

МИНИСТЕРСТВО ПРОСВЕЩЕНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

**ВСЕРОССИЙСКАЯ ОЛИМПИАДА ШКОЛЬНИКОВ
ПО ХИМИИ**

**МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ ЗАКЛЮЧИТЕЛЬНОГО
ЭТАПА**

федеральная территория «Сириус»
2026

Методические материалы для проведения заключительного этапа ВсОШ
по химии (теоретические туры)

Андреев М.Н., Анкудинов Н.М., Аристов М. В., Ахмедов Т.Я., Бахтин С.Г.,
Бачева А.В., Болматенков Д.Н., Вараксин А.А., Гаркуль И.А., Демидов В.А.,
Денисов В.С., Дмитриев Д.Н., Долженко В.Д., Дроздов А.А., Ефимов Н.Н.,
Каргов С.И., Качмаржик А.Д., Костромитин В.С., Крысанов Н.С., Лякишева И.В.,
Ляпишев К.М., Ожималов И.Д., Пегушин Д.А., Росляков С. Н., Сальников О.Г.,
Седов И.А., Серяков С.А., Симонян Г.С., Толстенюк И.В., Феокистова А.В.,
Хайрутдинов Т.С., Харисов В.К., Яшкин С.Н.

Под редакцией председателя центральной
предметно-методической комиссии
Всероссийской олимпиады школьников по химии,
академика, вице-президента РАН,
профессора Химического факультета МГУ
имени М. В. Ломоносова
С. Н. Калмыкова

© Центральная предметно-методическая комиссия
Всероссийской олимпиады школьников по химии, 2026 г.

Оглавление

Задания первого теоретического тура.....	7
Девятый класс.....	7
Задача 9-1	7
Задача 9-2	8
Задача 9-3	9
Задача 9-4	11
Задача 9-5	12
Десятый класс.....	15
Задача 10-1	15
Задача 10-2	17
Задача 10-3	17
Задача 10-4	19
Задача 10-5	20
Одиннадцатый класс.....	23
Задача 11-1	23
Задача 11-2	23
Задача 11-3	24
Задача 11-4	27
Задача 11-5	28
Решения первого теоретического тура.....	31
Девятый класс.....	31
Решение задачи 9-1 (авторы: Дроздов А.А., Андреев М.Н.).....	31
Решение задачи 9-2 (автор: Гаркуль И.А.).....	32
Решение задачи 9-3 (автор: Дмитриев Д.Н.)	36
Решение задачи 9-4 (автор: Яшкин С.Н.)	39
Решение задачи 9-5 (автор: Болматенков Д.Н.)	41
Десятый класс.....	44
Решение задачи 10-1 (авторы: Толстенок И.В., Долженко В.Д.).....	44
Решение задачи 10-2 (автор: Костромитин В.С.).....	47
Решение задачи 10-3 (автор: Феоктистова А.В.)	48
Решение задачи 10-4 (автор: Бахтин С.Г.).....	51
Решение задачи 10-5 (автор: Качмаржик А.Д.).....	58
Одиннадцатый класс	63
Решение задачи 11-1 (автор: Серяков С.А.).....	63
Решение задачи 11-2 (автор: Крысанов Н.С.)	66
Решение задачи 11-3 (авторы: Хайрутдинов Т.С., Седов И.А.).....	70

<i>Решение задачи И-4 (автор: Харисов В.К.)</i>	73
<i>Решение задачи И-5 (автор: Лякишева И.В.)</i>	77
Задания второго теоретического тура.....	83
Неорганическая химия.....	84
<i>Задача И-1 (только для 9 класса)</i>	84
<i>Задача И-2 (только для 9 класса)</i>	85
<i>Задача И-3 (только для 9 и 10 классов)</i>	87
<i>Задача И-4 (только для 9 и 10 классов)</i>	88
<i>Задача И-5 (только для 9 и 10 классов)</i>	90
<i>Задача И-6 (только для 9 и 10 классов)</i>	92
<i>Задача И-7</i>	95
<i>Задача И-8</i>	97
<i>Задача И-9</i>	99
Физическая химия	102
<i>Задача ФХ-1 (только для 9 класса)</i>	102
<i>Задача ФХ-2</i>	104
<i>Задача ФХ-3</i>	107
<i>Задача ФХ-4</i>	110
Органическая химия	114
<i>Задача ОХ-1 (только для 9 и 10 классов)</i>	114
<i>Задача ОХ-2 (только для 9 и 10 классов)</i>	116
<i>Задача ОХ-3</i>	121
<i>Задача ОХ-4</i>	123
Химия и Жизнь	126
<i>Задача ХиЖ-1</i>	126
<i>Задача ХиЖ-2</i>	128
<i>Задача ХиЖ-3</i>	132

Решения второго теоретического тура	135
Неорганическая химия.....	135
<i>Решение задачи Н-1 (автор: Серяков С.А.)</i>	135
<i>Решение задачи Н-2 (автор: Дмитриев Д.Н.)</i>	137
<i>Решение задачи Н-3 (автор: Ахмедов Т.Я.)</i>	140
<i>Решение задачи Н-4 (автор: Вараксин А.А.)</i>	143
<i>Решение задачи Н-5 (автор: Костромитин В.С.)</i>	147
<i>Решение задачи Н-6 (авторы: Демидов В.А., Гаркуль И.А.)</i>	151
<i>Решение задачи Н-7 (автор: Гаркуль И.А.)</i>	154
<i>Решение задачи Н-8 (автор: Крысанов Н.С.)</i>	159
<i>Решение задачи Н-9 (автор: Ляпишев К.М.)</i>	163
Физическая химия	167
<i>Решение задачи ФХ-1 (автор: Болматенков Д.Н.)</i>	167
<i>Решение задачи ФХ-2 (автор: Росляков С. Н.)</i>	169
<i>Решение задачи ФХ-3 (автор: Качмаржик А.Д.)</i>	178
<i>Решение задачи ФХ-4 (автор: Аристов М. В.)</i>	182
Органическая химия	189
<i>Решение задачи ОХ-1 (автор: Симонян Г.С.)</i>	189
<i>Решение задачи ОХ-2 (авторы: Анкудинов Н.М., Сальников О.Г.)</i>	199
<i>Решение задачи ОХ-3 (автор: Ефимов Н.Н.)</i>	209
<i>Решение задачи ОХ-4 (автор: Денисов В.С.)</i>	215
Химия и Жизнь	223
<i>Решение задачи ХиЖ-1 (автор: Ожсималов И.Д.)</i>	223
<i>Решение задачи ХиЖ-2 (авторы: Пегушин Д.А., Денисов В.С.)</i>	230
<i>Решение задачи ХиЖ-3 (авторы: Костромитин В.С, Бачева А.В.)</i>	235

Задания первого теоретического тура

Все ответы в Вашем решении должны быть обоснованы логически или подтверждены расчетами, формулы для расчета, если они не даны в условии, также должны быть приведены!!! Ответ без обоснования – 0 баллов!

Девятый класс

Задача 9-1

Бинарное вещество X_1 – бесцветные кристаллы. Для его полного растворения в воде необходимо подкисление. При действии тиомочевина и иодида натрия в гидротермальных условиях вещество X_1 превращается в пурпурно-красные кристаллы X_2 (*р-ция 1*), причем из 1.00 г X_1 получено 1.23 г X_2 (считайте выход реакции равным 100 %). Вещество X_2 при действии небольшого количества царской водки образует растворимые в воде вещества X_3 и X_4 (*р-ция 2*) и выделяет фиолетовые пары X_5 . При длительном кипячении, после полного удаления фиолетовых паров X_5 и желто-зеленого газа X_6 , в растворе образуется вещество X_1 в количестве, равном исходному (*р-ция 3*). Однако этот раствор, в отличие от солянокислого раствора X_1 , дает белый осадок X_7 с раствором хлорида бария (*р-ция 4*), нерастворимый в кислотах. При действии на содержащий 1.00 г X_1 солянокислый раствор гранулами цинка их масса увеличивается на 0.10 г за счет образования на поверхности цинка вещества X_8 (*р-ция 5*).

Вопросы:

1. Определите вещество X_1 .
2. Назовите неизвестные вещества X_2 – X_8 и запишите уравнения реакций 1 – 5. Рассчитайте массу осадка X_7 .
3. Какую роль играет тиомочевина в синтезе X_2 ? Предложите альтернативный вариант получения X_2 из X_1 и иодида натрия без использования этого реагента. Запишите уравнение реакции.
4. Что будет наблюдаться при растворении вещества X_1 в воде без добавления кислоты? Запишите уравнение реакции.

Задача 9-2

Вечно молодой, вечно окисленный

С бинарным соединением **A** всех знакомят уже с первых уроков химии, но только с теоретической стороны. С практической же стороны открывать доступ к **A** школьникам небезопасно, хотя они и сами не стремятся работать с **A** из-за его гидролиза и образования газа с характерным запахом.

Несмотря на кажущуюся простоту, **A** может играть различные роли в химических процессах, а именно: выступать восстановителем, создавать щелочную среду или быть мягким основанием Льюиса, то есть прочно связываться с большими катионами тяжелых элементов.

Вечно Юный Химик решил провести семь реакций между **A** и семью трихлоридами **B** – **Z** элементов двух главных групп периодической системы, из которых только три элемента имеют однобуквенный символ. Для этого он приготовил большое количество *концентрированного* водного раствора **A** и во всех реакциях добавлял его в *избытке*, и обязательно в вытяжном шкафу!

Эксперимент 1: **A** реагирует с **B** с образованием трёх растворимых солей натрия. В уравнении этой реакции фигурирует единственный катион металла.

Эксперимент 2: при смешении **A** и **B** выпадает черный осадок, нерастворимый в кислотах-неокислителях.

Эксперимент 3: взаимодействие **A** с **Г** приводит к образованию координационного соединения, причем в самом комплексном ионе элементов, образующих **A**, нет. Если вместо **Г** взять хлорид более легкого металла из той же группы, то результат будет аналогичный.

Эксперимент 4: в результате реакции **A** с **Д** образуется соль, содержащая в своем анионе водород, хотя считать эту соль кислой неверно.

Эксперимент 5: если к **A** добавить **Е**, то выпадает черный осадок, но в отличие от второго эксперимента, осадок состоит из двух веществ, причем в каждом из веществ присутствуют атомы из **A**.

Эксперимент 6: добавление **Ж** к **А** приводит к весьма интересному трёхэлементному соединению, которое растворимо в воде, но образует осадок при подкислении. Соединение **Ж** образовано элементом, название которого в русском языке имеет женский род.

Эксперимент 7: соединение **З**, строго говоря, является не совсем хлоридом, однако многие называют его именно так. Водный раствор **А** даже при охлаждении бурно реагирует с **З**, при этом наблюдается выделение газа и образование бледно-жёлтого коллоида.

Заметки по технике безопасности: все эксперименты проводились под тягой, но вот полученные растворы были вылиты в три раковины, после чего в первую был вылит раствор хлорной кислоты, во вторую – хлорноватой, а в третью – концентрированную серную кислоту, из-за чего пришлось экстренно покинуть лабораторию.

Вопросы:

1. Определите вещества **А** – **З**.
2. Напишите уравнения реакций, описанных в экспериментах **1** – **7**. Обратите внимание, что раствор **А** *концентрированный* и везде берется в *избытке*.
3. Напишите уравнения взаимодействия раствора **А** с хлорной, хлорноватой и серной кислотами (3 уравнения реакций), учитывая, что во всех случаях выделялся газ, причем каждый раз разный.
4. Приведите минимум два действия, которые необходимо предпринять в первую очередь при отравлении газом в лаборатории.

Задача 9-3

Масс-спектрометрия – метод исследования вещества, основанный на определении отношения массы m к заряду z ионов, образующихся при ионизации. Каждый пик в спектре конкретного молекулярного иона соответствует определённому значению m/z , а интенсивность пиков пропорциональна мольной доле частиц с данным набором изотопов.

Например, спектр катиона Cl^+ содержит два пика с $m/z = 34.967$ и 36.964 .

Масс-спектрометрию можно использовать для исследования процессов олигомеризации*.

В эксперименте исследовали образование циклических трёхэлементных молекул **X** и **Y**, имеющих одинаковую простейшую формулу и содержащих в своем составе лишь элементы малых периодов.

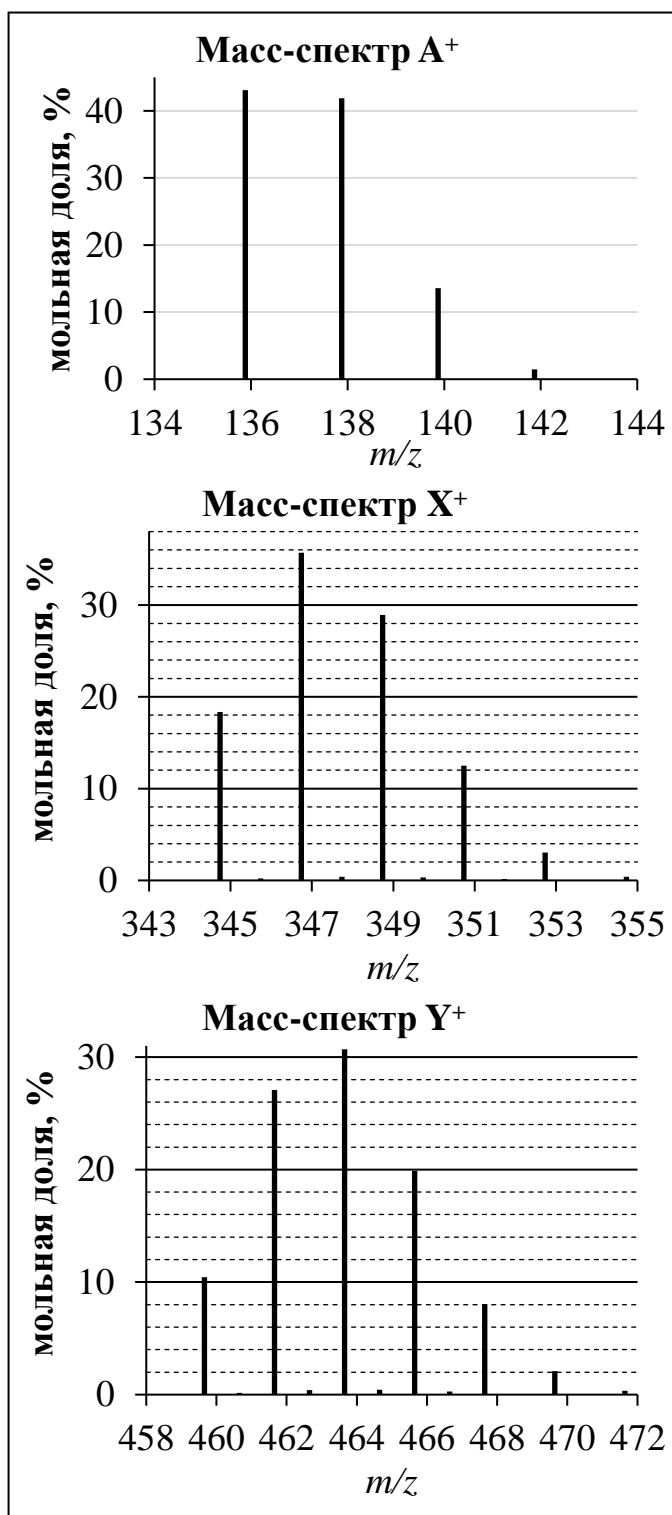
В качестве исходного соединения для синтеза **X** и **Y** можно использовать высший хлорид **B**, который образуется при хлорировании из бесцветного жидкого хлорида **A** (*p-ция 1*).

Вопросы:

1. Используя среднюю атомную массу хлора 35.453 г/моль , определите соотношение интенсивностей пиков в масс-спектре Cl^+ .

Изобразите масс-спектр иона Cl_2^{2+} , для каждого пика укажите m/z и относительные интенсивности.

2. Используя масс-спектр молекулярного иона A^+ , определите **A** и **B**.



* Олигомеризация – это химический процесс, в котором мономерные звенья связываются между собой с образованием димеров, тримеров, тетрамеров или более длинных цепочечных или циклических молекул.

3. Запишите реакцию 1, реакции полного гидролиза А и В (*р-ция 2 и 3*).
4. Определите количество атомов хлора в X и Y.
5. Определите число мономерных звеньев в X и Y. Определите вещества X и Y. Изобразите структуры X и Y. Приведите реакцию получения X из В (*р-ция 4*) и реакцию гидролиза X в избытке горячего раствора каустической соды (*р-ция 5*).

Примечание: при решении задачи можно принять, что все элементы кроме хлора представлены одним наиболее распространенным изотопом. На приведенных масс-спектрах изображены пики с мольной долей выше 0.2 %.

Задача 9-4

Вещество А используют в качестве светочувствительного реагента: при воздействии УФ-излучения оно разлагается до веществ, которые при проявлении необходимыми реагентами (*реагент X*) дают интенсивное синее окрашивание (*р-ция 1*). Кристаллическое вещество А зеленого цвета хорошо растворимо в воде при этом диссоциирует на четыре иона. Оно может использоваться для получения наночастиц различных магнитных материалов. Мольная доля кислорода в формульной единице А составляет 34.884 %.

На титрование 50 мл раствора, содержащего 21.4 г вещества А в 1000 мл водного раствора, расходуется 40 мл 0.075 М подкисленного серной кислотой раствора перманганата калия (*р-ция 2*). В результате титрования выделяется газ З, который полностью поглощается водным раствором гидроксида натрия. Масса раствора при этом увеличивается на 0.66 г.

Нагревание вещества А до температуры 90 °С без доступа кислорода приводит к образованию веществ Б и Г, при этом мольная доля кислорода в Б увеличивается до 35.000 %. Продолжение нагревания Б до 125°С приводит к образованию В и Г. После пропускания всего газа Г, образовавшегося из 1.0272 г А, через трубку с оксидом фосфора(V) её масса увеличилась на 0.1296 г.

Вещество **В** подвергли дальнейшему медленному нагреванию при 230 °С до постоянной массы. В результате образовались твёрдое соединение **Д** и газ **Е** (*р-ция 3*). Из 1 г вещества **А** образовалось 0.7547 г вещества **Д**. Выделившийся газ **Е** полностью поглощается раствором серной кислоты. Вещество **Д** не выделяли, а продолжали медленно нагревать выше 230 °С в различных условиях. Нагревание **Д** в токе инертного газа приводит к образованию светло-жёлтого соединения **Ж** и выделению смеси газов **Г**, **З** и **И** (*р-ция 4*), объём которой при последовательном пропускании через трубку с оксидом фосфора(V) и раствор щелочи уменьшается на 72.7273 %. Если соединение **Д** нагревать в атмосфере кислорода, то образуется бинарное соединение **К** и смесь газов **З** и **Г** (*р-ция 5*) в массовом соотношении 9.778 : 1.

Вещество **В** под действием света распадается на три вещества, одно из которых – газ **З** (*р-ция 6*).

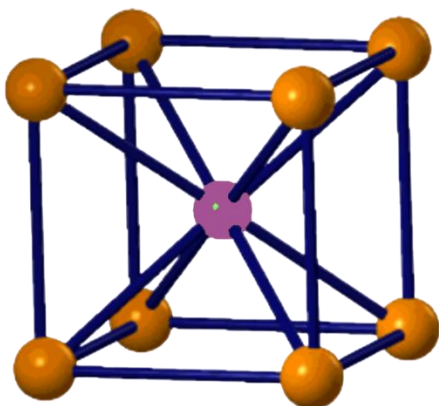
Вопросы:

1. Определите качественный и количественный состав вещества **А**, назовите это вещество по систематической номенклатуре, изобразите строение его аниона.
2. Определите вещества **Б** – **К** и укажите *реагент Х*.
3. Напишите уравнения реакций **1** – **6**.

Задача 9-5

Переменчивые кристаллы

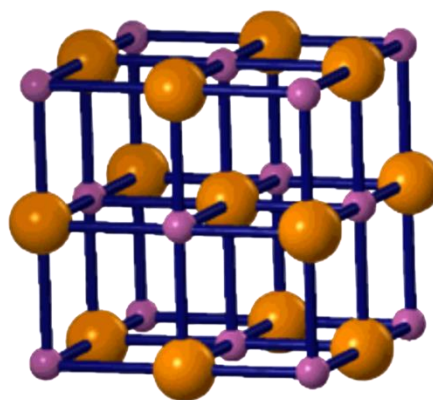
Бинарное неорганическое соединение **Х** может существовать в двух кристаллических модификациях: низкотемпературной форме **Х₁** и высокотемпературной форме **Х₂**. Элементарные ячейки этих форм и некоторые их кристаллографические характеристики представлены ниже.



X_1

$$a = 4.224 \text{ \AA}$$

$$\rho = ???$$



X_2

$$a = 7.074 \text{ \AA}$$

$$\rho = 3.16 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$$

1. Определите формулу вещества X и рассчитайте плотность модификации X_1 .

Энтальпию перехода $X_1 \rightarrow X_2$ можно рассчитать, используя энергии кристаллических решёток двух модификаций, которые, в свою очередь, можно оценить на основании структурных параметров, пользуясь уравнением (1):

$$E = \frac{N_a A |z^+ z^-|}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1)$$

где N_a – число Авогадро ($6.022 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$), A – постоянная Маделунга, z^+ и z^- – заряды катиона и аниона (Кл), ϵ_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума ($8.854 \cdot 10^{-12}$ Кл 2 ·Дж $^{-1}$ ·м $^{-1}$), r – кратчайшее расстояние между катионом и анионом.

2. Рассчитайте величину r для структур X_1 и X_2 .

