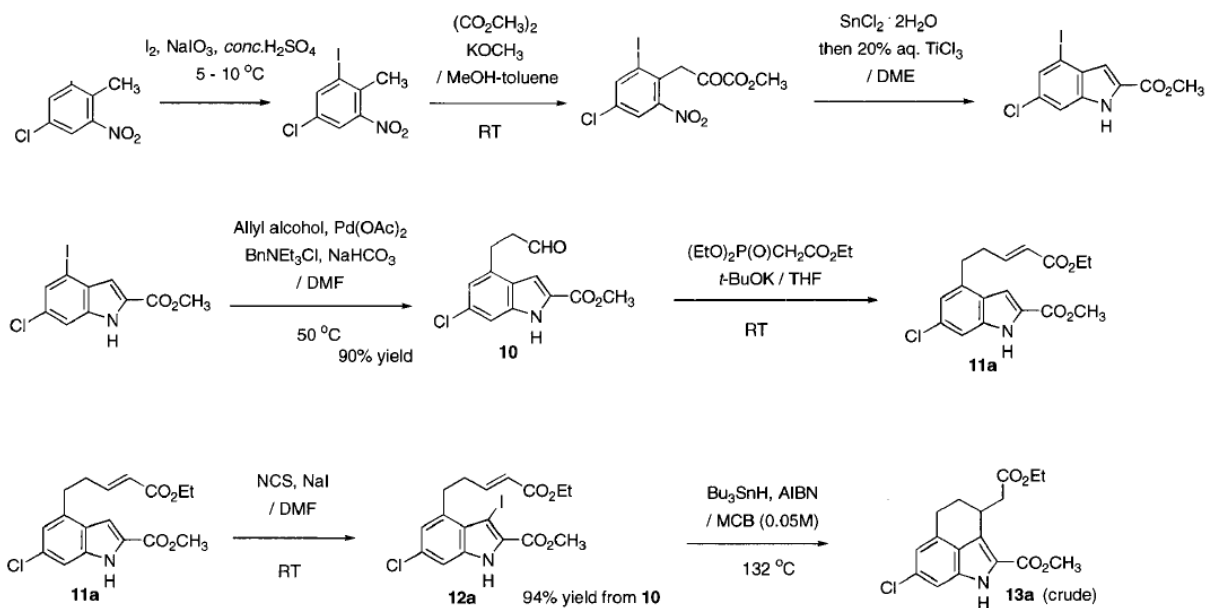
Соединение 6:

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}_4\text{Cl}$

$^1\text{H}$  ЯМР - 1.31 (t, 3H,  $J$ ) 7.2 Hz), 2.61 (m, 2H), 3.44 (m, 2H), 3.99 (s, 3H), 4.21 (q, 2H,  $J$ ) 7.2 Hz), 5.94 (d, 1H,  $J$ ) 15.8 Hz), 6.94 (d, 1H,  $J$ ) 1.7 Hz), 7.10 (dt, 1H,  $J$ ) 15.8, 6.9 Hz), 7.32 (d, 1H,  $J$ ) 1.7 Hz), 9.35 (bs, 1H);

$^{13}\text{C}$  ЯМР - 14.14, 29.19, 34.33, 51.92, 59.76, 61.56, 110.83, 121.47, 122.10, 124.57, 127.72, 129.42, 137.58, 137.91, 147.91, 160.55, 165.61;

Решение:



## Задача 2

Вещества **А**, **Б**, **В**, **Г** и **Д** имеют одинаковую плотность, равную 1.96 г/л при н.у. Вещество **А** может гореть в веществе **Б**, образуя вещество **В**. Вещество **Г** реагирует с бромом в  $\text{CCl}_4$  и может самопроизвольно разлагаться со взрывом. Вещество **Д** не имеет в молекуле кратных связей и, тем не менее, может быть гидрировано в присутствии катализатора.

1. Назовите вещества **А** – **Д**. Нарисуйте их структурные формулы.
2. Может ли вещество **Д** существовать в виде стереоизомеров?
3. Как получить вещество **А** в лаборатории?