3. Используя уравнение (1), оцените энергии кристаллических решёток X_1 и X_2 и энтальпию перехода $X_1 \rightarrow X_2$. Постоянные Маделунга A для этих структур равны 1.763 и 1.748 соответственно.

Энтропию перехода $X_1 \rightarrow X_2$ можно оценить, используя эмпирическую линейную зависимость между стандартной энтропией кристалла и его молярным объёмом. Эти величины для ряда неорганических солей приведены ниже:

Соль	CdBr $_2$	KF	NaBr	LiI
$V_m / \text{см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$	52.5	23.2	32.2	32.7
$S^\circ / \text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$	133.7	67.6	87.9	89.1

4. Оцените энтропии модификаций X_1 и X_2 и изменение энтропии при переходе $X_1 \rightarrow X_2$.

5. Исходя из рассчитанных вами величин, определите, могут ли X_1 и X_2 находиться в равновесии. Ответ объясните.

Экспериментально определённые величины ΔH° и ΔS° для перехода $X_1 \rightarrow X_2$ составляют $2.4 \text{ кДж моль}^{-1}$ и $3.23 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ соответственно.

6. Рассчитайте температуру, при которой X_1 и X_2 находятся в равновесии при стандартном давлении.

Переход $X_1 \rightarrow X_2$ можно осуществить и при другой температуре, если изменить давление. Зависимость энергии Гиббса твёрдой фазы от давления имеет вид:

$$G(P) = G(P^\circ) + V_m(P - P^\circ)$$

где $G(P)$ – энергия Гиббса вещества при давлении P , $G(P^\circ)$ – энергия Гиббса при стандартном давлении P° , V_m – молярный объём вещества.

7. Приведите выражение зависимости температуры перехода от давления и вычислите температуру перехода при давлении 30 бар.

Справочная информация:

Стандартное давление $P^\circ = 1 \text{ бар} = 10^5 \text{ Па}$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$$

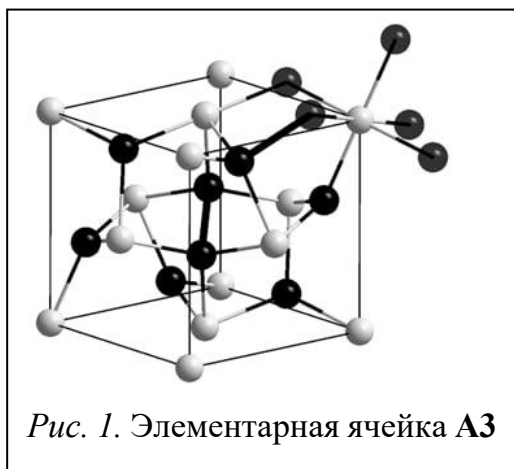
$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ м}$$

$$e \text{ (элементарный заряд)} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$$

Десятый класс

Задача 10-1

Πάντα γεωμετρει
Платон

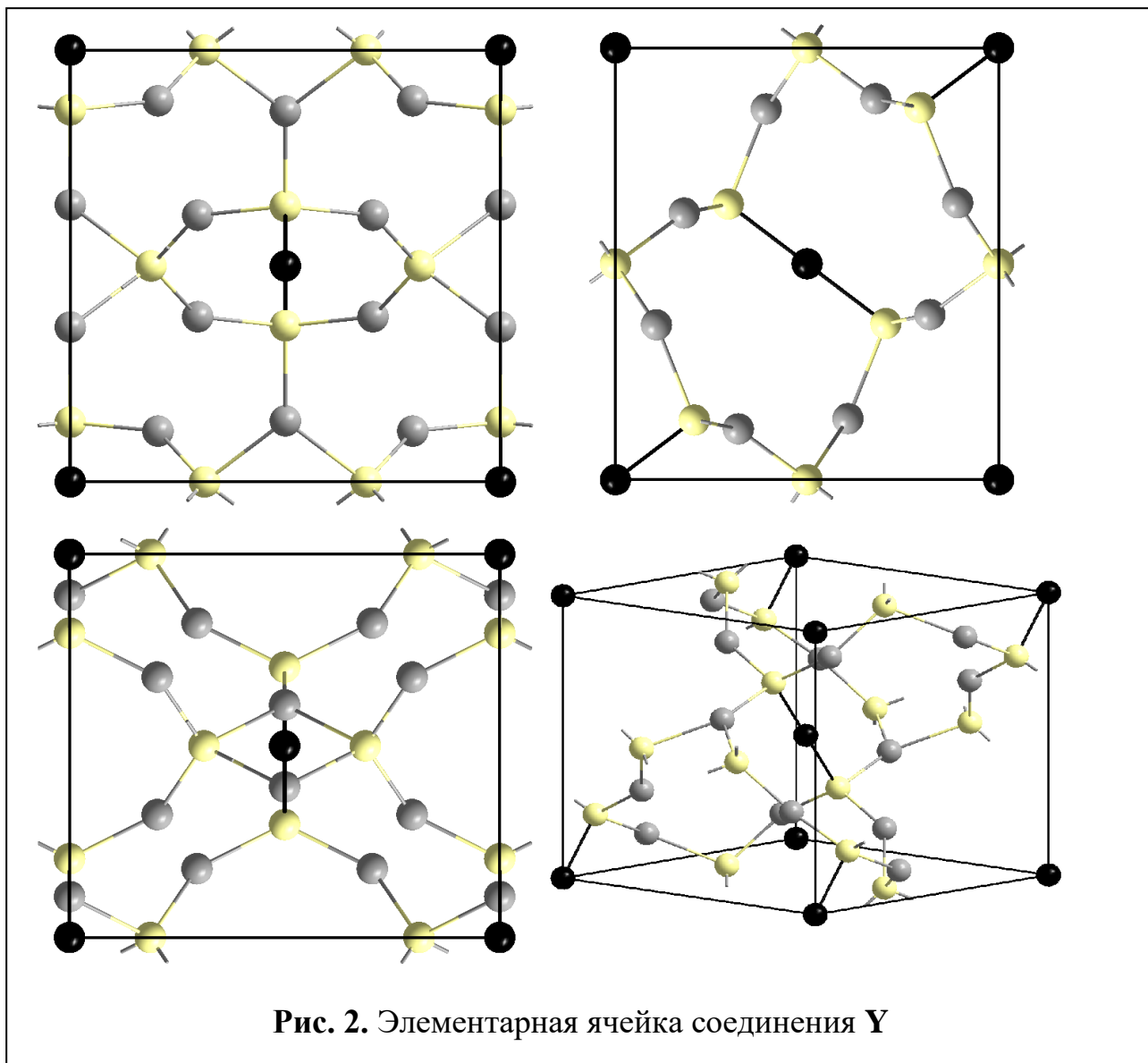


Элементы **А** и **Э** входят в одну группу периодической таблицы Д.И. Менделеева и находятся в соседних клетках. Они образуют бинарные соединения: **А3** имеет структуру пирита (рис. 1). Его получают по реакции в алмазной наковальне при 134 ГПа и температуре выше 2000 К ($\rho = 6.13 \text{ г/см}^3$,

$a = 3.996 \text{ \AA}$); **А4** нерастворим в воде, в зависимости от давления существует в α , β и γ -формах, в пиротехнических смесях может заменить простое вещество **Э**, т.к. устойчив во влажном воздухе и окисляется кислородом. Для полного сгорания 1.000 г **А4** (*р-ция 1*) требуется 515.5 мл (н.у.) кислорода.

Бинарное соединение **В1** элемента **Э** имеет молекулярное строение и может выступать в качестве лиганда. В частности, при взаимодействии **В1** с избытком координационного соединения **К1** ($\omega(\text{М}) = 34.38 \%$) при 24 °С выделяется газ **Л1** ($D_{\text{He}} = 7.00$), а после отгонки в вакууме избытка **К1** остается молекулярное вещество **К2** с массовой долей металла $\omega(\text{М}) = 29.69 \%$. **В1** реагирует с избытком кислорода с образованием **В2** (*р-ция 2*), а при взаимодействии **В1** с озоном в хлористом метиле (растворитель) при -78 °С образуется неустойчивое вещество **В3**. Это соединение интересно тем, что при температурах выше -35 °С выделяет синглетный кислород (*р-ция 3*). Соединение **В3** имеет молекулярное строение и все атомы элемента **Э** эквивалентны.

При взаимодействии **В2** и простейшего летучего водородного соединения **А1** элемента **А** при 800 – 900 °С получено соединение **Х** (*р-ция 4*), изоэлектронное и изоструктурное диоксиду кремния, в его состав входят три вида атомов. Если нагревать **Х** в токе **А1** при 850 °С в течение 30 часов, образуется **У** (*р-ция 5*) (рис. 2). ($V_{\text{яч}} = 0.2833 \text{ нм}^3$, $\rho = 2.626 \text{ г/см}^3$).



Синтез гигроскопичного нестабильного **Z** проводят под давлением 200 МПа и при температуре 880 °С из простого вещества **Э**, ВаН₂, Li₃**A** и WO₃. При исследовании полученного соединения **Z** обнаружили, что мольное отношение **Э** : Ва составляет 1:3; в формульную единицу входит 8 атомов. Известно, что все элементы в **Z** находятся в типичных для них степенях окисления. В структуре присутствует только один тип атомов **Э** в составе тригонально-планарного* аниона **A2**. Литий и вольфрам в состав **Z** не входят.

1. Установите **A**, **Э** и формулы веществ **A1** – **A4**, **B1** – **B3**, **X** – **Z**, **K1**, **K2**.

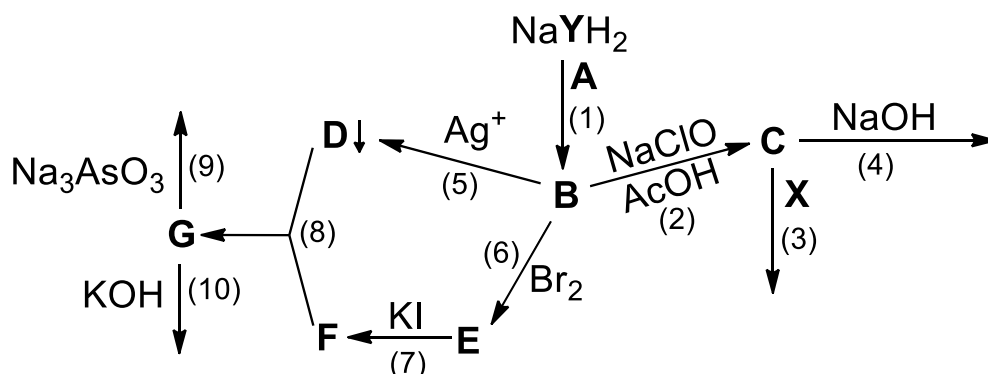
Для соединения **K2** изобразите структурную формулу.

2. Запишите уравнения реакций 1 – 5.

* Плоский треугольник

Задача 10-2

На схеме ниже зашифрованы превращения некоторых соединений, являющихся производными известной кислоты X:



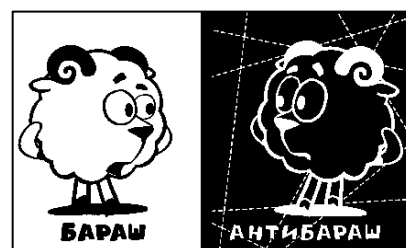
Если продукты *реакции 3* пропустить через воду, а к полученному раствору добавить раствор нитрата серебра, то выпадает белый творожистый осадок, причем из 1.00 г соединения C может быть получено максимум 1.85 г осадка.

Вопросы:

1. Определите вещества A – G и X (все, кроме F, являются бинарными и содержат в своей формульной единице как минимум два атома элемента Y), запишите уравнения реакций, соответствующих стрелкам (всего 10).
2. Где применяется реакция, аналогичная реакции 9? В какой среде лучше проводить эту реакцию?

Задача 10-3

Когда жаловался Лосюшу, что во мне, как в творческой личности, всегда есть два проявления, он рассказал мне про флюорит и анти-флюорит. Ничего не понял, но Лосюш мне оставил записку с пояснением, может быть, Вы мне поможете разобраться...



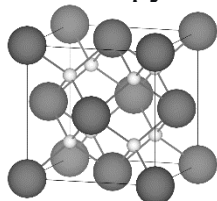
Структурному и «анти-структурному» типам соответствуют пары соединений с одинаковой кристаллической решеткой, но с противоположным расположением катионов и анионов:

Флюорит (CaF₂)

Катионы (Ca²⁺) образуют каркас.

Анионы (F⁻) занимают все тетраэдрические пустоты.

Ca²⁺ окружен 8 F⁻,
а каждый F⁻ окружен 4 Ca²⁺

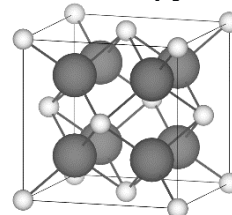


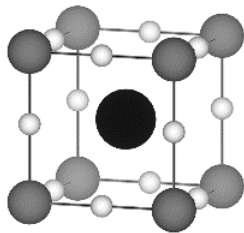
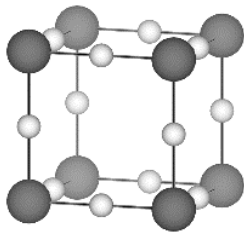
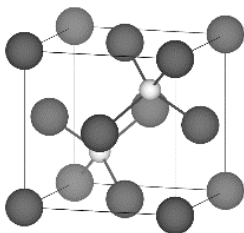
Анти-флюорит (Li₂O)

Анионы (O²⁻) образуют каркас.

Катионы (Li⁺) занимают все тетраэдрические пустоты.

O²⁻ окружен 8 Li⁺,
а каждый Li⁺ окружен 4 O²⁻.

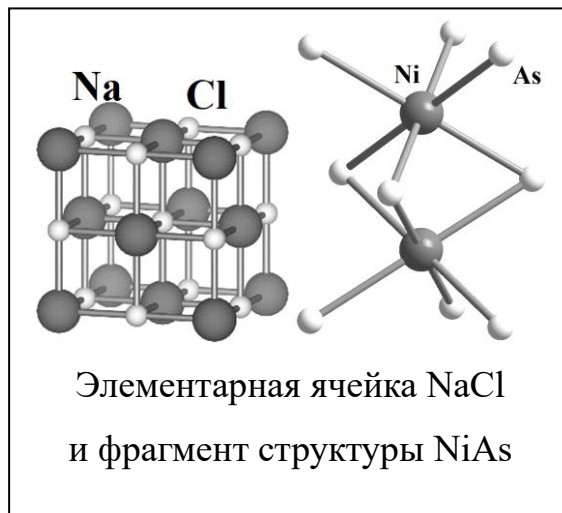


№	Структурный тип	«Анти-структурный» тип
1	<p>Порошок I получается при реакции гидроксидов лантана и металла A в токе кислорода при нагревании (<i>р-ция 1</i>). Продукт изоструктурен минералу, названному в честь Василия Алексеевича Перовского.</p> 	<p>$\text{NaCl} + \text{B} = \bar{\text{I}}$ (<i>р-ция 2</i>)</p>
2	<p>При разгерметизации работающей лампы накаливания на внутренней поверхности стекла и остатках спирали мгновенно образуется рыхлый светло-жёлтый налет вещества II (<i>р-ция 3</i>). В промышленности для получения чистого металла C вещество II восстанавливают в токе водорода.</p> 	<p>$\text{D} + \text{NaNH}_2 = \bar{\text{II}} + \dots$ (<i>р-ция 4</i>)</p>
3	<p>Оранжево-красный порошок III получается в ходе окисления A при пониженном давлении кислорода (<i>р-ция 5</i>). III – продукт качественной реакции на альдегидную группу в органической химии.</p> 	<p>$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{E} = \bar{\text{III}} + \dots$ (<i>р-ция 6</i>)</p>

Дополнительно Лосяш мне рассказал, что жидкость со слабыми кислотными свойствами **Е** пахнет горьким миндалём; **Д** – это чёрный оксид металла **А**; в **реакции 2** участвует оксид со структурой анти-флюорита и образуется единственный продукт, а в **реакции 4** помимо **II** образуется сильный электролит и газовая смесь с резким запахом, причем её средняя молярная масса больше 20 г/моль;

Вопросы и задания:

1. Определите соединения **А – Е**, **I – III** и **Ī – IIĪ**. При решении задачи считайте, что любой ион в решетке эквивалентен одному атому.
2. Напишите уравнения **реакций 1 – 6**.
3. Могут ли существовать анти-NaCl и анти-NiAs?

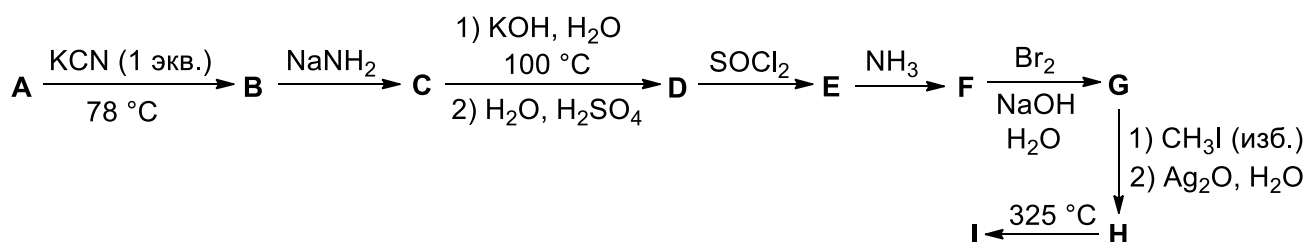


Задача 10-4

Углеводород **I** ($M = 40$ г/моль, $t_{\text{кип}} = -36$ °С) при температуре жидкого азота представляет собой твердое устойчивое вещество, но при температуре смеси сухого льда с ацетоном превращается в **II**. При пропускании **I** в смеси с гелием над нагретыми до 425 °С стеклянными спиралями он превращается в **III**. Вещества **I–III** обладают одинаковым качественным и количественным составом. Спектр ЯМР ^1H **I** содержит два сигнала равной интенсивности, а **III** – 2 сигнала с соотношением интенсивностей 3:1. В **II** все атомы углерода находятся в sp^3 -гибридизации.

1. Определите структурные формулы соединений **I–III**.

Синтез **I** был описан Демьяновым, а затем Шлаттером. Исходным соединением в синтезе выступает ациклическое галогенпроизводное **A**:



Если 0.02 моль **A** кипятить с избытком водного раствора KOH, затем нейтрализовать HNO₃ и добавить избыток AgNO₃, то выпадает 6.62 г осадка.

2. Установите структурные формулы соединений **A – H**.

При взаимодействии с 1 экв. Br₂ **I** дает **J**, в спектре ЯМР ¹H которого содержатся 2 сигнала. **I** реагирует с циклопентадиеном при комнатной температуре с образованием продукта **K**. Необычно протекает взаимодействие **I** с реактивами Гриньяра. Так, в его реакции с CH₃MgI образуется единственный продукт **L**, который при обработке CH₃I превращается в ахиральное соединение **M**.

3. Напишите структуры соединений **J – M** с учётом стереохимии.

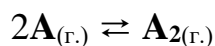
Особенность взаимодействия **I** и его производных с RMgBr находит применение на практике в синтезе природных соединений. В частности, при взаимодействии **IV** (углеводорода, являющегося производным **I**) с винилмагнийбромидом, последующей обработке 2-метилпропеном и нейтрализации образуется продукт **N**. При добавлении к раствору **N** в тетрагидрофуране каталитических количеств 30 %-ной HClO₄ происходит его превращение в монотерпеноид (±)-хотриенол (**X**). В спектре ЯМР ¹H **IV** присутствуют 3 сигнала (3H, 2H и 1H), а в спектре ЯМР ¹³C – 4 сигнала. В спектре ЯМР ¹³C **X** присутствует 6 сигналов от атомов углерода при связях C=C (2×CH₂, 3×CH, 1×C), 1 сигнал от четвертичного атома углерода, связанного одинарной связью с кислородом, и 3 сигнала от атомов углерода в sp³-гибридизации, не связанных с кислородом (2×CH₃, 1×CH₂).

4. Напишите структуры соединений **IV**, **N** и **X** с учетом стереохимии там, где для этого достаточно данных. Предложите механизм образования **X** из **N**.

Задача 10-5

Газофазная димеризация карбоновых кислот

В газовой фазе уксусная кислота существует в виде равновесной смеси мономера (**A**) и димера (**A₂**):



1. Изобразите структурные формулы уксусной кислоты (**A**) и её димера (**A₂**).
2. Запишите в общем виде выражение для константы равновесия димеризации уксусной кислоты (K_A), выраженной через парциальные давления уксусной кислоты $p(A)$, её димера $p(A_2)$.
3. Пары уксусной кислоты, состоящие из мономера и димера, из-за зависимости равновесия между ними от давления ведут себя как неидеальный газ: экспериментальная зависимость давления в сосуде p от объёма сосуда V и общего количества помещенной в него уксусной кислоты (в виде CH_3COOH) n при температуре T имеет следующий вид:

$$\frac{pV}{nRT} = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4 + C \cdot p}}$$

Величина C зависит только от температуры. Получите выражение для C через константу равновесия K_A . Приведите ваши выкладки.

При температуре $t = 118.0$ °C в сосуде объёмом $V = 400.0$ мл давление пара смеси уксусной кислоты с её димером оказалось равным $p = 18.25$ мм рт. ст. Весь пар был сконденсирован и поглощён водой, после чего был оттитрован стандартным раствором КОН с концентрацией $C_{\text{КОН}} = 0.0177$ М. На титрование пошло $V_{\text{КОН}} = 18.0$ мл указанного раствора.

4. Рассчитайте степень димеризации уксусной кислоты (долю уксусной кислоты, которая существует в форме димера) при указанной в условиях температуре (118.0 °C), а также величину константы равновесия димеризации уксусной кислоты ($K_{p,A}$) при этой температуре.

Муравьиная кислота (**B**) также может существовать в форме димера (**B₂**) в газовой фазе. Небольшое количество муравьиной кислоты вносили в герметичный сосуд так, что общее давление после установления равновесия в двух экспериментах при 60 °C и 100 °C было одинаковым. По результатам экспериментов были определены равновесные степени димеризации муравьиной кислоты при этом давлении и двух температурах:

$t, ^\circ\text{C}$	60.0	100.0
$\alpha, \%$	63.5	22.0

5. Рассчитайте изменение энтальпии и энтропии реакции димеризации муравьиной кислоты, а также общее давление, которое поддерживалось в экспериментах, если константа равновесия димеризации муравьиной кислоты $K_B = 1$ при 124.1°C . Считайте, что изменение энтальпии и энтропии реакции не зависят от температуры, а вся муравьиная кислота в условиях каждого из экспериментов находится в газовой фазе.

6. В герметичный сосуд с постоянным объёмом $V = 400.0$ мл поместили смесь равных количеств муравьиной и уксусной кислот и нагрели до 118.0°C . В равновесии мольная доля димера A_2 составила 1.12% , а парциальное давление мономера B 785 Па. Рассчитайте количества вещества муравьиной и уксусной кислоты, помещённых изначально в сосуд и мольную долю смешанного димера AB в равновесной смеси. Считайте, что константу равновесия для смешанной димеризации ($A + B \rightleftharpoons AB$) можно оценить с помощью следующего уравнения:

$$\ln K_{AB} \approx \frac{\ln K_A + \ln K_B}{2}.$$

Примечание: если вы не смогли рассчитать значения констант равновесия для димеризации уксусной и муравьиной кислот, примите $K_{p,A} = 4$ и $K_{p,B} = 2$.

Справочная информация:

Уравнение состояния идеального газа: $pV = nRT$

Универсальная газовая постоянная $R = 8.314$ Дж/(моль·К)

Взаимосвязь температурных шкал: T (К) = t ($^\circ\text{C}$) + 273.15

Стандартное давление: $p^\circ = 1$ бар = 750 мм рт. ст. = 10^5 Па

Закон Дальтона: $p_i = \chi_i \cdot p_{\text{общ}}$.

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ = -RT \ln K_p$$

Одиннадцатый класс

Задача 11-1

«Матрёшка»

Неорганическая соль **X**, используемая в автомастерской при антикоррозийной обработке изделий из металлов, разлагается при температуре выше 240 °С с образованием только смеси газообразных при н.у. веществ **A** и **B**. Соль **X** хорошо растворима в воде. Приготовили её 0.04 М водный раствор, в котором определили содержание всех частиц (кроме воды и гидроксид-иона): молекул **A** 0.669 г/л и **B** 0.595 мкг/л, катионов **C** 0.722 г/л и **D** 0.641 мг/л, анионов **E** 0.660 г/л и **F** 0.231 г/л.

1. Определите зашифрованные вещества и частицы **A – F**, установите формулу соли **X**.
2. Напишите уравнение термического разложения **X** (*р-ция 1*) и уравнения трёх равновесных процессов, объясняющих появление всех частиц в растворе соли **X** (*р-ции 2 – 4*).
3. Рассчитайте константу равновесия реакции, приводящей к образованию **F**.
4. Объясните природу химической связи в анионе **F** и его симметричность.

Электролиз расплава **X** приводит к выделению на аноде газообразного бинарного вещества **V** (*р-ция 5*), нагревание которого с медью дает летучее вещество **W** (*р-ция 6*). Обработка **W** тиофенолом – метод синтеза **Y** (*р-ция 7*), которое под действием основания превращается в смесь изомеров **Z** (*р-ция 8*). Вещества **X** и **Y**, а также вещества **V**, **W**, **Z** имеют одинаковые качественные составы.

5. Составьте уравнения реакций **5 – 8**, в реакции **8** в качестве основания используйте KF.

Задача 11-2

Построим координационный полимер!

Белое кристаллическое соединение **A** в твёрдом виде построено из линейных неполярных молекул, которые сохраняются даже при его растворении в воде. При нагревании до 360 °С **A** полностью разлагается с образованием эквимольной смеси газообразных веществ **B** и **C** (*р-ция 1*), плотность которой составляет 2.433 г/л при давлении 1 атм и температуре разложения. Охлаждение продуктов разложения до 60 °С приводит к конденсации более тяжёлого из них. При пропускании более лёгкого компонента **C** через водный раствор едкого натра

протекает реакция диспропорционирования с образованием двух солей и воды (*р-ция 2*).

Синтез вещества **A** из его предшественника **B** осуществляют в две стадии. На первом этапе **B** растворяют в концентрированной серной кислоте до образования **D** (*р-ция 3*). Далее к **D** добавляют раствор неорганической соли **E** (*р-ция 4*), которая содержит 15.16 % железа по массе и встречается в большинстве химических лабораторий. Одним из продуктов протекающей реакции является соединение **A**.

В 2003 году из вещества **A** был получен один из первых координационных полимеров **F** со слоистым строением и очень сильной оптической анизотропией. Для его синтеза использовали реакцию взаимодействия **A**, зелёного хлорида **G**, содержащего 41.59 % хлора по массе, белого вещества **H** и TMEDA (N,N,N',N'-тетраметилэтилендиамин) в метаноле при комнатной температуре (*р-ция 5*). Белое вещество **H** можно обнаружить среди продуктов сгорания **B** в атмосфере жёлто-зелёного простого вещества (*р-ция 6*). Известно, что вещество **F** состоит из атомов шести элементов, причём массовые доли металлов равны 58.57 % и 6.19 % для более тяжёлого и более лёгкого соответственно, в то время как на атомы азота и углерода приходится 8.18 % и 11.69 % массы вещества.

В октаэдрическом окружении атомов более лёгкого металла в структуре **F** присутствуют TMEDA и мостиковые лиганды **A**, объединяющие структуру в катионный каркас. В его полостях расположены пятиатомные тетраэдрические анионы.

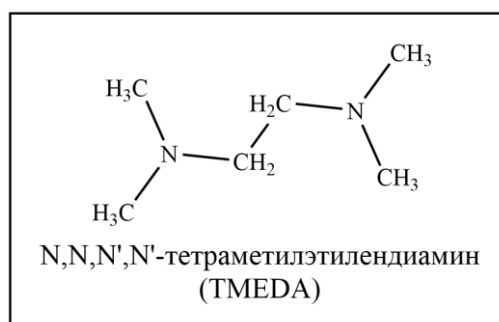
Вопросы и задания:

1. Установите состав соединений **A** – **H**.
2. Установите состав ионов, входящих в состав координационного полимера **F**.
3. Напишите уравнения *реакций 1 – 6*.
4. Приведите тривиальное название вещества **E**.
5. В чём заключается суть явления оптической анизотропии?

Задача 11-3

Тайна девятой планеты

Результатом ядерной программы СССР стало создание первой советской атомной бомбы РДС-1 на основе плутония. Энергия деления плутония затем

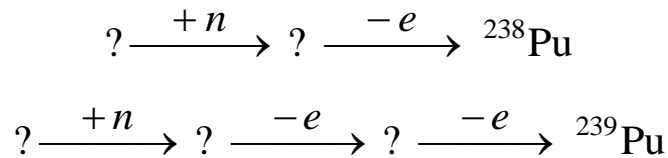


использовалась и в мирных целях, например, в радиоизотопных генераторах для космических аппаратов.

1. Запишите уравнения α -распада плутония-239, используемого ядерном оружии, и плутония-238, используемого в радиоизотопных генераторах и непригодного для создания ядерной бомбы.

Содержание плутония в земной коре ничтожно мало, в микроскопических количествах плутоний-239 образуется в урановой руде. Основным источником плутония являются искусственные ядерные реакции.

2. Заполните пропуски в схемах образования изотопов плутония в ядерном реакторе:



Разделение изотопов представляет собой сложную техническую задачу. Изотопы урана разделяют с помощью центрифугирования летучего гексафторида UF_6 . Данный метод потенциально применим и для PuF_6 , кипящего при 62.3°C . Однако гексафторид плутония менее устойчив, чем гексафторид урана, поэтому в центрифуге может протекать осложняющая разделение обратимая реакция:



3. Запишите выражение для константы равновесия этой реакции.

Для исследования равновесия реакции пробу гексафторида плутония и известное количество фтора помещали в никелевый реактор и выдерживали при различных температурах. Затем смесь пропускали через охлаждаемую до -73°C трубку, в которой конденсировался оставшийся после разложения PuF_6 . По изменению массы трубки определяли отношение равновесных количеств гексафторида плутония и фтора, которое приведено в таблице:

№ опыта	$t, ^\circ\text{C}$	$v(\text{PuF}_6)/v(\text{F}_2) \cdot 10^4$
1	395	55.6
2	336	33.5
3	251	15.1
4	150	4.55

4. По приведённым данным рассчитайте стандартные изменения энтальпии и энтропии реакции, считая, что они не зависят от температуры.

5. Гексафторид плутония частично разлагается уже при температуре кипения. Оцените равновесную долю неразложившегося газообразного PuF_6 (в процентах от исходного количества) при 62.3°C .

При изучении кинетики разложения PuF_6 была установлена зависимость его давления p от времени t в интервале температур $130\text{--}180^\circ\text{C}$ при небольших степенях разложения:

$$p(t) = p_0 e^{-k_1 t} + \frac{k_0}{k_1} e^{-k_1 t} - \frac{k_0}{k_1},$$

где k_0 – константа скорости разложения на поверхности сосуда; k_1 – константа скорости разложения в газовой фазе, p_0 – начальное давление PuF_6 .

6. Запишите выражение, связывающее скорость разложения PuF_6 с его давлением p .

Ниже приведены результаты исследований при двух температурах в одном и том же сосуде:

Температура, $^\circ\text{C}$	Время опыта, мин	Парциальное давление PuF_6 , Торр	
		начальное	конечное
140.1	120	1018	868
		414	313
173.1	60	1087	742
		222	60

7. Определите значения констант скорости k_0 и k_1 при каждой температуре. Используя уравнение Аррениуса, найдите их значения при 70°C .

8. Сколько процентов PuF_6 разложится через 10 часов после начала реакции в том же сосуде при температуре 70°C и начальном давлении 0.9 атм ?

9. Оцените, за какое время степень разложения PuF_6 составит 25% при условиях, указанных в пункте 8.

Полезная информация:

Энергия Гиббса $\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$.

Уравнение Аррениуса $k = A e^{\frac{-E_A}{RT}}$.

$1\text{ атм} = 760\text{ Торр}$.

Задача 11-4

LOST

Хлорид X_1 реагирует с углеводородом Y_1 с образованием печально известного жидкого вещества X_2 . Ввиду токсичности X_2 искали множество способов его нейтрализации. Среди них:

1) показавший малую эффективность гидролиз, приводящий в большей части к смеси олигомеров и мицеллообразованию вместо желаемого превращения в соединение X_3 . X_3 также можно получить по реакции двух газов: X_4 и Y_2 . Взаимодействием X_3 с PCl_3 или X_5 можно снова получить X_2 ;

2) дегидрогалогенирование в присутствии основания, приводящее к веществу X_6 . По реакции X_6 с оксидом серебра был впервые получен простой эфир Y_3 (уравнение этой реакции выглядит так: $1X_6 + 1Ag_2O \rightarrow 1Y_3 + 1\dots$), быстро гидролизующийся в присутствии разбавленной кислоты до двух молекул ацетальдегида;

3) окисление с присоединением одного (продукт X_7) или двух (продукт X_8) атомов кислорода. Однако, если X_7 достаточно безвредно, то X_8 быстро превращается в токсичное вещество X_9 . Его опасность связана с возможностью вступать в реакцию Михаэля в качестве акцептора. Кроме того, оно также может присоединять циклопентадиен с образованием X_{10} .

Интересные аддукты образуются при взаимодействии X_6 или X_9 с галогенидом A ($\omega(Hal) = 66.93\%$). Например, если реакцию X_6 с A проводить при $-50\text{ }^\circ\text{C}$, то образуется гетероцикл X_{11} , который уже при комнатной температуре изомеризуется в X_{12} , содержащий 4 типа атомов углерода. Механизм этой изомеризации включает образование циклического катиона. Примечательно, что X_9 в реакции с A даёт продукт X_{13} – тоже гетероциклический, но с иным размером цикла, чем X_{11} .

Другой хлорид Z_1 реагирует с другим углеводородом Y_4 с формированием другой печально известной жидкости Z_2 . Антидотом при его отравлении является хелатирующий агент X_{14} ($\omega(C) = 29.01\%$), производное глицерина. Оно нейтрализует Z_2 , превращая его в соединение B . В этой реакции органический

фрагмент Z_2 остаётся нетронутым. Z_2 способен реагировать с ещё двумя молекулами Y_4 с образованием последовательно Z_3 и Z_4 ($\omega(C) = 27.78\%$).

Все вещества X_i и Z_i содержат элементы X и Z , соответственно, а B – их оба. Элемент, содержащийся в A , является соседом в длиннопериодном варианте Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева как для X , так и для Z . Все молекулы X_i , кроме X_{12} и X_{14} , – симметричные. Соединения $Y_1 - Y_4$ содержат только углерод, водород и (часть из них) кислород. Y_2 можно получить в одну стадию из Y_1 , а Y_1 – в одну стадию из Y_4 .

1. Определите состав и изобразите структурные формулы соединений $X_1 - X_{14}$, $Y_1 - Y_4$, $Z_1 - Z_4$, A и B . *Стереоизомерию не учитывайте.*
2. Изобразите структуру интермедиата превращения X_{11} в X_{12} . Объясните различия в селективности присоединения A к X_6 и X_9 .

Токсичность X_2 определяется его связыванием с молекулами ДНК и РНК, а Z_2 – с ферментами.

3. Объясните данный факт, приведя схемы реакций X_2 и Z_2 с функциональными группами соответствующих биомолекул (обозначайте их, например, как $R-OH$).
4. Расположите $Z_2 - Z_4$ в порядке увеличения их токсичности. Объясните свой выбор.

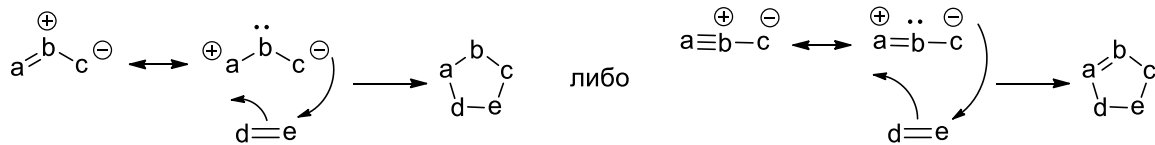
Цис- и *транс-*изомеры Z_2 по-разному реагируют с растворами щелочей. В обоих случаях продуктами являются две соли и газ, однако в случае *цис-*изомера плотность газа выше.

5. Напишите уравнения реакций для *цис-* и *транс-*изомеров Z_2 .

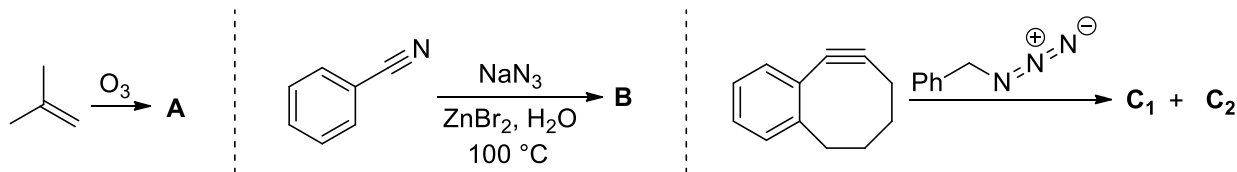
Задача 11-5

Around the World

Реакции 1,3-диполярного присоединения – мощный инструмент в синтезе разнообразных пятичленных гетероциклических соединений. В таких реакциях диполярофил ($d=e$) присоединяется к разноименно заряженным концам 1,3-диполя (abc):

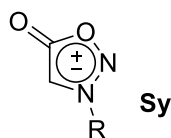


Ниже приведены примеры реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения.



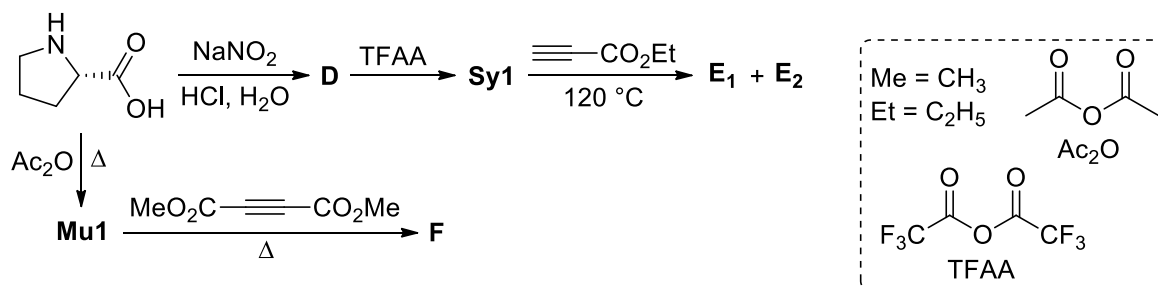
1. Приведите структуры продуктов реакций 1,3-диполярного циклоприсоединения **A**, **B**, **C₁** и **C₂**.

Мезоионные соединения – диполярные гетероциклические соединения, в которых положительный и отрицательный заряды делокализованы, и их структуры невозможно изобразить без разделения зарядов. Представители одного из подклассов таких соединений были названы сиднонами (**Sy**).



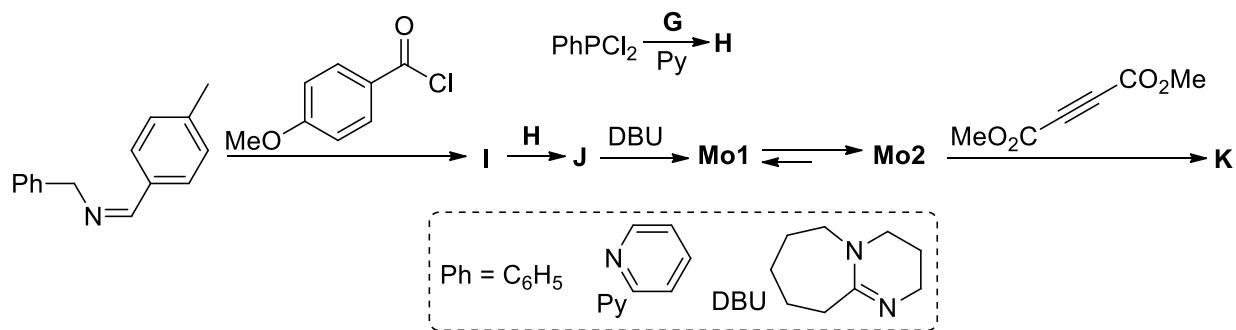
2. Приведите все возможные резонансные структуры для сиднона **Sy**, в которых заряды несут не более двух атомов. Укажите те из них, что демонстрируют возможность сиднона выступать в качестве 1,3-диполя в реакциях 1,3-диполярного присоединения. *Примечание: в системе оценивания предусмотрен штраф за неверные резонансные структуры при ответе на первый вопрос и выбор «лишних» резонансных структур при ответе на второй вопрос.*

Стандартный способ получения сиднонов проиллюстрирован на приведённой ниже схеме на примере вещества **Sy1**, получаемого из *L*-пролина. Примечательно, что аналогичным способом также можно получить другие мезоионные соединения схожего строения – мюнхноны **Mu**. Оба класса мезоионных соединений можно использовать для синтеза различных ароматических гетероциклов.



3. Приведите структурные формулы веществ **D**, **E₁**, **E₂**, **F**, **Sy1** и **Mu1**.

В 2007 году был открыт родственный мюнхнонам класс мезоионных соединений – монреалоны (**Mo**). Ниже приведена схема получения первого представителя этого класса соединений и пример его использования в синтезе гетероциклов. Интересно, что монреалоны могут существовать в двух таутомерных формах: ациклической и циклической (в схеме обозначены как **Mo1** и **Mo2** соответственно). По данным спектроскопии ЯМР, при использовании в синтезе реагента **H** полученный продукт находится преимущественно в циклической форме, в то время как если **H** заменить на широко распространённый в органическом синтезе фосфорсодержащий реагент **H'**, то образуется ациклический продукт, не вступающий в дальнейшую реакцию с диметилацетилендикарбоксилатом.



4. Установите структуры **G** – **K**, **H'**, **Mo1** и **Mo2**, если известны следующие спектроскопические данные:

- Для соединения **H'**: ЯМР ^1H (CDCl_3): δ (м.д.) 7.38–7.32 (м). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ (м.д.) 133.76 (д), 128.72, 128.53, 128.48. ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ (м.д.) –5.40 (д – дублет, м – мультиплет);

- Для соединения **H**: ЯМР ^1H (CDCl_3): δ (м.д.) 7.59 (2H), 7.45 (1H), 7.39 (2H), 7.15 (2H), 7.00 (2H). ЯМР $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ (CDCl_3): δ (м.д.) 146.5, 141.7 (д), 131.7, 128.5, 128.4, 122.7, 113.0. ЯМР ^{31}P (CDCl_3): δ (м.д.) 180.1. В масс-спектре **H** пик молекулярного иона наблюдается при $m/z = 216.03$.