Решение

44 г/моль

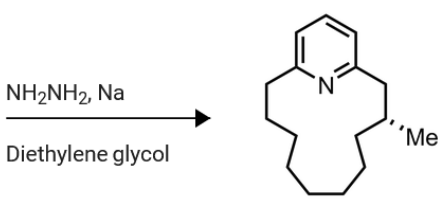
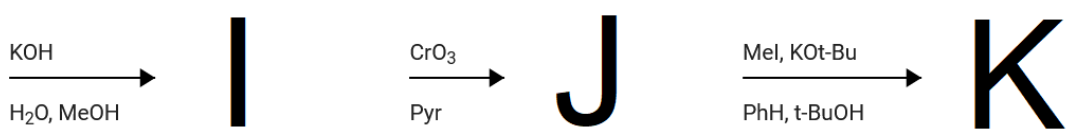
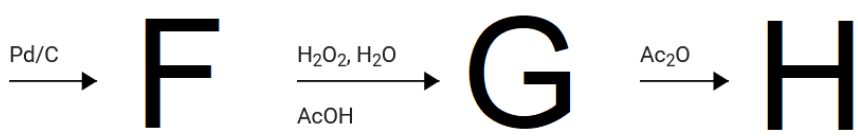
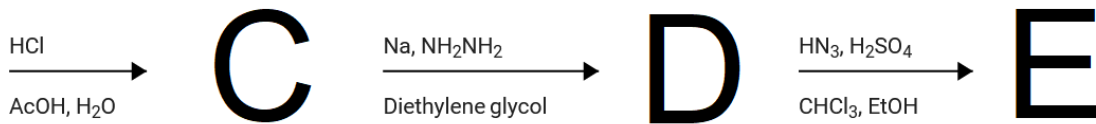
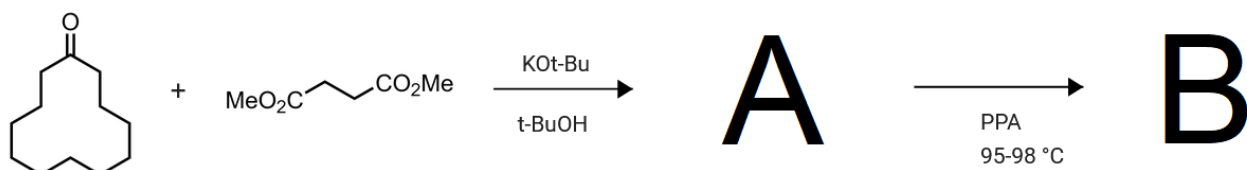
1) **А** —  $\text{C}_3\text{H}_8$ , **Б** —  $\text{N}_2\text{O}$ , **В** —  $\text{CO}_2$ , **Г** —  $\text{HC}\equiv\text{CF}$ , **Д** — окись этилена  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$

2) нет

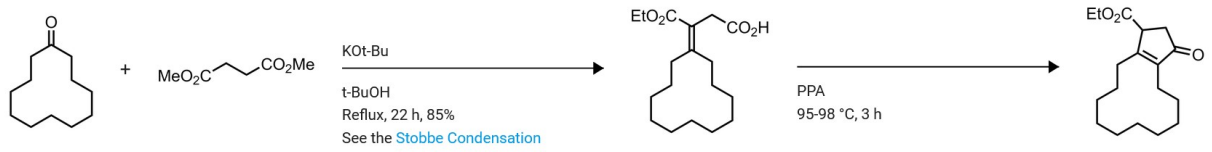
3) Реакция, не требующая сильного нагревания, автоклавов, пропускания газов над катализатором и т. п. - гидролиз пропиленития или пропилмагнийбромида

### Задача 3

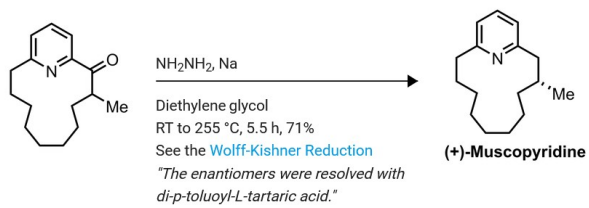
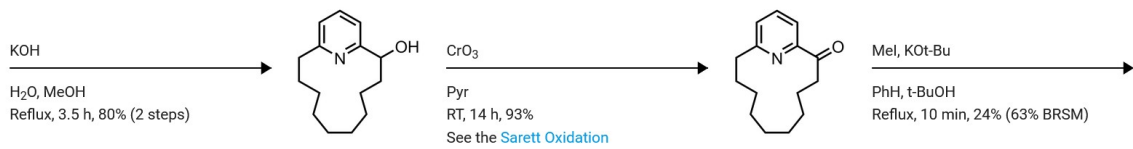
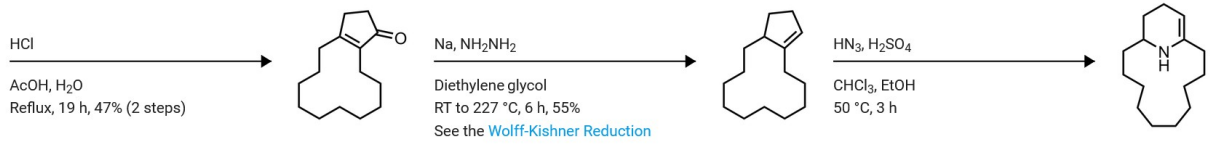
Расшифруйте схему превращений:



Решение:



PPA  
95-98 °C, 3 h



#### Задача 4

Кристаллическая структура фторида алюминия может быть описана следующим образом: элементарная ячейка данной соли кубическая, атомы алюминия занимают вершины куба, атомы фтора - середины ребер.

1. Каковы координационные числа алюминия и фтора в  $\text{AlF}_3$ ?
2. Какой координационный полиэдр образуют ионы фтора вокруг ионов алюминия? Как эти полиэдры сочленены в кристаллической структуре?

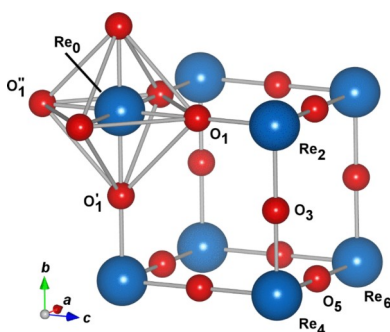
Стандартная энтальпия образования  $\text{AlF}_3$  равна  $-1510$  кДж/моль, энтальпия испарения алюминия равна  $330$  кДж/моль, энергия связи F-F равна  $151$  кДж/моль. Последовательные потенциалы ионизации атома алюминия равны  $5.97$ ,  $18.82$  и  $29.85$  эВ, сродство атома фтора к электрону равно  $3.40$  эВ.

3. Рассчитайте энергию кристаллической решетки фторида алюминия.
4. Рассчитайте длину связи Al-F в кристалле  $\text{AlF}_3$  и плотность кристалла на основе формулы формулы Борна-Ланде
$$E = -\frac{N_A M z^+ z^- e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right),$$
где  $M$  - постоянная Маделунга,  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  - постоянная кулоновского взаимодействия, равная  $9 \cdot 10^9$  Дж·м/Кл<sup>2</sup>,  $n$  - экспонента Борна, которая для разных кристаллов колеблется от 5 до 12,  $e$  - элементарный заряд,  $r_0$  - расстояние между ближайшими ионами. Экспоненту Борна примите равной 7. Постоянная Маделунга для структурного типа  $\text{AlF}_3$  равна 3.23.
5. Какие из перечисленных кристаллов не могут иметь структуру типа  $\text{AlF}_3$ :  $\text{AlYO}_3$ ,  $\text{Cu}_3\text{N}$ ,  $\text{AgF}$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{ReO}_3$ ?

6. При медленном испарении раствора, содержащего хлорид 1-метил-3-октадецилимидазолия, фторид натрия и хлорид алюминия, образовалась соль, содержащая 13.9% фтора и 4.4% алюминия по массе. Определите состав соли и оцените расстояние между атомами алюминия в анионе.

#### Решение

1. Al – 6, F – 2
2. Октаэдр, соединены вершинами (см. Структурный тип  $\text{ReO}_3$ )



3.

$$1510+330+1.5*151+(5.97+18.82+29.85-3*3.40)*96.485 = 6354 \text{ кДж/моль}$$

4.

$$R(\text{Al-F}) = 1.81 \text{ \AA}$$

5.  $\text{AlYO}_3$  — нет

$\text{Cu}_3\text{N}$  — анти- $\text{ReO}_3$ , т. е. может с точностью до замены катиона на анион и наоборот

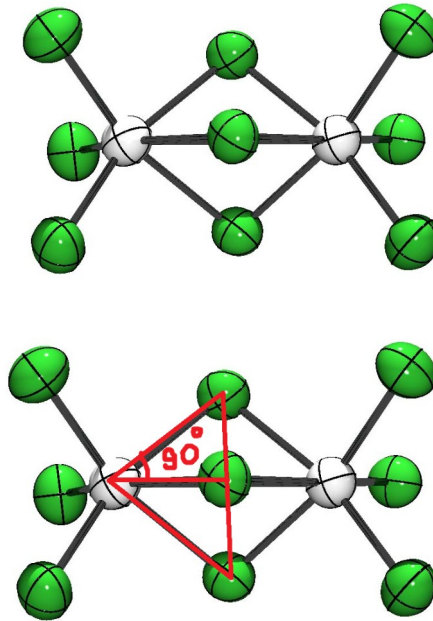
$\text{AgF}$  — нет

$\text{Li}_2\text{O}$  — нет

$\text{CaF}_2$  — нет

$\text{ReO}_3$  — да

6. Состав — катион $_3[\text{Al}_2\text{F}_9]$  – в анионе два октаэдра соединены гранью.



Пусть  $R(\text{Al-F}) = a$

Объем выделенной призмы =  $1/3 * a^3 / 2 = 1/3 * h * (a * \sqrt{2})^2 * \sqrt{3} / 4$ , где  $h$  – высота призмы с равносторонним треугольником в основании (т. е. половина расстояния Al-Al). Отсюда

$$h = a / \sqrt{3} = 1.81 / 1.732 = 1.045 \text{ \AA}$$

$$R(\text{Al-Al}) = 2h = 2.09 \text{ \AA}$$