5. В какой широко используемой в органическом синтезе реакции применяются реагенты, содержащие ту же функциональную группу, что возникает на стадии **J** → **Mo1**?

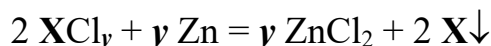
6. Назовите объекты, в честь которых получили названия сидноны, мюнхноны и монреалоны. Попробуйте объяснить, почему именно эти объекты были выбраны для названия этих классов соединений.

Решения первого теоретического тура

Девятый класс

Решение задачи 9-1 (авторы: Дроздов А.А., Андреев М.Н.)

1. Внимательный анализ условия позволяет предположить, что исходное вещество X_1 – это хлорид химического элемента X , а X_8 – это простое вещество. Обозначив за x молярную массу элемента X , получим



$$\nu(XCl_y) = 1.00 / (x + 35.453y)$$

$$\Delta m = 2x / (x + 35.453y) - 65.382y = 0.10,$$

где y – параметр, равный степени окисления X в хлориде. При $y = 3$ получаем $M(X) = 121.76$ г/моль, то есть элемент X – сурьма, а вещество X_1 – хлорид сурьмы (III).

$$\nu(SbCl_3) = 1.00 / 228.147 = 4.3831 \text{ ммоль}$$

Предполагая, что в формульной единице X_2 также содержится один атом сурьмы, получаем

$$M(X_2) = 1.23 / 0.004381 = 280.58 \text{ г/моль.}$$

Помимо этого, в состав X_2 входят сера (в условии описано выпадение осадка сульфата бария) и иод (в условии описано выделение фиолетовых паров). Молярная масса X_2 соответствует соотношению $Sb : S : I = 1 : 1 : 1$.

$$280.73 = 121.76 + 32.07 + 126.90$$

Таким образом, вещество X_2 имеет формулу $SbSI$.

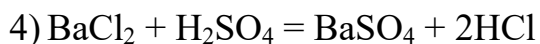
2. Неизвестные вещества: X_1 – $SbCl_3$, X_2 – $SbSI$, X_3 – $HSbCl_6$, X_4 – H_2SO_4 , X_5 – I_2 , X_6 – Cl_2 , X_7 – $BaSO_4$, X_8 – Sb .

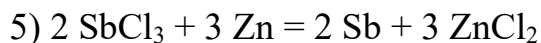
Уравнения реакций:



$$228.11$$

$$280.72$$

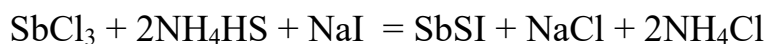




Расчет массы не составит труда, если известно количество вещества сурьмы:

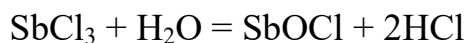
$$m(\text{BaSO}_4) = \nu(\text{SbCl}_3) \cdot M(\text{BaSO}_4) = 0.0043831 \cdot 233.38 = 1.0229 \approx 1.02 \text{ г}$$

3. Тиомочевина при гидролизе постепенно отдает в раствор сероводород, что способствует образованию крупных кристаллов из-за низкой концентрации сульфид-ионов. В качестве источника сульфид-ионов возможно также использовать гидросульфид аммония:



Сульфид натрия из-за сильнощелочной среды не подходит.

4. При растворении X_1 без добавления кислоты произойдет гидролиз, образуется белый осадок оксохлорида сурьмы:



Система оценивания:

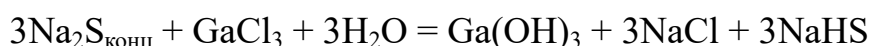
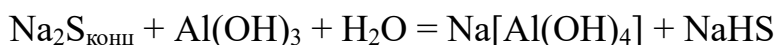
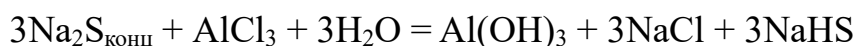
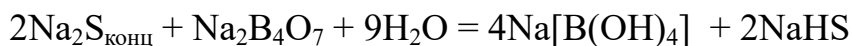
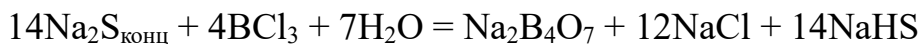
1	Определение веществ X_1 и X_2 по 2 балла	4 балла
2	Вещества $\text{X}_3 - \text{X}_8$ по 1 баллу Уравнения реакций 1 – 5 по 1 баллу Расчет массы осадка X_7 – 1 балл	12 баллов
3	Роль тиомочевины – 1 балл Уравнение реакции – 1 балл	2 балла
4	Указание на образования осадка из-за гидролиза – 1 балл Уравнение реакции – 1 балл	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-2 (автор: Гаркуль И.А.)

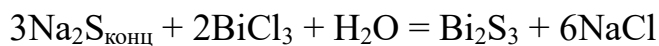
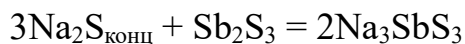
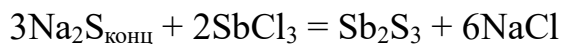
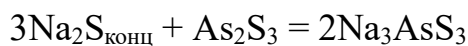
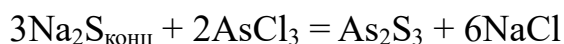
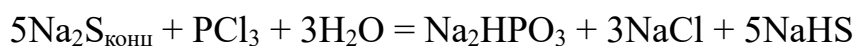
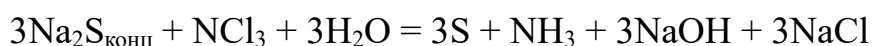
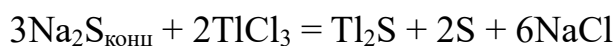
1. По множеству различных подсказок, а также при использовании логики и здравого смысла, можно прийти к выводу, что A – сульфид натрия, Na_2S . Так как трихлориды образованы элементами двух групп, к тому же три элемента однобуквенные, то единственный вариант решения – 13 и 15 группы длиннопериодной Периодической Системы. Из 17 группы подходят VrCl_3 и ICl_3 , но в этом случае придется выбрать еще 5 элементов из другой группы, что проблематично. 1, 2, 14 и 16 группы трихлориды не образуют (можно вспомнить про полигалогениды, но они совершенно не подходят под химическое описание

в условии). Остаются хлориды 13 группы (BCl_3 , AlCl_3 , GaCl_3 , InCl_3 , TlCl_3) и хлориды 15 группы (NCl_3 , PCl_3 , AsCl_3 , SbCl_3 , BiCl_3).

Рассмотрим возможные процессы при добавлении избытка концентрированного раствора сульфида натрия к выбранным трихлоридам.



$3\text{Na}_2\text{S}_{\text{конц}} + 2\text{InCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{In}_2\text{S}_3 + 6\text{NaCl}$ (In_2S_3 гидролизуеться только при кипячении)



Единственный элемент из предложенного списка, чье название имеет женский род – это сурьма. С раствором сульфида многие хлориды образуют осадок: $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ga}(\text{OH})_3$, In_2S_3 , Tl_2S , As_2S_3 , Sb_2S_3 , Bi_2S_3 , но только в двух случаях осадок будет черного цвета – Tl_2S и Bi_2S_3 . При взаимодействии указанных ранее хлоридов и избытка концентрированного раствора Na_2S из газообразных продуктов может выделиться только аммиак NH_3 . А особенностью солей, содержащих координированный атом водорода к центральному атому, обладают гипофосфиты (H_2PO_2^-) и фосфиты (HPO_3^{2-}), последний образуется в процессе щелочного гидролиза из PCl_3 . Наконец, гидроксокомплексы в данных условиях следует ожидать для бора, алюминия и галлия.

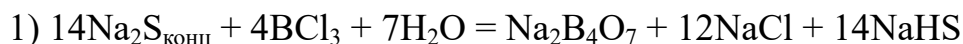
Используя описания экспериментов, а также вышеизложенные рассуждения, можно прийти к окончательному решению. Так как в эксперименте 1 натрий единственный металл, а про гидроксокомплекс ничего не сказано, то подходит только BCl_3 с образованием буры. Тогда в эксперименте 3 задействован GaCl_3 , поскольку в этом случае алюминий будет более легким металлом с аналогичным результатом.

Эксперименты 2 и 5 приводят к выпадению черных осадков, причем в эксперименте 5 осадок состоит из двух веществ. Подходят BiCl_3 и TlCl_3 соответственно. Подсказки в экспериментах 4 и 6 позволяют в этих случаях однозначно выбрать PCl_3 и SbCl_3 . Наконец, остался NCl_3 , который более правильно называть нитридом хлора, поскольку при щелочном гидролизе образуется аммиак и гипохлорит-ион. И поскольку сульфид выступает хорошим восстановителем, то он восстанавливает хлор из «+1» до его устойчивой степени окисления «-1».

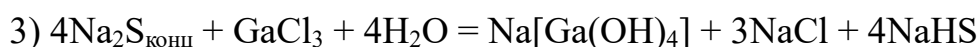
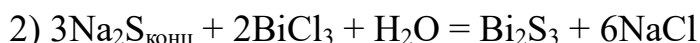
Таким образом:

А	Б	В	Г	Д	Е	Ж	З
Na_2S	BCl_3	BiCl_3	GaCl_3	PCl_3	TlCl_3	SbCl_3	NCl_3

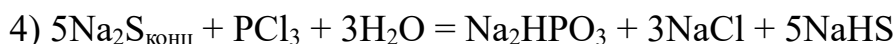
2. Уравнения реакций:



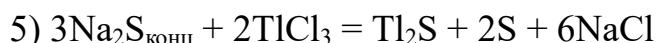
(форма $\text{Na}[\text{B}(\text{OH})_4]$ также подходит, поскольку концентрированный раствор сульфида создает сильнощелочную среду)



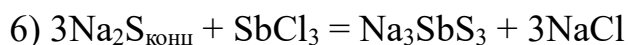
(аналогичная реакция протекает с алюминием)



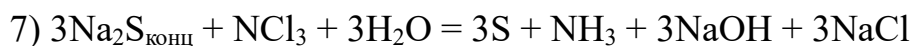
(формула « Na_3PO_3 » в корне неверна, поскольку атом водорода, соединенный с фосфором, не диссоциирует в водном растворе)



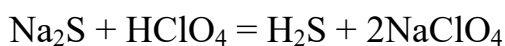
(осадок « TlCl » здесь не образуется, так как «мягкий» таллий(I) в теории ЖМКО будет связываться с более «мягким» сульфидом)



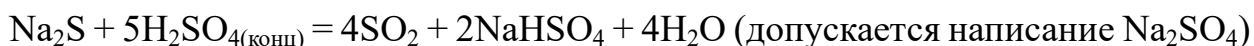
(мета-форма NaSbS_2 оценивается половиной баллов, поскольку сульфид берется концентрированный и в избытке)



3. Хлорная кислота в водных растворах практически не проявляет окислительных свойств из-за стерических особенностей, что сильно замедляет кинетику процесса. Таким образом, один газ – это сероводород H_2S .



Поскольку H_2S был в процессе с хлорной кислотой, то для серной кислоты остается единственный вариант – сернистый газ SO_2 , который будет выделяться только в случае с концентрированной серной кислотой.



Так как H_2S и SO_2 уже задействованы, то остается молекулярный хлор.



4. При отравлении газом в первую очередь нужно **переместить пострадавшего на свежий воздух и вызвать скорую помощь.**

Также рекомендуется расстегнуть воротник, пояс и другую стесняющую одежду, чтобы обеспечить доступ кислорода. Если пострадавший в сознании, дайте ему понюхать ватку с нашатырным спиртом, если он без сознания, аккуратно поднесите ватку к носу, слегка помахивая. Укройте пострадавшего одеялом, можно приложить грелки к ногам и рукам. Если начались рвота, необходимо повернуть голову пострадавшего в сторону, чтобы он не задохнулся, и очистить рот, если это необходимо. При остановке дыхания немедленно начните делать искусственное дыхание.

Система оценивания:

1	Формулы веществ А – З по 1 баллу	8 баллов
2	Уравнения реакций в экспериментах 1-7 по 1 баллу за написание « H_2S » вместо « NaHS » снимается 0.5 балла	7 баллов
3	Уравнения реакций Na_2S с кислотами по 1 баллу	3 балла
4	Указание двух адекватных действий по 1 баллу за действия, приводящие к опасности жизни и здоровья – минус 1 балл, но в сумме не менее 0 баллов за этот пункт	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 9-3 (автор: Дмитриев Д.Н.)

1. Средняя атомная масса хлора равна 35.453 г/моль:

$$35.453 = 34.967 \cdot N(^{35}\text{Cl}) + 36.964 \cdot (1 - N(^{35}\text{Cl})),$$

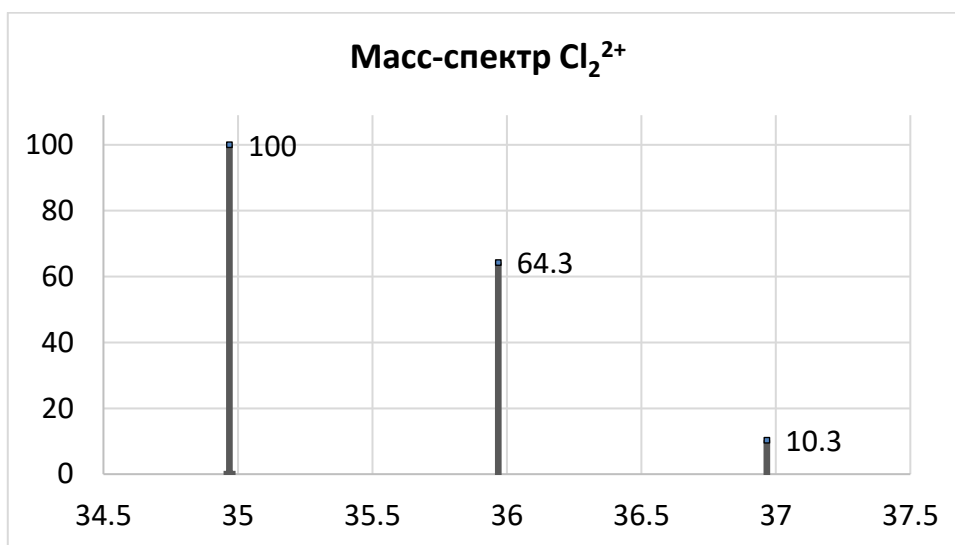
решая уравнение, находим, $N(^{35}\text{Cl}) = 0.7566$.

Соотношение интенсивностей двух пиков в спектре Cl^+ :

$$I(^{35}\text{Cl}^+)/I(^{37}\text{Cl}^+) = N(^{35}\text{Cl})/N(^{37}\text{Cl}) = 3.1 \text{ или } I(^{37}\text{Cl}^+)/I(^{35}\text{Cl}^+) = 0.323$$

Масс-спектр иона Cl_2^{2+} должен содержать три пика, соответствующих трём изотопологам: $^{35}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$, $^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$, $^{37}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$.

Вероятность того, что два атома ^{35}Cl попадут в один ион, равна $\{N(^{35}\text{Cl})\}^2 = 0.5724$, вероятность того, что в один ион попадут два атома ^{37}Cl , $\{N(^{37}\text{Cl})\}^2 = \{1 - N(^{35}\text{Cl})\}^2 = 0.0592$, а вероятность нахождения двух разных атомов равна $1 - 0.5724 - 0.0592 = 0.3684$ или $2 \cdot \{1 - N(^{35}\text{Cl})\} \cdot N(^{35}\text{Cl}) = 0.3683$, двойка возникает из-за того, что $^{37}\text{Cl}^{35}\text{Cl}$ и $^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}$ неразличимы. Самым интенсивным должен быть первый пик, второй – менее интенсивный, а третий самый низкий. Тогда соотношение пиков будет $0.5724 : 0.3684 : 0.0592$ (нормировку значений можно осуществлять на вероятность самого интенсивного пика ($1 : 0.643 : 0.103$) или на вероятность самого маленького пика ($9.66 : 6.22 : 1$), но соотношение между пиками должно сохраняться). Т.к. заряд иона $2+$, то значение m/z для пиков примерно равны 35, 36 и 37 соответственно:



2. В задаче представлен масс-спектр молекулярного иона A^+ , т.е. это однократно ионизированная молекула хлорида А. Первый пик в молекулярном

спектре соответствует иону, который содержит исключительно наиболее распространенный изотоп хлора – ^{35}Cl (по условию задачи все прочие элементы представлены одним наиболее распространенным изотопом). Исходя из мольной доли, соответствующей данному пику, можно рассчитать число атомов ^{35}Cl :

$$\{N(^{35}\text{Cl})\}^x \approx 0.43; 0.7566^x \approx 0.43; x \approx 3$$

Таким образом, хлорид **A** содержит три атома хлора. Молекулярная масса **A**, в котором все атомы хлора представлены изотопом ^{35}Cl , исходя из масс-спектра, равна 136 г/моль. Для нахождения элемента вычтем из 136 г/моль, три атомные массы ^{35}Cl , получим 31 г/моль, что соответствует фосфору.

В этом пункте задачи для нахождения фосфора можно было ограничиться рассуждениями, что ион, соответствующий первому пику, содержит только один изотоп ^{35}Cl , и сделать перебор:

$$A(\text{Э}) = 136 - 35x, \text{ где } x - \text{число атомов хлора в хлориде.}$$

Итак, вещество **A** – трихлорид фосфора PCl_3 (жидкость при н.у.), вещество **B** – пентахлорид фосфора PCl_5 (получается хлорированием PCl_3).

3. Уравнения реакций:

- 1) $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{PCl}_5$
- 2) $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$
- 3) $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$

4. Для определения количества атомов хлора в молекулах **X** и **Y** можно воспользоваться рассуждениями аналогичными предыдущему пункту. Первый пик в молекулярном спектре соответствует иону, который содержит исключительно наиболее распространенный изотоп хлора – ^{35}Cl (по условию задачи все прочие элементы представлены одним наиболее распространенным изотопом). Исходя из интенсивности пика можно рассчитать число атомов ^{35}Cl :

$$\{N(^{35}\text{Cl})\}^x \approx 0.18; 0.7566^x \approx 0.18; x \approx 6 \text{ (для X)}$$

$$\{N(^{35}\text{Cl})\}^x \approx 0.11; 0.7566^x \approx 0.11; x \approx 8 \text{ (для Y)}$$

Альтернативное ход решения. Отношение интенсивностей двух пиков не зависит от единиц интенсивности (мольные доли, вероятность, интенсивность, нормированная на 100% и т.д.). Первый пик – пик, где все атомы хлора

представлены изотопом ^{35}Cl . Вероятность появления этого пика равна $N(^{35}\text{Cl})^x$, где x – это число атомов хлора в молекуле. Второй пик – пик, где 1 атом хлора-37 и $(x - 1)$ атом хлора-35. Вероятность появления такого пика $x N(^{37}\text{Cl}) \cdot N(^{35}\text{Cl})^{x-1}$, множитель x учитывает число позиций, которые может занять один атом хлора-37.

Отношение вероятностей двух первых пиков:

$$\frac{I_2}{I_1} = \frac{x \cdot 0.7566^{x-1} \cdot (1 - 0.7566)}{0.7566^x} = \frac{x \cdot (1 - 0.7566)}{0.7566} \approx 0.3217x$$

В случае вещества **X** отношение интенсивностей второго и первого пиков примерно равно 37/19, что соответствует $x \approx 6$.

В случае вещества **Y** отношение интенсивностей второго и первого пиков примерно равно 28/11, что соответствует $x \approx 8$.

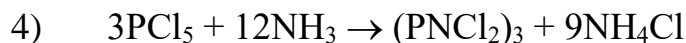
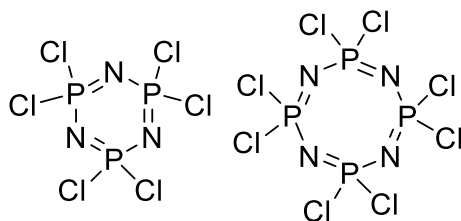
5. Вещества **X** и **Y** – циклические трехэлементные вещества одинакового качественного состава. Исходя из информации в условии задачи про циклические олигомеры, можно предположить, что мономер веществ **X** и **Y** содержит в своем составе два атома хлора, тогда в структуре этих соединений содержится три и четыре мономерных звена соответственно. Молекулярные массы **X** и **Y**, содержащие только изотоп хлора-35, составляют 345 и 460 г/моль соответственно. Разделив эти числа на число мономерных звеньев, получим молекулярную массу мономера – 115 г/моль. Вычитая из молекулярной массы мономерного звена два атома изотопа хлора-35 и один атом фосфора, получим 14 г/моль – азот.

Альтернативное рассуждение. Разница молекулярных масс первых пиков ионов **X**⁺ и **Y**⁺ равна $460 - 345 = 115$ г/моль, вычитая два атома хлора-35 остается 45 г/моль. С учетом того, что соединения содержат фосфор, вычитая атомную массу фосфора приходим к азоту.

Таким образом, вещества **X** и **Y** – это трихлорфосфазен и тетрахлорфосфазен соответственно.

A	B	X	Y
PCl_3	PCl_5	$(\text{PNCl}_2)_3$	$(\text{PNCl}_2)_4$

Структуры **X** и **Y**:



Система оценивания:

1	Соотношение интенсивностей пиков в спектре Cl^+ – 1 балл Верное указание m/z для трех пиков Cl_2^{2+} – 1 балл Расчет мольных долей для каждого из трех пиков – по 1 баллу <i>При схематичном изображении (три убывающих по интенсивности пика) – суммарно 1 балл за масс-спектр</i> <i>Если приведены относительные интенсивности, нормированные на какую-то величину, то ставится полный балл</i> <i>Без обоснования – 0 баллов</i>	5 баллов
2	Определение А и В – по 1 баллу	2 балла
3	Уравнения <i>реакций 1-5</i> – по 1 баллу	5 баллов
3	Расчет количества атомов хлора в Х и У – по 1 баллу	2 балла
4	Определение числа мономерных звеньев в Х и У – по 1 баллу Определение Х и У – по 1 баллу Структуры Х и У – по 1 балла	6 баллов
ИТОГО: 20 баллов		

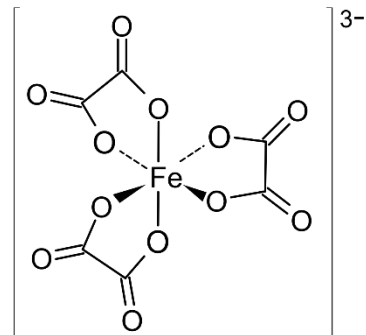
Решение задачи 9-4 (автор: Яшкин С.Н.)

1-2. Данные о потере массы при нагревании вещества **А** до температуры 125°C позволяет предположить, что **А** – кристаллогидрат, а **Г** – вода (H_2O). Число молей воды, выделившейся из 1 г **А** равно $0.1296/18=0.0072$ моль. Записав состав **А** как **В**· $n\text{H}_2\text{O}$, молекулярная масса **А** равна $1 \cdot n/0.0072=142.667 \cdot n$. При $n=3$ получаем, что $M(\text{А})=428$ г/моль. Мольная доля атомов кислорода в **А** равна 0.34884 или $15/43$, а в **Б** – 0.35 или $14/40$. Отсюда следует, что **А** при превращении в **Б** теряет одну молекулу воды, т.е состав **Б** – **В**· $2\text{H}_2\text{O}$, а состав **А** – **В**· $3\text{H}_2\text{O}$. Очевидно, что $M(\text{Б})=410$ г/моль, а $M(\text{В})=374$ г/моль.

Газ **Е** – газ с основными свойствами. Одним из таких газов может быть аммиак (NH_3). Нетрудно рассчитать (приняв, что в 1 г **А** содержится около 0.1262 г

воды), что в состав **A** входит $m = 3$ моль NH_3 , причём очевидно, что в виде катиона аммония. $\nu(\text{NH}_3) = (1 - 0.1262 - 0.7547) / 17 = 0.00701$ моль, $m = 428 \cdot 0.00701 = 3$. Из условия задачи следует, что при растворении в воде **A** диссоциирует на четыре иона – три иона NH_4^+ и анион, который окисляется перманганатом калия в кислой среде.

В 50 мл водного раствора **A**, пошедшего на титрование подкисленным перманганатом калия, содержится 0.0025 моль **A** ($21.4 \cdot 50 / (428 \cdot 1000) = 0.0025$ моль). Число электронов, полученных MnO_4^- -ионами в результате реакции титрования равно 0.015 моль. Отсюда молекулярная масса продукта окисления **З** равна: $M(\text{З}) = 0.66 / 0.015 = 44$ г/моль. Значит **З** – углекислый газ (CO_2). CO_2 образуется в результате окисления оксалат-ионов ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$) ($\nu(\text{C}_2\text{O}_4^{2-}) = 0.015 / 2 = 0.0075$ моль), следовательно в состав **A** входит 3 моль ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($0.0075 / 0.0025 = 3$). Таким образом, 1 моль **A** содержит в своём составе 3 моль NH_4^+ , 3 моль $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ и 3 моль H_2O : $3 \cdot 18 + 3 \cdot 88 + 3 \cdot 18 = 372$ г/моль. Остаток $428 - 372 = 56$ г/моль соответствует атомной массе железа. Следовательно, искомый состав **A**: $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ – триоксалатоферрат(III) аммония.



Вещество **Д** – $\text{H}_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (doi: [10.1016/0165-2370\(94\)00825-L](https://doi.org/10.1016/0165-2370(94)00825-L)), что подтверждается величиной $M(\text{Д}) = 0.7547 / (1/428) = 323$ г/моль. Разложение **Д** в условиях реакции **3** приводит к образованию оксалата железа(II) (FeC_2O_4) (**Ж**) и смеси газов – H_2O (**Г**), CO_2 (**З**) и CO (**И**), что подтверждается объёмной (мольной долей) CO : $\nu(\text{CO}) / (\nu(\text{H}_2\text{O}) + \nu(\text{CO}_2) + \nu(\text{CO})) = 0.27273 = 3/11$, т.е. $\nu(\text{CO}) = 3$ моль, $\nu(\text{H}_2\text{O}) = 3$ моль и $\nu(\text{CO}_2) = 5$ моль.

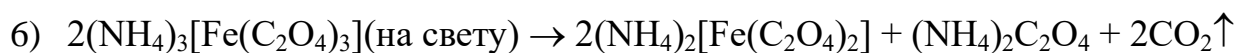
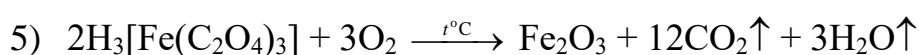
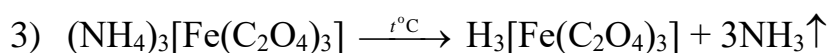
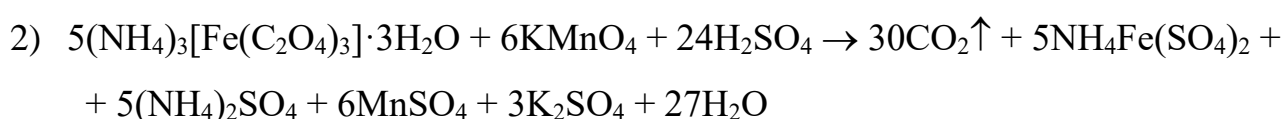
Разложение **Д** в условиях реакции **4** приводит к образованию бинарного вещества **К** – оксида железа(III) (Fe_2O_3), при этом отношение масс газообразных CO_2 и H_2O равно $12 \cdot 44 : 3 \cdot 18 = 9.778 : 1$.

При разложении $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ на свету происходит внутримолекулярная окислительно-восстановительная реакция с выделением CO_2 и образованием железа(II) (doi: [10.1063/1.4918803](https://doi.org/10.1063/1.4918803)). «Проявителем» **Х** будет красная кровяная соль **Х** = $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Составы зашифрованных веществ А-П приведены в таблице:

А	Г	Е	З
$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	H_2O	NH_3	CO_2
Б	Д	Ж	И
$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	FeC_2O_4	CO
В	<i>реагент X</i>		К
$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$		Fe_2O_3

3. Уравнения реакций, указанных в условии задачи, приведены ниже:



Система оценивания:

1.	Состав А – 1 балл Название – 1 балл Пространственное строение – 1 балл	3 балла
2.	Вещества Б – К по 1 баллу	10 баллов
3.	Уравнения реакций 1 – 4, 9 по 1 баллу	5 баллов
4.	Реагент X – 1 балл Уравнение реакции – 1 балл	2 балла
	ИТОГО: 20 баллов	

Решение задачи 9-5 (автор: Болматенков Д.Н.)

1. Из рисунка видно, что ячейка X_1 содержит 1 атом одного вида и 1 атом другого вида, а ячейка X_2 – 4 атома одного вида и 4 атома другого вида, что в каждом случае соответствует простейшей формуле АВ.

Вычислим молярную массу X, исходя из плотности и параметра ячейки X_2 :

$$M = \frac{N_a \cdot \rho \cdot a^3}{z} = \frac{6.022 \cdot 10^{23} \cdot 3.16 \cdot (7.074 \cdot 10^{-8})^3}{4} = 168.4 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$$

Наиболее вероятно, что в качестве аниона в **X** выступает галогенид или халькогенид. Перебирая возможные варианты, находим хорошее соответствие молярной массе хлорида цезия. **X** – CsCl.

Плотность **X**₁ вычислим, используя молярную массу и параметр ячейки:

$$\rho = \frac{M_z}{N_a \cdot a^3} = \frac{168.4 \cdot 1}{6.022 \cdot 10^{23} \cdot (4.224 \cdot 10^{-8})^3} = 3.71 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$$

2. Для **X**₂ кратчайшее расстояние между ионами равно половине параметра решётки, как следует из рисунка: $r_2 = a_2/2 = 7.074/2 = 3.537 \text{ \AA}$.

Для **X**₁ диагональ куба *D* равна удвоенному межионному расстоянию. С другой стороны, эта диагональ может быть связана с параметром решётки через теорему Пифагора:

$$D^2 = (2r)^2 = a^2 + a^2 + a^2 = 3a^2$$

$$r = \frac{\sqrt{3}}{2} a = \frac{\sqrt{3}}{2} \cdot 4.224 = 3.658 \text{ \AA}$$

3. Проведём расчёт по уравнению (1), учитывая согласование размерностей между различными величинами:

$$E_1 = \frac{6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.763 \cdot |-1.602 \cdot 10^{-19} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}|}{4 \cdot 3.14 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} \cdot 3.658 \cdot 10^{-10}} = 669800 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 669.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

$$E_2 = \frac{6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.748 \cdot |-1.602 \cdot 10^{-19} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}|}{4 \cdot 3.14 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} \cdot 3.537 \cdot 10^{-10}} = 686800 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} = 686.8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

ΔH° для перехода $\text{CsCl}_{(\text{кр. 1})} \rightarrow \text{CsCl}_{(\text{кр. 2})}$ может быть рассчитана как разность E_1 и E_2 :

$$\Delta H^\circ = 669.8 - 686.8 = -17.0 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

4. Линейную зависимость энтропии от мольного объёма можно выразить уравнением

$$S^\circ = kV_m + c.$$

Для расчёта параметров этого уравнения можно взять любые две пары точек из таблицы (плохим выбором является только комбинация NaBr и LiI ввиду близости их характеристик) и решить систему уравнений. Расчёт по всем точкам даёт уравнение:

$$S^\circ = 2.256V_m + 15.3.$$

Мольные объёмы двух модификаций рассчитаем, как отношение молярной массы к плотности:

$$\text{для CsCl}_{(\text{кр. 1})} V_m = 168.4/3.71 = 45.4 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\text{для CsCl}_{(\text{кр. 2})} V_m = 168.4/3.16 = 53.3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

Тогда

$$S^\circ(\text{CsCl}_{(\text{кр. 1})}) = 2.256 \cdot 45.4 + 15.3 = 117.7 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1},$$

$$S^\circ(\text{CsCl}_{(\text{кр. 2})}) = 2.256 \cdot 53.3 + 15.3 = 135.5 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

$$\Delta S^\circ = S^\circ(\text{CsCl}_{(\text{кр. 2})}) - S^\circ(\text{CsCl}_{(\text{кр. 1})}) = 135.5 - 117.7 = 17.8 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}.$$

5. Условием равновесия между X_1 и X_2 является $\Delta G^\circ = 0$ для этого перехода, то есть $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0$, откуда $\Delta H^\circ = T\Delta S^\circ$, или $T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ$. Поскольку $\Delta H^\circ < 0$, а $\Delta S^\circ > 0$, температуры, соответствующей этому условию, не существует.

6. Для экспериментально определённых параметров температура равновесия равна

$$T = \Delta H^\circ / \Delta S^\circ = 2400 / 3.23 = 743 \text{ К}.$$

7. Вычитая выражения для энергий Гиббса двух фаз, получим:

$$\Delta G(P, T) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ + \Delta V_m(P - P^\circ)$$

При равновесии эта величина равна нулю, откуда

$$T = \frac{\Delta H^\circ + \Delta V_m(P - P^\circ)}{\Delta S^\circ}$$

Рассчитаем температуру перехода при давлении 30 бар, учитывая размерности:

$$T = \frac{2400 + (53.3 - 45.4) \cdot 10^{-6} (3 \cdot 10^6 - 10^5)}{3.23} = 750 \text{ К}$$

Система оценивания:

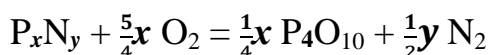
1	Простейшая формула X – 1 балл Формула X – 2 балла Плотность X_1 – 2 балла	5 баллов
2	Расчёт r для X_1 и X_2 по 1 баллу	2 балла
3	Расчёт E для X_1 и X_2 по 1 баллу Расчёт ΔH° – 1 балл	3 балла
4	Расчёт коэффициентов уравнения $S^\circ = kV_m + c$ – 1 балл Расчёт мольных объёмов для X_1 и X_2 по 0.5 балла Расчёт энтропий для X_1 и X_2 по 0.5 балла Расчёт ΔS° – 1 балл	4 балла
5	Верный ответ с объяснением	1 балл
6	Равновесная температура	1 балл
7	Верное выражение – 2 балла Верный расчёт – 2 балла	4 балла
	Итого 20 баллов	

Десятый класс

Решение задачи 10-1 (авторы: Толстенко И.В., Долженко В.Д.)

1. Обращает на себя внимание применение простого вещества Э в пиротехнических смесях, его сосед образует с литием соединение состава Li_3A . А и Э образуют бинарное вещество АЗ со структурой пирита состава $A_2Э$ или $AЭ_2$.
Рассчитаем $M(AЗ) = \frac{6.13 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot (3.996)^3 \cdot (10^{-8})^3}{4} = 59.05$ г/моль. Перебором получаем, что АЗ – пернитрид фосфора (PN_2), существующий только при высоких давлениях около 139 ГПа.

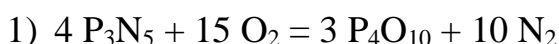
При полном сгорании нитрида фосфора образуются P_4O_{10} и N_2 , поэтому можно записать уравнение реакции сгорания А4 в виде:



$$v(O_2) = 515.5/22.4 = 23.01 \text{ ммоль}$$

тогда $v(P_xN_y) = 23.01 / (\frac{5}{4}x) = 18.41/x$ ммоль, $M(P_xN_y) = 1/v(P_xN_y) = \frac{1 \cdot 1000}{18.41}x = 54.32x$

$M(N_y) = (54.32 - 30.974)x$, перебором получаем $x = 3, y = 5$. Тогда А4 – P_3N_5 .



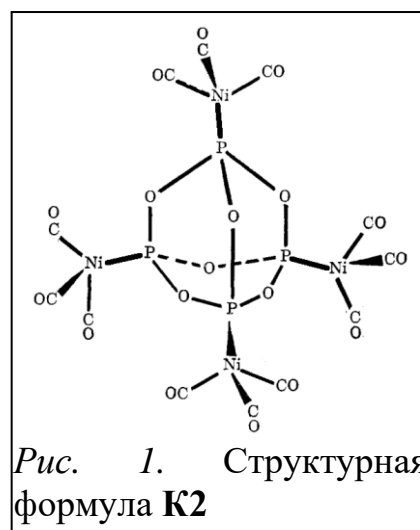
Молярная масса газа Л1 $7 \cdot 4 = 28$ г/моль указывает на угарный газ (СО).

Выведем и рассчитаем формулу комплекса К1: $M(K1), \text{ г/моль} = \frac{28.01n}{0.6562} = 28.01n$:

<i>n</i>	1	2	3	4	5	6
<i>M(M)</i>	14.7	29.4	44.0	58.7	73.4	88.1
М	-	-	-	<i>Ni</i>		

Откуда К1 – $Ni(CO)_4$.

При образовании К2 СО замещается на В1, при этом массовая доля никеля уменьшается до 29.69 %. Если предположить замещение только одной молекулы СО (карбонил никеля в избытке), то молярная масса, приходящаяся на 1 атом никеля составляет ~55 г/моль, что соответствует $PO_{1.5}$. Однако оксид фосфора(III) имеет молекулярное строение и состав P_4O_6 . Тогда соединение К2 имеет состав $[P_4O_6\{Ni(CO)_3\}_4]$. В молекуле P_4O_6 каждый атом

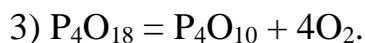


фосфора имеет неподелённую электронную пару, что позволяет ему образовывать связи по донорно-акцепторному механизму (рис.1).

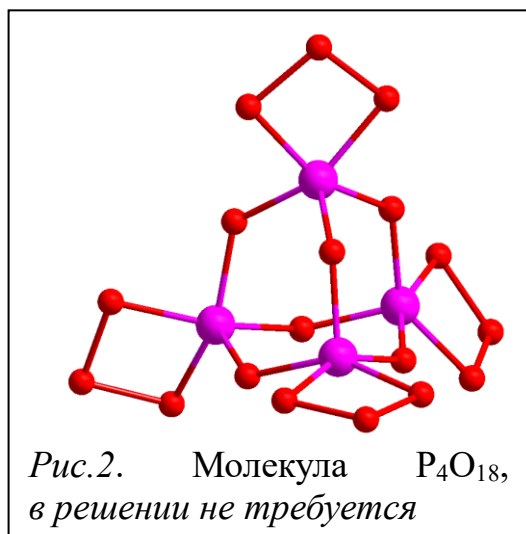
В1 – оксид фосфора(III), тогда **В2** – P_4O_{10} :



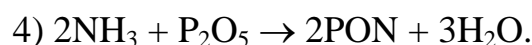
а **В3** – неустойчивый озонид фосфора P_4O_{18} , выделяющий при разложении синглетный кислород:



Его строение аналогично P_4O_6 , но с каждым атомом фосфора связаны озонид-ионы (рис. 2, doi: [10.1002/anie.200351135](https://doi.org/10.1002/anie.200351135)).



Синтез вещества **X** осуществлен по реакции между P_4O_{10} (**В2**) и простейшим гидридом **A** – NH_3 (**A1**). Рациональная комбинация трех атомов, содержащая 30 электронов – это PON (**X**). Тогда уравнение реакции:



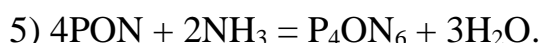
Для соединения **Y** установим молярную массу через расчет параметра элементарной ячейки (рисунок 2). В ней выделим три вида шаров (желтые, черные и серые):

Расположение атомов	Желтые (Ж)	Черные (Ч)	Серые (С)
На гранях	$8 \times 1/2 = 4$	-	$4 \times 1/2 = 2$
На вершинах	-	$8 \times 1/8 = 1$	
Внутри ячейки	4	1	10
ИТОГО	8	2	12

Число формульных единиц равно двум, тогда формула соединения **Y** = **Ж₄ЧС₆**, а молярная масса **Y** составит $\frac{2.626 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 283.3 \cdot (10^{-8})^3}{2} = 224$ г/моль.

Перебором комбинаций атомов элементов (обратим внимание, что атом фосфора, вероятнее всего, – это жёлтый шар, т.к. находится в тетраэдрическом окружении), входящих в состав соединения, можно прийти к однозначной формуле **P₄ON₆**.

Реакция получения для **Y**:



Формула **Z**, исходя из описания, – $\text{Ba}_3\text{P}_1\text{N}_x\text{O}_y$. Двух оставшихся видов атомов (N и P) в **Z** всего четыре: $x + y = 4$. Возможные комбинации атомов (N+P) 1+3, 2+2 и 3+1. Типичные степени окисления для элементов в соединении **Z** – Ba^{+2} , $\text{P}^{+5/+3}$, N^{-3} , O^{-2} . Проверим электронейтральность соединения:

$$3 \times (+2) + 1 \times (+5) + x \times (-3) + y \times (-2) = 0. \text{ Откуда } 3x + 2y = 11$$

$$3 \times (+2) + 1 \times (+3) + x \times (-3) + y \times (-2) = 0. \text{ Откуда } 3x + 2y = 9$$

Возможные комбинации атомов N+P		Формула
1+3	9 P^{+3}	Ba_3PNO_3
2+2	10 \neq 11	нет формулы
3+1	11 P^{+5}	$\text{Ba}_3\text{PN}_3\text{O}$

Согласно условию, фосфор входит в состав планарного аниона **A2**.

Рассмотрим возможные варианты:

$[\text{PO}_3]^{3-}$	имеет неплоское строение согласно методу Гиллеспи из-за наличия неподелённой электронной пары
$[\text{PN}_3]^{4-}$	соответствует - имеет тригонально-планарную форму

Итого:

X	Y	Z	A1	A2	A3	A4
PON	$\text{P}_4\text{N}_6\text{O}$	$\text{Ba}_3[\text{PN}_3]\text{O}$	NH_3	$[\text{PN}_3]^{4-}$	PN_2	P_3N_5
B1	B2	B3	L1	K1	K2	
P_4O_6	P_4O_{10}	P_4O_{18}	CO	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$(\text{P}_4\text{O}_6)(\text{Ni}(\text{CO})_3)_4$	

2. Уравнения реакций 1-5:

- $4\text{P}_3\text{N}_5 + 15\text{O}_2 \rightarrow 3\text{P}_4\text{O}_{10} + 10\text{N}_2$
- $\text{P}_4\text{O}_6 + 2\text{O}_2 = \text{P}_4\text{O}_{10}$
- $\text{P}_4\text{O}_{18} \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10} + 4\text{O}_2$
- $2\text{NH}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{PON} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{PON} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{P}_4\text{ON}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$

Система оценивания

1.	Элементы Э и А по 1 баллу Вещества А1–А4, В1–В3, X–Z, К1, К2 по 1 баллу Вещество Z без обоснования выбора P(V) – 0.5 балла Структурная формула К2 – 1 балл	15 баллов
2.	Уравнения реакций 1–5 по 1 баллу	5 баллов
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 10-2 (автор: Костромитин В.С.)

Белый творожистый осадок – AgCl . Можно использовать стехиометрическую связь между его количеством и соединением **C**, чтобы вычислить молярную массу последнего. Если предполагать, что в формульной единице **C** содержится 1 атом хлора, **X** не содержит хлор, и весь хлор переходит в осадок, будут справедливы следующие отношения:

$$\nu(\text{C}) = \nu(\text{AgCl}) = \frac{1.85}{143.5} = 0.0129 \text{ моль}$$

$$M(\text{C}) = \frac{1}{0.0129} = 77.5 \text{ г/моль}$$

Также известно, что, кроме хлора, в соединении **C** содержится только элемент **Y**, тогда его формулу можно представить, как Y_nCl . При $n = 3$ атомная масса **Y** оказывается 14, значит, $\text{Y} = \text{N}$, **C** = хлоразид ClN_3 .

Бинарная кислота **X**, содержащая минимум два атома азота в формуле – азидоводородная HN_3 .

Соединение **A** можно найти, если предположить, что **B** – это азид натрия. Тогда **A** должно содержать азот (почти все способы синтеза азидной группы включают в себя конденсацию двух азотсодержащих фрагментов) и кислород, который свяжет водород в воду. Чтобы в реакции не получалось лишних продуктов, лучше всего подходит N_2O . Сочетание азид-иона с электрофильным хлором из гипохлорита приводит к образованию хлоразид ClN_3 , который в реакции с азидоводородом дает пропорционирование азота и хлороводород. Взаимодействие со щелочью аналогично элементарному хлору. При реакции азид натрия с бромом образуется бромазид BrN_3 , который, являясь окислителем, высвобождает элементарный иод из иодида калия (**F** – единственное небинарное и не содержащее азот вещество на схеме). Иод реагирует с азидом серебра **D** с образованием иодазида. Иодазид можно воспринимать как псевдогалоген, исходя из чего написать реакцию с арсенитом натрия и щелочью. Аналогично арсенит натрия в щелочной среде реагирует с иодом, что используется в окислительно-восстановительном титровании. В кислой среде реакция может идти в обратном направлении, поскольку потенциал пары $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$ pH-зависимый.

X	A	B	C	D	E	F	G
HN ₃	N ₂ O	NaN ₃	ClN ₃	AgN ₃	BrN ₃	I ₂	IN ₃

Уравнения реакций:

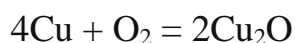
- 1) $2\text{NaNH}_2 + \text{N}_2\text{O} = \text{NaN}_3 + \text{NaOH} + \text{NH}_3$
- 2) $\text{NaN}_3 + \text{NaClO} + 2\text{AcOH} = \text{ClN}_3 + 2\text{AcONa} + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{ClN}_3 + \text{HN}_3 = 3\text{N}_2 + \text{HCl}$
- 4) $\text{ClN}_3 + 2\text{NaOH} = \text{NaClO} + \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 5) $\text{NaN}_3 + \text{AgNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{AgN}_3\downarrow$ или $\text{N}_3^- + \text{Ag}^+ = \text{AgN}_3\downarrow$
- 6) $\text{NaN}_3 + \text{Br}_2 = \text{BrN}_3 + \text{NaBr}$
- 7) $2\text{BrN}_3 + 2\text{KI} = \text{I}_2 + 2\text{KBr} + 3\text{N}_2$ или $\text{BrN}_3 + 2\text{KI} = \text{I}_2 + \text{KBr} + \text{KN}_3$
- 8) $\text{AgN}_3 + \text{I}_2 = \text{IN}_3 + \text{AgI}$
- 9) $\text{IN}_3 + \text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaH}_2\text{AsO}_4 + \text{NaI} + \text{NaN}_3$
или $\text{IN}_3 + \text{Na}_3\text{AsO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{NaI} + \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 10) $3\text{IN}_3 + 6\text{KOH} = 2\text{KI} + \text{KIO}_3 + 3\text{KN}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

Система оценивания:

1	Вещества A – G и X по 1 баллу	8 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 10 по 1 баллу	10 баллов
3	Ответы на вопросы по 1 баллу	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

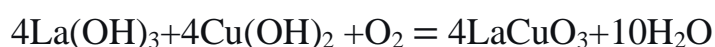
Решение задачи 10-3 (автор: Феоктистова А.В.)

1. Для определения металла **A** обратимся к описанию его соединений. Вещество **III** представляет собой оранжево-красный порошок, образующийся при окислении **A** в условиях пониженного давления кислорода. Кроме того, **III** является продуктом качественной реакции на альдегидную группу в органической химии. Известно, что классической качественной реакцией на альдегиды служит реактив Фелинга – щелочной раствор комплексной соли меди(II), который при нагревании с альдегидом восстанавливается до кирпично-красного осадка оксида меди(I). Следовательно, **III** – **Cu₂O**, а металл **A** – **Cu**.



Это подтверждается и тем, что медь образует два устойчивых оксида: оранжево-красный Cu_2O и чёрный CuO , причём чёрный оксид **D** указан в условии как оксид металла **A**. Таким образом, **D** – CuO .

Вещество **I** получается при нагревании гидроксидов лантана и металла **A** в токе кислорода. Продукт изоструктурен минералу, названному в честь Василия Алексеевича Перовского, – перовскиту CaTiO_3 . Следовательно, **I** – сложный оксид состава ABO_3 (что подтверждается видом элементарной ячейки), где A – La , B – Cu . В перовскитах медь может находиться в степени окисления +3, что достигается в атмосфере кислорода. Таким образом, **I** – LaCuO_3 . Реакция его образования:



II образуется при разгерметизации работающей лампы накаливания. Спираль лампы изготовлена из вольфрама (W). При попадании воздуха вольфрам окисляется до WO_3 – рыхлого налёта светло-жёлтого цвета. В промышленности WO_3 восстанавливают водородом для получения чистого вольфрама, а также соотношение катиона и аниона согласуется с приведенной кристаллической структурой (структурный тип ReO_3). Тогда, **II** – WO_3 , **C** – W .

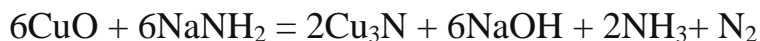


E обладает слабыми кислотными свойствами и пахнет горьким миндалём. Это синильная кислота (**E** – HCN). **B** – оксид со структурой антифлюорита по условию задачи. Такую структуру (тип Li_2O) имеют оксиды щелочных металлов, например Na_2O , где анионы O^{2-} образуют каркас, а катионы Na^+ занимают все тетраэдрические пустоты. Этот оксид участвует в реакции **2** с NaCl (если был взят оксид другого металла, то в продукте были бы атомы четырёх сортов, что не соответствует структуре анти-перовскита).

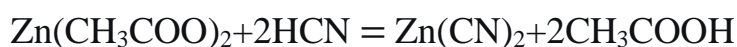
Анти-структура $\bar{\text{I}}$ получается по реакции NaCl с Na_2O , с образованием единственного продукта – Na_3ClO , кристаллизующегося в структуре анти-перовскита (катионы Na^+ на местах анионов, анионы Cl^- и O^{2-} – на местах катионов).



II образуется при взаимодействии CuO и NaNH₂, при этом получается структура анти-ReO₃, что соответствует нитриду меди(I) – Cu₃N. В ходе реакции образуется основание – NaOH, а также газовая смесь с резким запахом со средней молярной массой больше 20 г/моль:



При взаимодействии ацетата цинка с HCN образуется III – Zn(CN)₂, принимая условие, что цианид-анион в структуре будет эквивалентен одному атому, можно предположить, исходя из соотношения катиона и аниона, что данное соединение будет изоструктурно анти-куприту.

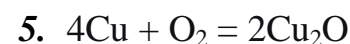
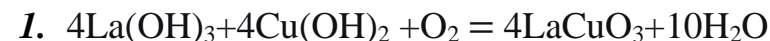


Итоговый ответ:

I	II	III	I	II	III
LaCuO ₃	WO ₃	Cu ₂ O	Na ₃ ClO	Cu ₃ N	Zn(CN) ₂

A	B	C	D	E
Cu	Na ₂ O	W	CuO	HCN

2. Уравнения реакций:



3. Структура NaCl характеризуется двумя взаимопроникающими гранецентрированными кубическими подрешётками катионов и анионов, которые кристаллографически эквивалентны. Если поменять ролями катионы и анионы, решётка остаётся той же самой – новый структурный тип не возникает, поскольку ионы имеют одинаковые координационные числа и одинаковые координационные полиэдры (1 балл). Таким образом, отдельный тип «анти-NaCl» не существует (0.5 балла); любые соединения с таким расположением ионов будут просто относиться к структурному типу NaCl.

Структура NiAs (арсенид никеля) гексагональная, нецентросимметричная. В ней атомы As (анионы) образуют гексагональную плотнейшую упаковку, а атомы Ni (катионы) занимают все октаэдрические пустоты. **Координационные числа ионов совпадают, однако координационные полиэдры – нет (никель в октаэдрическом окружении, а мышьяк – в тригонально-призматическом), поэтому позиции не являются полностью эквивалентными (1 балл).**

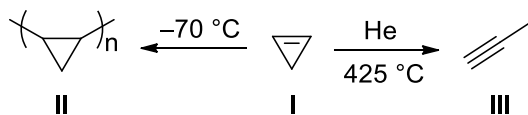
Если поменять ролями, то катионы (например, более крупные металлы) могут образовать гексагональную упаковку, а анионы (мелкие) – внедриться в октаэдрические пустоты. Такая структура действительно реализуется, например, в интерметаллидах типа AuSn, MnAs (при определённых условиях), и называется анти-NiAs. Следовательно, анти-NiAs существует (0.5 балла) теоретически и практически.

Система оценивания:

1.	Соединения А-Е, I-III и \bar{I} – \bar{III} по 1 баллу <i>Ответ без какого-либо обоснования оценивается в 0 баллов</i>	11 баллов
2.	Уравнения химических реакций 1-6 по 1 баллу <i>Без коэффициентов – 0.5 балла</i>	6 баллов
3.	Верный ответ для NaCl и NiAs по 0.5 балла Обоснование ответа по 1 баллу	3 балла
ИТОГО		20 баллов

Решение задачи 10-4 (автор: Бахтин С.Г.)

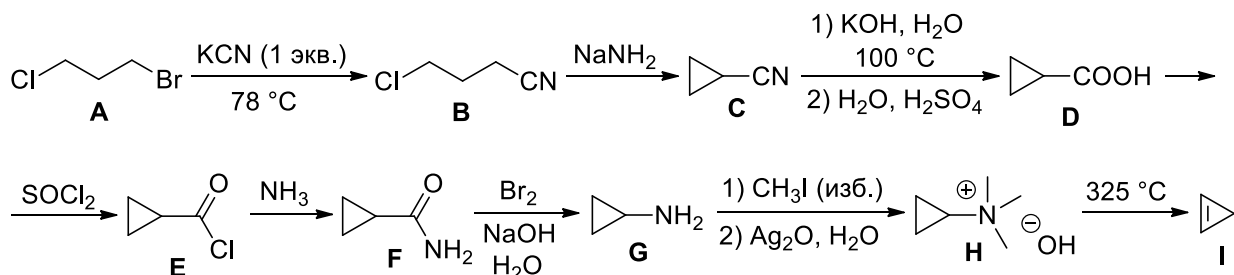
1. Обозначим **I** как C_xH_y ; $M(I) = 12x + y = 40$; $x = 3$, $y = 4$. **I** – это C_3H_4 . Согласно ЯМР 1H **I** содержит две группы протонов по 2H; если это $2CH_2$, то остается еще один атом углерода. Однако $2CH_2$ и C можно собрать вместе только в пропadiен (аллен) $CH_2=C=CH_2$, что не подходит, поскольку все 4 атома H в нем идентичны. Тогда протоны нужно разбить на группы $2CH$ и CH_2 . Эти фрагменты соединяются в циклопропен. Поскольку **II** и **III** имеют идентичный с **I** качественный и количественный состав, причем у **II** все атомы C в sp^2 гибридизации исчезли, то **II** – продукт полимеризации **I**, а **III** – изомер **I** – пропин (в спектре ЯМР 1H два сигнала с соотношением интенсивностей 3:1).



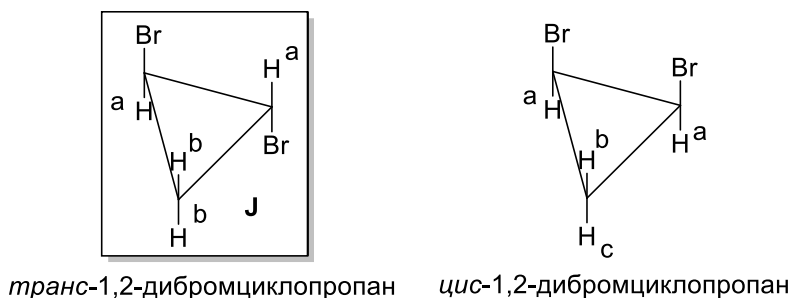
2. При кипячении с водным раствором KOH можно ожидать замещения атомов галогена в **A** на гидроксильные группы, либо элиминирования с образованием C=C связей. В любом случае, атомы галогена перейдут в раствор в виде галогенид-ионов, а затем выпадут в осадок в виде галогенида серебра. Если $\nu(\text{осадка}) = \nu(\mathbf{A})$, что возможно в случае моногалогенида, то $M(\text{осадка}) = 6.62/0.02 = 331$ г/моль. Такого галогенида серебра нет. Если **A** содержит 2 атома галогена, то $\nu(\text{осадка}) = 2 \nu(\mathbf{A}) = 0.04$ моль; $M(\text{осадка}) = 6.62/0.04 = 165.5$ г/моль. Галогенида серебра с такой молярной массой тоже нет, однако можно предположить смесь двух разных галогенидов в соотношении 1 : 1. Тогда

$$M_{\text{ср}}(\text{осадка}) = 0.5(M(\text{AgX}) + M(\text{AgY})) = 165.5 \text{ г/моль};$$

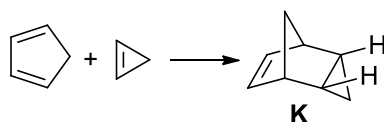
откуда $M(\text{AgX}) + M(\text{AgY}) = 331$ г/моль; $M(\mathbf{X} + \mathbf{Y}) = 331 - 107.9 \cdot 2 = 115.2$ г/моль, т.е. это Cl и Br. Вещество **A** – 1-бром-3-хлорпропан, углеродный скелет которого устанавливается путем ретросинтеза. Так, последовательность превращений $\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{H} \rightarrow \mathbf{I}$ представляет собой элиминирование по Гофману. Стадия $\mathbf{F} \rightarrow \mathbf{G}$ – перегруппировка Гофмана (превращение амида в амин с потерей амидного атома углерода). Последовательность $\mathbf{D} \rightarrow \mathbf{E} \rightarrow \mathbf{F}$ позволяет получить амид из карбоновой кислоты через промежуточное образование хлорангидрида. На стадии $\mathbf{C} \rightarrow \mathbf{D}$ происходит гидролиз нитрила в карбоновую кислоту. Тогда на первой стадии цианид нуклеофильно замещает один из галогенов (а именно атом брома, поскольку бромид-ион является несколько более хорошей уходящей группой, чем хлорид). На второй стадии амид натрия депротонирует α -положение к цианогруппе, после чего карбанион внутримолекулярно замещает атом хлора с замыканием трехчленного цикла.



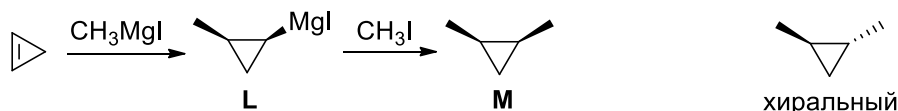
3. При взаимодействии с 1 экв. Br_2 **I** образует 1,2-дибромциклопропан. Он существует в виде двух диастереомеров, которые также можно рассматривать как *цис-транс*-изомеры относительно плоскости цикла. При этом *транс*-изомер содержит 2 типа протонов, а *цис*-изомер – 3. Значит, продукт **J** – это *транс*-1,2-дибромциклопропан.



Взаимодействие **I** с циклопентадиеном представляет собой реакцию Дильса-Альдера, приводящую к *эндо*-аддукту **K**.

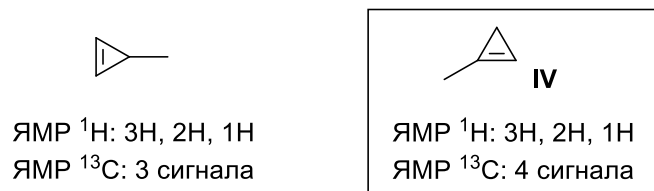


На первый взгляд может показаться, что реактив Гриньяра CH_3MgI может депротонировать **I**. Однако такая реакция представляет собой кислотно-основное взаимодействие, где вторым продуктом будет CH_4 . Это противоречит условию. Тогда взаимодействие CH_3MgI с **I** – это реакция соединения (нуклеофильное присоединение). Обычные алкены с несопряженной $\text{C}=\text{C}$ связью не способны вступать в подобное взаимодействие. При алкилировании полученного продукта **L** иодметаном будет образовываться 1,2-диметилциклопропан **M**, причем ахиральным является его *цис*-изомер, характеризующийся наличием плоскости симметрии. Это позволяет сделать вывод о стереохимии нуклеофильного присоединения RMgBr (*син*-присоединение).

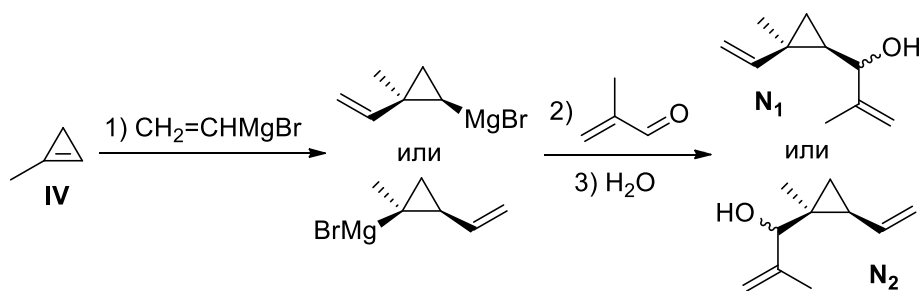


4. Если не рассматривать возможную симметрию, то, исходя из данных спектроскопии ЯМР, углеводород **IV** содержит $3 + 2 + 1 = 6$ атомов H и 4 атома C. В случае гипотетической симметрии число атомов H может быть больше (но кратно 6), а число атомов C может быть произвольным (но не менее 4). Тем не менее,

разумно вначале рассмотреть простейший вариант, что **IV** имеет брутто-формулу C_4H_6 . Тогда это метилциклопропен. Существует два его структурных изомера: 3-метилциклопропен и 1-метилциклопропен. Оба изомера подходят по данным ЯМР 1H , однако только 1-метилциклопропен подходит по данным ЯМР ^{13}C .



Присоединение винилмагнийбромида к 1-метилциклопропену гипотетически может дать два возможных региоизомера (оба из которых будут соответствовать *син*-присоединению, исходя из результатов п. 3). После дальнейшего нуклеофильного присоединения к карбонильной группе 2-метилпропеналя они должны дать продукты **N₁** и **N₂**, соответственно.

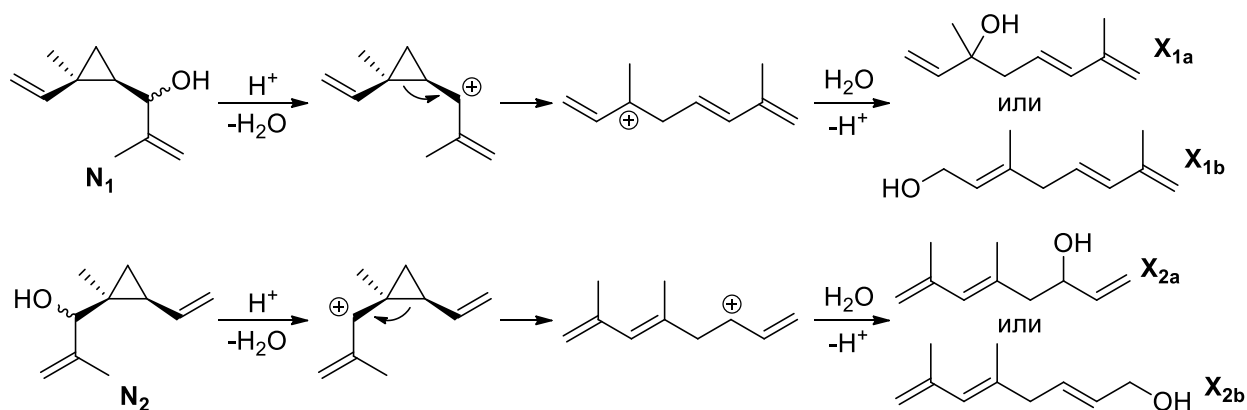


Теперь рассмотрим данные спектроскопии ЯМР ^{13}C для **X**. Если предположить, что каждый сигнал в спектре соответствует только одному атому углерода (т.е. не рассматривать возможную симметрию), то **X** содержит 10 таких атомов. При этих 10 атомах С суммарно находится 15 атомов Н, еще 1 атом Н находится в составе гидроксильной группы. Тогда получаем, что **X** имеет состав $C_{10}H_{16}O$, что совпадает с брутто-формулой **N₁/N₂**. Наличие 10 атомов углерода в **X** также подтверждается тем, что это монотерпеноид (монотерпены и монотерпеноиды содержат два изопреновых фрагмента).

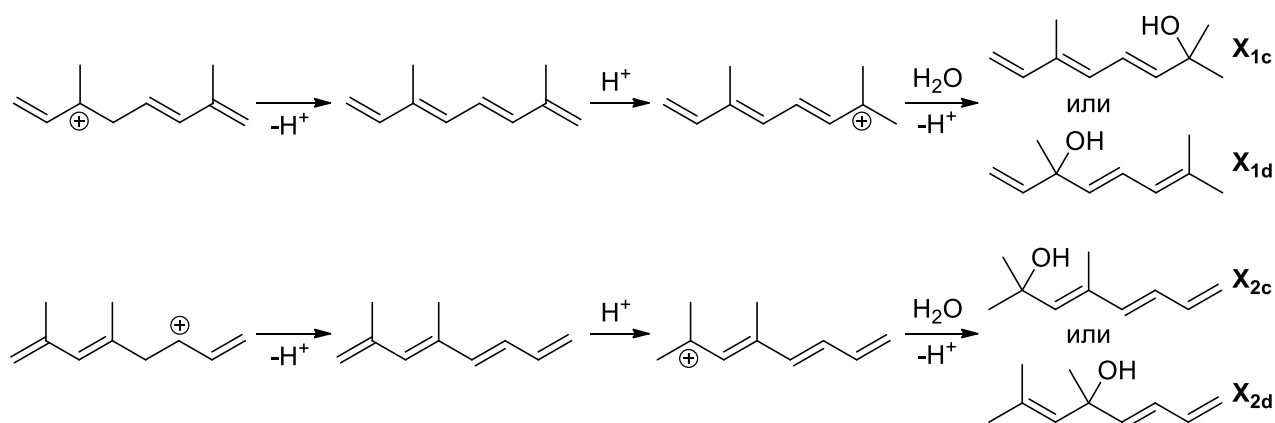
Таким образом, при действии на **N** кислоты происходит его изомеризация. Можно попробовать предложить возможные механизмы данного процесса. При этом нужно учитывать два ключевых условия, следующих из данных ЯМР ^{13}C . Во-первых, **X** должен иметь 3 связи $C=C$, а это значит, что трехчленный

цикл в ходе реакции должен раскрываться. Во-вторых, продукт реакции должен представлять собой третичный спирт.

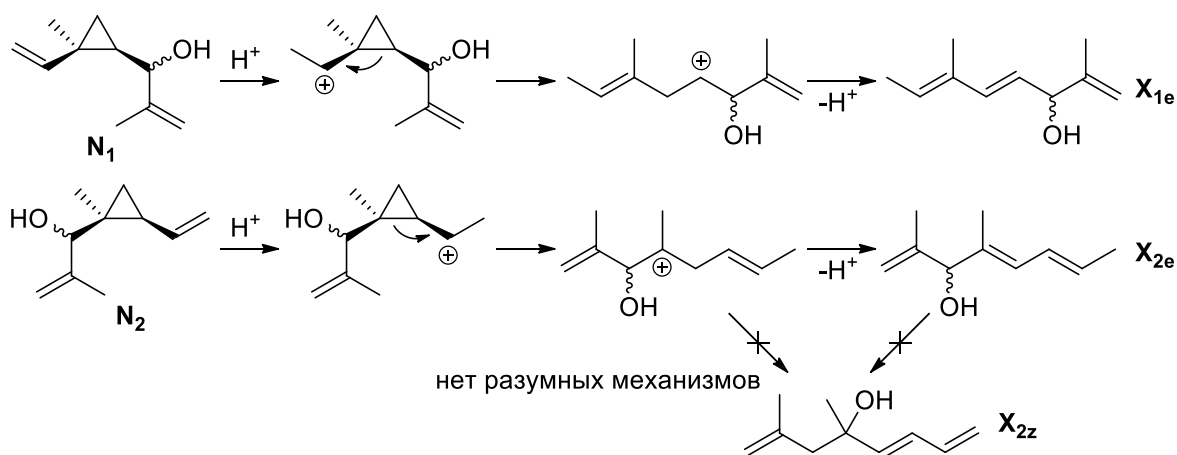
Первый вариант, с чего может начинаться реакция – протонирование атома кислорода и отщепление воды, приводящее к катиону аллильного типа. Этот катион может перегруппироваться в другой катион (тоже аллильного типа) в результате раскрытия трехчленного цикла, что будет энергетически выгодным процессом из-за снятия углового напряжения циклопропановой системы. Дальнейшее присоединение воды и отщепление протона может дать продукты **X_{1a}**, **X_{1b}**, **X_{2a}**, **X_{2b}**, соответственно. Из них только **X_{1a}** является третичным спиртом (а также полностью соответствует всем остальным данным ЯМР ¹³C).



Для аллильного карбокатиона, образующегося в результате раскрытия трехчленного цикла, можно предположить и альтернативный процесс: отщепление протона с дальнейшим протонированием образовавшегося тетраена по концевому атому углерода сопряженной системы присоединением воды и отщеплением протона. Если рассматривать в качестве потенциальных продуктов только третичные спирты, то мы получаем структуры **X_{1c}**, **X_{1d}**, **X_{2c}**, **X_{2d}**, ни одна из которых не удовлетворяет данным ЯМР ¹³C.

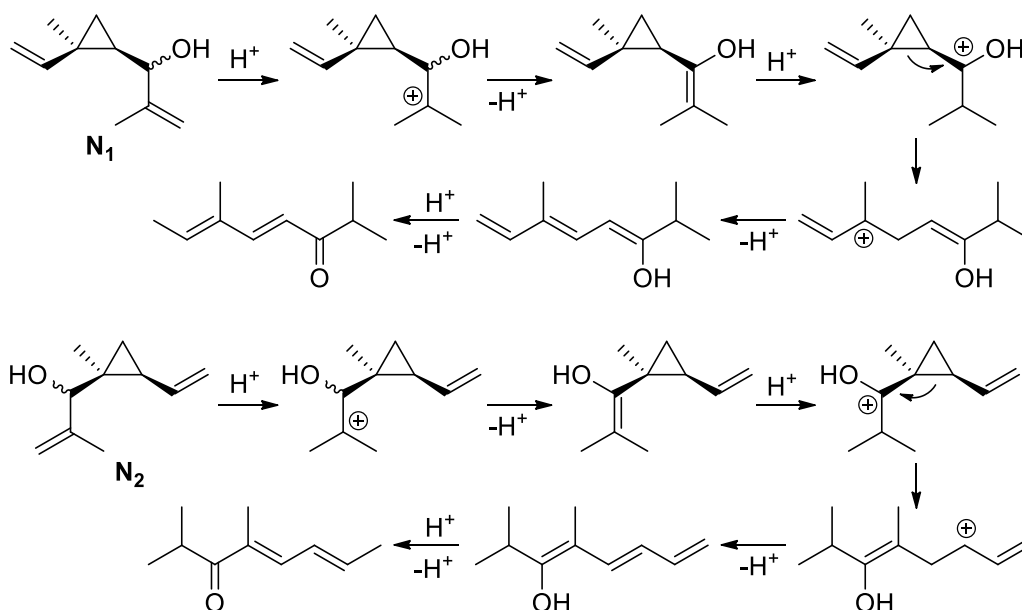


Второй вариант механизма может начинаться с протонирования винильной группы. Полученный при этом вторичный катион может перегруппироваться с раскрытием цикла во вторичный катион (для N_1) или третичный катион (для N_2). Альтернативный вариант раскрытия трехчленного цикла будет приводить к первичному карбокатиону, что явно будет менее выгодным процессом. Образовавшиеся катионы затем могут отщепить протон с образованием спиртов X_{1e} и X_{2e} , ни один из которых не является третичным. Также эти катионы могут депротонироваться в енолы, которые затем таутомеризуются в кетоны, что тоже не подходит под условие. В принципе, можно предположить и какие-то последующие пути превращения спиртов X_{1e} и X_{2e} , однако они не приведут к каким-то альтернативным структурам, удовлетворяющим данным ЯМР. Можно заметить, что при таком углеродном скелете, как в соединениях X_{1a} – X_{1e} , существует только один третичный спирт $C_{10}H_{16}O$, подходящий по данным ЯМР (это X_{1a}). При углеродном скелете X_{2a} – X_{2e} тоже есть один третичный спирт, согласующийся с данными ЯМР (обозначим его как X_{2z}), однако нет разумных механизмов, по которым он мог бы получиться.



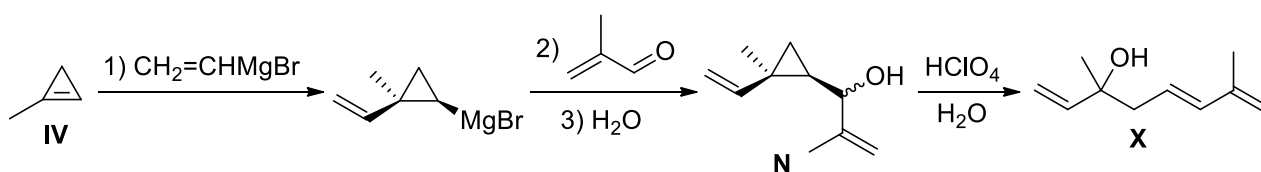
Наконец, третий вариант механизма может начинаться с протонирования связи $C=C$ изопропенильной группы. Полученный вторичный катион далее может депротонироваться в енол, который затем может присоединить протон с образованием катиона, соответствующего протонированному кетону. Если не рассматривать вариант стабилизации этого катиона путем превращения в соответствующий кетон (который все равно не подходит по данным ЯМР), то он может подвергаться перегруппировке с раскрытием трехчленного цикла,

аналогичной предыдущим механизмам. Однако в результате такого процесса все равно должны получаться кетоны, как показано на схеме ниже.

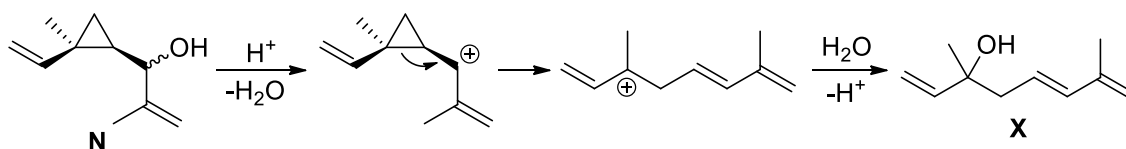


Также можно заметить, что все варианты раскрытия трехчленного цикла в структуре N₂ приводили нас к углеродному скелету, не соответствующему сочленению двух изопреновых фрагментов, которое наблюдается для большинства монотерпеноидов (хотя и не для всех). Кроме того, вариант присоединения винилмагнийбромида к IV, приводящий затем к продукту N₂, менее выгоден, так как в этом случае отрицательный заряд окажется на более замещенном атоме углерода.

Итого, правильная схема превращений IV в X и механизм перегруппировки выглядят следующим образом:



Механизм перегруппировки N в X:



Литература:

- 1) M. J. Schlatter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 1733–1737.
- 2) K. B. Wiberg, W. J. Bartley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 6375–6380.

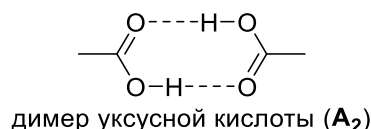
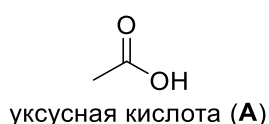
3) A. M. Moiseenkov, B. A. Czeskis, A. V. Semenovskiy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 109–110.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы соединений I – III – по 1 баллу	3 балла
2.	Структурные формулы соединений A – H – по 1 баллу Подтверждение структуры A расчетом – 1 балл	9 баллов
3.	Структурные формулы соединений J – M – по 1 баллу <i>При неверной или отсутствующей стереохимии – по 0.75 балла, стереохимию K можно не приводить</i>	4 балла
4.	Структурные формулы соединений IV, N и X – по 1 баллу <i>При неверной или отсутствующей стереохимии для N – 0.75 балла</i> Механизм превращения N в X – 1 балл	4 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 10-5 (автор: Качмаржик А.Д.)

1. Структурные формулы:



2.

$$K_A = \frac{p(\mathbf{A}_2)}{(p(\mathbf{A}))^2}$$

3. Общее количество уксусной кислоты подчиняется выражению

$$n = n(\mathbf{A}) + 2 \cdot n(\mathbf{A}_2)$$

откуда

$$n(\mathbf{A}_2) = \frac{n - n(\mathbf{A})}{2}$$

Выразим константу равновесия K_A через количества вещества:

$$K_A = \frac{p(\mathbf{A}_2)}{(p(\mathbf{A}))^2} = \frac{\chi(\mathbf{A}_2)}{(\chi(\mathbf{A}))^2 \cdot p} = \frac{n(\mathbf{A}_2) \cdot (n(\mathbf{A}) + n(\mathbf{A}_2))}{(n(\mathbf{A}))^2 \cdot p}$$

Подставляя в полученное тождество количество вещества димера, выраженное через $n(\mathbf{A})$ и n , и упрощая выражение, получаем:

$$K_A = \frac{n^2 - (n(\mathbf{A}))^2}{4 \cdot (n(\mathbf{A}))^2 \cdot p}$$

откуда

$$n(\mathbf{A}) = \sqrt{\frac{1}{1 + 4K_A \cdot p}} \cdot n$$

Также, объединяя закон Дальтона и уравнения состояния идеального газа для каждого из компонентов смеси, получаем выражение

$$p = p(\mathbf{A}) + p(\mathbf{A}_2) = \frac{RT}{V} \cdot (n(\mathbf{A}) + n(\mathbf{A}_2)) = \frac{RT}{2V} \cdot (n + n(\mathbf{A}))$$

Подставляя предпоследнее выражение в последнее, получаем:

$$p = \frac{RT}{2V} \cdot n \cdot \left(1 + \sqrt{\frac{1}{1 + 4K_A \cdot p}} \right)$$

$$\frac{pV}{nRT} = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4 + 16K_A \cdot p}}$$

Видно, что $C = 16K_A$.

4. Согласно условию, в газовой фазе уксусная кислота находится в виде смеси мономера и димера. Предварительно переведя численные данные условия задачи в размерности СИ ($T = 391.15 \text{ К}$; $V = 4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$; $p = 2433.3 \text{ Па}$) рассчитаем сумму количеств вещества \mathbf{A} и \mathbf{A}_2 :

$$n(\mathbf{A}) + n(\mathbf{A}_2) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2433.3 \text{ Па} \cdot 4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3}{8.314 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}) \cdot 391.15 \text{ К}} = \mathbf{2.993 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}$$

Результаты титрования позволяют рассчитать общую концентрацию уксусной кислоты:

$$\begin{aligned} n(\mathbf{A})_{\text{общ.}} &= n(\mathbf{A}) + 2 \cdot n(\mathbf{A}_2) = C_{\text{кон}} \cdot V_{\text{кон}} = 0.0177 \text{ М} \cdot 0.018 \text{ л} \\ &= \mathbf{3.186 \cdot 10^{-4} \text{ моль}} \end{aligned}$$

Откуда получаем, что $n(\mathbf{A}_2) = 1.93 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$, $n(\mathbf{A}) = 2.80 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$. Следовательно, доля уксусной кислоты, существующей в форме димера, равна

$$\alpha = \frac{2 \cdot n(\mathbf{A}_2)}{n(\mathbf{A})_{\text{общ.}}} = \frac{3.86 \cdot 10^{-5} \text{ моль}}{2.993 \cdot 10^{-4} \text{ моль}} = \mathbf{0.129 (12.9 \%)}$$

Рассчитаем парциальные давления мономера и димера (удобнее рассчитать давления, выраженные в барах):

$$p(\mathbf{A}) = \frac{n(\mathbf{A})}{n(\mathbf{A}) + n(\mathbf{A}_2)} \cdot p = \frac{2.80 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}{2.993 \cdot 10^{-4} \text{ моль}} \cdot 0.02433 \text{ бар} = \mathbf{0.02276 \text{ бар}}$$

$$p(\mathbf{A}_2) = \frac{n(\mathbf{A}_2)}{n(\mathbf{A}) + n(\mathbf{A}_2)} \cdot p = \frac{1.93 \cdot 10^{-5} \text{ моль}}{2.993 \cdot 10^{-4} \text{ моль}} \cdot 0.02433 \text{ бар} = \mathbf{0.00157 \text{ бар}}$$

Рассчитаем константу равновесия, подставив полученные значения в выражение из п. 2:

$$K_A = \frac{p(\mathbf{A}_2)}{(p(\mathbf{A}))^2} = \frac{0.00157}{0.02276^2} = \mathbf{3.031}$$

5. Обозначим муравьиную кислоту за **B**, а её димер за **B₂**. Так как, согласно условию задачи, все газы являются идеальными, для степени димеризации справедливо выражение

$$\alpha = \frac{2 \cdot n(\mathbf{B}_2)}{n(\mathbf{B}) + 2 \cdot n(\mathbf{B}_2)} = \frac{2 \cdot p(\mathbf{B}_2)}{p(\mathbf{B}) + 2 \cdot p(\mathbf{B}_2)}$$

Откуда

$$p(\mathbf{B}_2) = \frac{\alpha}{2(1 - \alpha)} p(\mathbf{B})$$

Тогда константу равновесия димеризации муравьиной кислоты можно записать в виде

$$K_{p,B} = \frac{p(\mathbf{B}_2)}{(p(\mathbf{B}))^2} = \frac{\alpha}{2(1 - \alpha)p(\mathbf{B})}$$

Также, согласно условию, во всех экспериментах используется постоянное общее давление:

$$p_{\text{tot}} = p(\mathbf{B}_2) + p(\mathbf{B}) = p(\mathbf{B}) \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2(1 - \alpha)}\right) = p(\mathbf{B}) \cdot \frac{2 - \alpha}{2(1 - \alpha)}$$

Подставляя в выражение для константы равновесия $p(\mathbf{B})$, выраженное через p_{tot} , получаем

$$K_{p,B} = \frac{\alpha(2 - \alpha)}{4(1 - \alpha)^2 p_{\text{tot}}}$$

Таким образом, для пар значений «степень димеризации – температура» получаем уравнения вида

$$-RT_i \ln \left(\frac{\alpha_i(2 - \alpha_i)}{4(1 - \alpha_i)^2 p_{\text{tot}}} \right) = \Delta_r H - T_i \Delta_r S$$

Подставляя числа и упрощая выражения, применяя свойство логарифма $\ln(a/b) = \ln(a) - \ln(b)$, получаем следующие уравнения:

$$-1347.36 + 2769.81 \ln(p_{\text{tot}}) = \Delta_r H^\circ - 333.15 \Delta_r S^\circ \quad (1)$$

$$5667.67 + 3102.37 \ln(p_{\text{tot}}) = \Delta_r H^\circ - 373.15 \Delta_r S^\circ \quad (2)$$

В качестве третьего уравнения можно использовать условие о том, что при $T = 124.1^\circ\text{C} = 397.25 \text{ K}$ константа равновесия равна 1, то есть $\Delta_r G^\circ = 0$, то есть $\Delta_r H^\circ = 397.25 \Delta_r S^\circ$.

Решением полученной системы из трех уравнений с тремя неизвестными является:

$$\Delta_r H^\circ = -59774 \text{ Дж/моль} \approx -59.8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S^\circ = -150.5 \text{ Дж/(моль}\cdot\text{K)}$$

$$p_{\text{tot}} = 0.050 \text{ бар}$$

6. Сперва рассчитаем значения констант равновесия димеризации K_B и K_{AB} при 118.0°C . Первая константа может быть рассчитана на основе значений энтальпии и энтропии, полученных в пункте 5:

$$\begin{aligned} K_B &= \exp \left[\frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT} \right] \\ &= \exp \left[-\frac{150.5 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}}{8.314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}} + \frac{59774 \text{ Дж/моль}}{391.15 \text{ K} \cdot 8.314 \text{ Дж/моль}\cdot\text{K}} \right] = 1.321 \end{aligned}$$

Вторая константа рассчитывается в соответствии с условием:

$$K_{AB} = \exp \left[\frac{\ln K_{p,A} + \ln K_{p,B}}{2} \right] = \exp \left[\frac{\ln 3.031 + \ln 1.321}{2} \right] = 2.001$$

Выразим мольные доли неизвестных компонентом через общее давление p .

$$K_B = \frac{p(\mathbf{B}_2)}{(p(\mathbf{B}))^2}$$

$$p(\mathbf{B}_2) = K_B (p(\mathbf{B}))^2 = 8.14 \cdot 10^{-5} \text{ бар}$$

$$K_A = \frac{p(\mathbf{A}_2)}{(p(\mathbf{A}))^2} = \frac{0.0112p}{(p(\mathbf{A}))^2}$$

$$p(\mathbf{A}_2) = 0.0112p$$

$$p(\mathbf{A}) = \sqrt{\frac{0.0112p}{K_A}} = 0.06079\sqrt{p}$$

$$K_{AB} = \frac{p(\mathbf{AB})}{p(\mathbf{A}) \cdot p(\mathbf{B})}$$

$$p(\mathbf{AB}) = K_{AB} p(\mathbf{A}) \cdot p(\mathbf{B}) = 9.549 \cdot 10^{-4} \sqrt{p}$$

Материальный баланс, обеспечивающий равенство исходных количеств А и В:

$$p(\text{AB}) + p(\text{A}) + 2p(\text{A}_2) = p(\text{AB}) + p(\text{B}) + 2p(\text{B}_2)$$

$$0.06079\sqrt{p} + 2 \cdot 0.0112p = 0.00785 + 2 \cdot 8.14 \cdot 10^{-5}$$

Решением этого уравнения является $p = 0.01587$ бар.

$$p(\text{AB}) = 9.549 \cdot 10^{-4} \sqrt{p} = 1.203 \cdot 10^{-4} \text{ бар}$$

$$x(\text{AB}) = \frac{1.203 \cdot 10^{-4}}{0.01587} = 0.758\%$$

Начальное давление В: $p_{\text{ов}} = p(\text{B}) + 2p(\text{B}_2) + p(\text{AB}) = 8.13 \cdot 10^{-3}$ бар = 813 Па.

Начальное количество В: $n = 813 \cdot 0.4 \cdot 10^{-3} / (8.314 \cdot 391.15) = 1.00 \cdot 10^{-4}$ моль.

Система оценивания:

1	Структурные формулы уксусной кислоты (А) и димера (А ₂) – по 0.5 балла	1 балл
2	Выражение для константы равновесия – 1 балл	1 балл
3	Выражение для константы равновесия через количества вещества – 1 балл Применение комбинации закона Дальтона и уравнения состояния идеального газа – 1 балл Получение конечного выражения – 2 балла (без обоснования – 0 баллов)	4 балла
4	Расчёт суммы количеств вещества в газовой фазе – 1 балл Расчёт общего количества вещества уксусной кислоты по результатам титрования – 1 балл Расчёт доли уксусной кислоты, существующей в форме димера – 1 балл Расчёт парциальных давлений А и А ₂ – по 0.5 балла Расчёт K_A – 1 балл (без обоснования – 0 баллов)	5 баллов
5	Выражение для K_B через α и p_{tot} – 1 балл Определение $\Delta_r H^\circ$ из системы уравнений – 2 балла Расчёт $\Delta_r S^\circ$ и p_{tot} – по 1 баллу (без обоснования – 0 баллов)	5 баллов
6	Расчет двух констант равновесия – по 0.5 балла Верно найдено общее давление – 1 балл Верно найдена доля АВ – 1 балл Количество вещества, помещенное в сосуд – 1 балл (без обоснования – 0 баллов)	4 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1 (автор: Серяков С.А.)

1. Определим суммарную массу всех молекул и ионов, содержащихся в водном растворе **X**:

$$m(\mathbf{X}) = 0.669 + 0.000000595 + 0.722 + 0.000641 + 0.660 + 0.231 \approx 2.282 \text{ г/л.}$$

Вычислим молярную массу соли **X**,

$$M(\mathbf{X}) = m(\mathbf{X})/(V \cdot c) = 2.282/(0.04 \cdot 1) = 57.043 \text{ г/моль} \approx 57 \text{ г/моль.}$$

Согласно условию, при термическом разложении соли образуется смесь двух газообразных веществ, тогда в ее состав входят только неметаллы, а поскольку соль неорганическая, то катион – аммоний, превращающийся в аммиак при разложении соли. Образование двух продуктов термолиза указывает на то, что это соль бескислородной кислоты, то есть второй продукт разложения – водородное соединение неметалла, проявляющее кислотные свойства. Пусть **X** имеет состав $(\text{NH}_4)_n\text{Э}$ и образовано кислотой $\text{H}_n\text{Э}$ тогда

$$M(\text{соль}) = n \cdot M(\text{NH}_4^+) + M(\text{Э}^{n-}),$$

$$\text{откуда } M(\text{Э}^{n-}) = 57 - 18 \cdot n, \text{ получим } n = 1,$$

$$M(\text{Э}^{n-}) = 39 \text{ г/моль}; n = 2, M(\text{Э}^{n-}) = 21 \text{ г/моль.}$$

Анионов, включающих атомы только одного неметалла с такими молярными массами не существует. В 4 вопросе идет речь об эквивалентности связей в составе **Э**, следовательно их как минимум две, значит в составе аниона не менее трех атомов двух различных элементов, но 21 г/моль «не соберешь» даже из двух неметаллов второго периода, поэтому стоит пристальнее рассмотреть $M(\text{анион}) = 39 \text{ г/моль}$. Если в составе аниона три атома неметаллов, то $39 = 2\mathbf{X} + \mathbf{Y}$, где **X** и **Y** соответствующие молярные массы, следовательно $\mathbf{Y} = (39 - 2\mathbf{X})$. Перебором по молярным массам неметалла **X** определим соответствующую молярную массу неметалла **Y**.

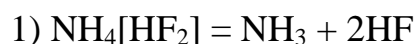
M(X)	1 (H)	11(B)	12(C)	14(N)	16(O)	19(F)
M(Y)	37(-)	17(Si)	15(-)	11(B)	7(Li)	1 (H)

Для сочетаний B-Si, N-B, O-Li, даже не вдаваясь в заряд аниона, вряд ли возможно образование соли с NH_4^+ и категорически невозможно образование только газообразных продуктов разложения.

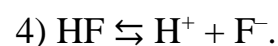
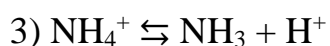
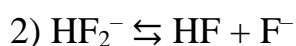
Подходящим вариантом остается анион, состоящий двух атомов F и одного атома H, его заряд (-1) также согласуется с зарядами образующих его частиц: одного H^+ и двух F^- : $\text{Э} = [\text{HF}_2]^-$ – бифторид-анион, $\text{X} = \text{NH}_4[\text{HF}_2]$ бифторид аммония. В водном растворе этой соли будет присутствовать заметная концентрация кислоты HF, откуда можно сделать вывод что концентрация NH_3 в водном растворе $\text{NH}_4[\text{HF}_2]$ будет заметно уступать концентрации HF, следовательно $\text{A} = \text{HF}$, $\text{B} = \text{NH}_3$ по соотношению их концентраций (6 порядков разница!). Если концентрация аммиака исчезающе мала, то весь азот присутствует в виде NH_4^+ , масса которого должна близка к $m = c \cdot M \approx 0.04 \cdot 18 = 0.72$ г/л, среди катионов подходит $\text{C} = \text{NH}_4^+$. Другим катионом должен быть ион $\text{H}^+ = \text{D}$. В составе F^- нет химических связей, поэтому $\text{E} = \text{F}^-$, $\text{F} = \text{HF}_2^-$. Вывод о соответствии анионов также основывается на том, что HF_2^- в заметной степени диссоциирует на HF и F^- в водном растворе, т.е. концентрация бифторида ниже, чем фторида.

A	B	C	D	E	F	X
HF	NH_3	NH_4^+	H^+	F^-	HF_2^-	$\text{NH}_4[\text{HF}_2]$

2. Составим уравнения проведенных реакций.



В водном растворе соли диссоциируют на ионы: $\text{NH}_4[\text{HF}_2] \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HF}_2^-$, образовавшиеся при диссоциации ионы взаимодействуют с водой, образуя сольватированные катионы и анионы



3. Реакция образования бифторид-аниона: $\text{HF} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}_2^-$

Константа равновесия $K = [\text{HF}_2^-]/[\text{HF}][\text{F}^-]$

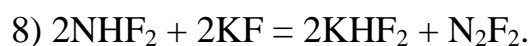
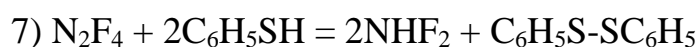
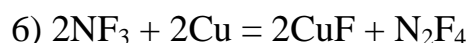
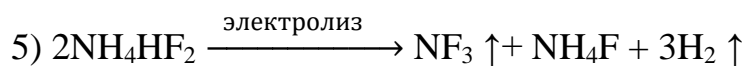
Рассчитаем концентрации частиц в моль/л:

$$[\text{HF}_2^-] = 5.92 \cdot 10^{-3} \text{ M}, [\text{HF}] = 3.34 \cdot 10^{-2} \text{ M}, [\text{F}^-] = 3.47 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

$$K = 5.92 \cdot 10^{-3} / (3.47 \cdot 10^{-2} \cdot 3.34 \cdot 10^{-2}) = \underline{\underline{5.10}}.$$

4. Связи F–H в ионе HF_2^- имеют одинаковую длину (длиннее связи в HF, короче водородной связи $\text{F}\cdots\text{H}$), поскольку в ходе экспериментального исследования (ЯМР, ИК, РСА) метод фиксирует суперпозицию резонансных структур, в каждой из которых реализуются ковалентная и водородная связи H^+ с соответствующим ионом фтора: $\text{F}-\text{H}-\text{F}$. В рамках МВС адекватно объяснить образование двух одинаковых связей невозможно (двухвалентный водород в МВС не предусмотрен), поэтому для описания можно использовать либо ММО (но он ничего не объясняет), либо представления о многоэлектронных-многоцентровых (гипервалентных) связях. В последнем случае говорят о четырехэлектронных-трехцентровых связях (**3с–4е**).

5. При электролизе бифторида аммония выделяется молекулярный фтор, который превращает ион аммония в $\text{NF}_3 = \mathbf{V}$; аммиак в этой реакции не выделяется, поскольку **X** находится в избытке и будет связывать NH_3 во фторид аммония. Трифторид азота при нагревании с медью дает тетрафторгидразин $\mathbf{W} = \text{N}_2\text{F}_4$ и фторид мети(I), после пропускания NF_3 над нагретой медью реакционную смесь резко охлаждают. Тиофенол восстанавливает N_2F_4 до $\mathbf{Y} = \text{NHF}_2$, о составе последнего можно догадаться, т.к. он содержит те же элементы что и **X**, а NFH_2 не существует. Основание отрывает HF от NHF_2 , приводя к смеси изомеров цис- и транс- $\text{N}_2\text{F}_2 = \mathbf{Z}$ в качестве продукта, содержащего N и F.



Система оценивания:

1	Вещества и ионы X – F по 1 баллу	7 баллов
2	Уравнение реакций 1 – 4	4 балла
3	Расчет константы	2 балла
4	Описание связи	1 балл
5	Уравнения реакций 5 – 8 по 1.5 балла <i>CuF₂ в реакции 6 – 1 балл</i>	6 баллов
		ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-2 (автор: Крысанов Н.С.)

Рассчитаем среднюю молярную массу газовой смеси, состоящей из веществ **В** и **С** в мольном соотношении 1 : 1, исходя из данных о её плотности с помощью уравнения Менделеева-Клапейрона:

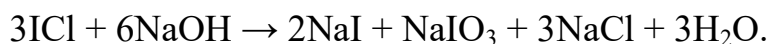
$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT,$$

$$pM = \frac{m}{V}RT = \rho RT,$$

$$M_{\text{ср}} = \frac{\rho RT}{p} = \frac{2.433 \frac{\text{г}}{\text{л}} \cdot 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot (360 + 273) \text{ К}}{101.325 \text{ кПа}} = 126.369 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Мольная доля каждого из газов в данной смеси составляет 0.5, поэтому суммарная молярная масса газов **В** и **С** будет вдвое больше, чем её средняя молярная масса, то есть 252.738 г/моль.

Газообразных при 60 °С веществ, способных образовывать две соли в результате диспропорционирования в щёлочи, не так много. Среди галогенов под данное описание отлично подходят хлор Cl₂ и бром Br₂. Для сублимации иода при атмосферном давлении требуется более высокая температура – 185 °С. Подобно галогенам, в щелочах могут диспропорционировать и псевдогалогены, например, дициан (CN)₂ или межгалогенные соединения. Однако в случае межгалогенных соединений образование двух солей в растворе возможно лишь в отсутствие диспропорционирования, в то время как при изменении степени окисления более тяжёлого галогена всегда образуются три соли, например:



Образующийся при разложении соединения **А** газообразный продукт **С** может являться хлором Cl₂, бромом Br₂ или дицианом (CN)₂. Для каждого из случаев рассчитаем молярную массу более тяжёлого газа **В**:

$$M(\mathbf{B}) = 252.738 \frac{\Gamma}{\text{моль}} - M(\mathbf{C}).$$

Формула газа C	M(C), г/моль	M(B), г/моль	Формула газа B
Cl ₂	70.906	181.832	?
Br ₂	159.808	92.930	?
(CN) ₂	52.036	200.702	Hg

Учитывая, что на следующем этапе продукт конденсации газа **B** растворяют в концентрированной серной кислоте с образованием вещества **D**, это вполне может быть ртуть Hg, которая действительно является жидкостью при температуре чуть выше комнатной. Тогда **A** — Hg(CN)₂, **B** — Hg, **C** — (CN)₂, а **D** — HgSO₄. Цианид ртути(II) в твёрдом виде построен из линейных молекул N≡C–Hg–C≡N и практически не диссоциирует в водных растворах, поскольку является ковалентным соединением.

Установить формулы веществ **A–C** можно и иначе, отталкиваясь от железосодержащей соли **E**, имеющей тривиальное название и встречающейся в большинстве химических лабораторий. Среди популярных соединений железа можно выделить соль Мора (NH₄)₂Fe(SO₄)₂·6H₂O, жёлтую K₄[Fe(CN)₆] и красную K₃[Fe(CN)₆] кровавые соли. Проверим каждый из вариантов с помощью расчёта:

Формула соли E	M(E), г/моль	ω(Fe), %
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	392.130	14.24
K ₄ [Fe(CN) ₆]	368.345	15.16
K ₃ [Fe(CN) ₆]	329.247	16.96

Представленной в условии массовой доли железа соответствует жёлтая кровавая соль **E** – K₄[Fe(CN)₆]. Логично предположить, что в состав вещества **A** входит одна или несколько циано-групп, тогда его состав может быть представлен в виде X(CN)_n, где X – оставшийся фрагмент. Вероятно, одним из газообразных продуктов разложения такого вещества, вступающим в окислительно-восстановительную реакцию со щёлочью, является дициан **C** – (CN)₂. В силу того, что в ходе реакции термического разложения **A** образуется эквимольная газовая

смесь, то его состав, вероятно, описывается формулой $X(CN)_2$, где молярная масса X составляет 200.702 г/моль, что соответствует ртути **B** – Hg.

Белое вещество **H**, образующееся при сгорании ртути в атмосфере хлора, представляет собой хлорид ртути(II) **H** – $HgCl_2$. В состав координационного полимера **F** входят атомы шести элементов: азота, водорода и углерода из TMEDA, ртути и хлора из хлорида ртути(II) и неизвестного металла из хлорида **G**. С помощью массовых долей ртути и хлора рассчитаем соотношение Hg : N в веществе **F**:

$$Hg : N = \frac{\omega(Hg)}{M(Hg)} : \frac{\omega(N)}{M(N)} = \frac{58.57}{200.59} : \frac{8.18}{14.007} = 0.292 : 0.584 = 1 : 2.$$

Рассчитаем молярную массу более лёгкого металла **M**, предполагая, что соотношение атомов ртути и **M** в формульной единице **F** равно $n : 1$. Данное суждение весьма логично, поскольку массовая доля металла **M** достаточно маленькая и ниже, даже чем у азота.

$$M(M) = M(F) \cdot \omega(M) = \frac{n \cdot M(Hg)}{\omega(Hg)} \cdot \omega(M) = \frac{200.59}{0.5857} \cdot 0.0619 \cdot n = 21.20 \cdot n.$$

Путём перебора можно обнаружить, что варианту $n = 3$ соответствует $M(M) = 63.6$ г/моль — молярная масса меди Cu. Таким образом, в состав формульной единицы **F** входят 3 атома ртути, 1 атом меди и 6 атомов азота, а её молярная масса равна 1027,4 г/моль. С помощью массовой доли углерода определим, что на 6 атомов азота в молекуле приходится 10 атомов углерода. Поскольку в состав одного TMEDA входят 2 атома азота и 6 атомов углерода, а в состав цианид-иона – по 1 атому C и N, то в состав **F** входят 1 TMEDA и $4CN^-$. По остатку молярной массы или исходя из степеней окисления элементов можно понять, что атомов хлора в формульной единице **F** четыре. Таким образом, состав **F** может быть описан черновой формулой $Hg_3Cu(TMEDA)(CN)_4Cl_4$.

Предположение, что более лёгкий атом металла является медью можно также проверить с помощью расчёта по массовой доле хлора в зелёном хлориде **G**, характерном для двухвалентной меди. Его состав в общем случае можно представить в виде $CuCl_2 \cdot xH_2O$:

$$\omega(Cl) = \frac{2 \cdot 35.453}{63.546 + 2 \cdot 35.453 + 18.015 \cdot x} = 0.4159,$$

$$x = 2.00.$$

Таким образом, состав зелёного хлорида **G** — $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Согласно условию задачи, в состав катионного каркаса входят ионы меди, связанные с бидентатным лигандом TMEDA в соотношении 1:1. Поскольку медь обладает октаэдрическим окружением, то её оставшиеся четыре соседа представляют собой мостиковые $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -группы. Они связывают между собой 2 атома меди, поэтому на 1 атом меди приходится 2 фрагмента $\text{Hg}(\text{CN})_2$, что и соответствует брутто-формуле **F**. Таким образом, катионный каркас в структуре **F** может быть описан формулой $[(\text{TMEDA})\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CN})_2]_2]^{2+}$. В его полостях расположены тетраэдрические анионы $[\text{HgCl}_4]^{2-}$.

То есть **F** — $[(\text{TMEDA})\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CN})_2]_2][\text{HgCl}_4]$.

A	B	C	D	E
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	Hg	$(\text{CN})_2$	HgSO_4	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
F			G	H
$[(\text{TMEDA})\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CN})_2]_2][\text{HgCl}_4]$			$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	HgCl_2

Уравнения *реакций* 1 – 6:

- 1) $\text{Hg}(\text{CN})_2 \rightarrow \text{Hg}\uparrow + (\text{CN})_2\uparrow (t^\circ)$
- 2) $(\text{CN})_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaCN} + \text{NaOCN} + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{Hg} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow \text{HgSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- 4) $3\text{HgSO}_4 + 2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow 3\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$
- 5) $2\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HgCl}_2 + \text{TMEDA} \rightarrow$
 $\rightarrow [(\text{TMEDA})\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CN})_2]_2][\text{HgCl}_4]\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{Hg} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HgCl}_2$

Тривиальное название вещества **E** — жёлтая кровяная соль.

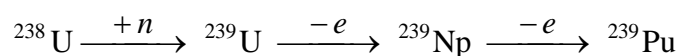
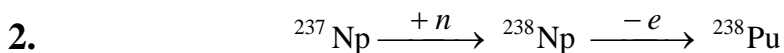
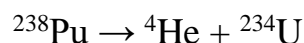
Явление оптической анизотропии заключается в различии оптических свойств, например, показателя преломления или скорости распространения электромагнитной волны, вдоль разных направлений в среде. Например, она характерна для самого обычного кальцита CaCO_3 , характеризующегося диапазоном показателей преломления. Наиболее ярким следствием оптической анизотропии кристалла является явление двулучепреломления, которое проявляется в «удваивании» изображения позади него.



Система оценивания:

1	Установление формул веществ A–H – по 1 баллу; <i>Если ответ не подтверждён расчётом – 0 баллов.</i>	8 баллов
2	Установление состава катиона и аниона в веществе F – по 2 балла.	4 балла
3	Уравнение реакций 1–6 с верными коэффициентами – по 1 баллу; <i>Если в уравнении хотя бы 1 из коэффициентов неверный – 0,5 балла;</i> <i>Если в уравнении хотя бы 1 вещество неверное – 0 баллов.</i>	6 баллов
4	Тривиальное название соли E – 1 балл.	1 балл
5	Описание явления оптической анизотропии – 1 балл.	1 балл
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 11-3 (авторы: Хайрутдинов Т.С., Седов И.А.)



3. $K = p(\text{F}_2)/p(\text{PuF}_6)$

4. Заметим, что отношение $v(\text{PuF}_6)/v(\text{F}_2)$ обратно константе равновесия реакции.

Из выражения $\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ следует, что $\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$.

Рассчитаем значения $\ln K = -\ln(v(\text{PuF}_6)/v(\text{F}_2))$ и $1/T = 1/(t + 273.15)$:

№ опыта	1/T	lnK
1	0.00150	5.19
2	0.00164	5.70
3	0.00191	6.50
4	0.00236	7.70

С помощью линейной регрессии методом наименьших квадратов получаем корреляционное уравнение $\ln K = \frac{2861}{T} + 0.971$, откуда $\Delta H^\circ = -23.8$ кДж/моль и $\Delta S^\circ = 8.1$ Дж/(моль·К). (Засчитывается верный расчёт с использованием только двух точек).

5. При 62.3 °С (335.5 К) $K = \exp(-\Delta G^\circ/RT) = \exp((23800 + 335.5 \cdot 8.1)/8.314/335.5) = 13400$. В соответствии с уравнением реакции доля непрореагировавшего:

$$1 - \alpha = \frac{100\%}{1 + K} = 0.007\%.$$

6. Скорость разложения в газовой фазе имеет первый порядок и равна $k_1 p$, а на стенках сосуда – нулевой и равна k_0 . Поэтому $v = k_1 p + k_0$. Это же выражение можно получить, взяв производную по t : $-\frac{dp}{dt} = k_1 p_0 e^{-k_1 t} + k_0 e^{-k_1 t} = k_1 p + k_0$.

7. Заметим, что при одинаковом времени реакции, но разном начальном давлении разность конечных давлений $\Delta p = \Delta p_0 e^{-k_1 t}$, где Δp_0 – разность начальных давлений.

Тогда $k_1 = \ln(\Delta p_0/\Delta p)/t$, а $k_0 = k_1(p - p_0 e^{-k_1 t})/(e^{-k_1 t} - 1)$. Отсюда по данным таблицы значения констант скорости k_0 и k_1 составляют:

при температуре 140.1 °С: $k_0 = 0.59$ Торр·мин⁻¹, $k_1 = 7.1 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹;

при температуре 173.1 °С: $k_0 = 2.2$ Торр·мин⁻¹, $k_1 = 4.0 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹.

В логарифмической форме уравнение Аррениуса можно представить в виде линейной зависимости $\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$. Отсюда можно найти значения энергии активации и $\ln A$ для двух реакций.

Для реакции на стенках сосуда:

$$E_A = R \ln(k_{T_1}/k_{T_2}) / (1/T_2 - 1/T_1) = 60.5 \text{ кДж/моль}, \ln A = 17.1;$$

для реакции в газовой фазе $E_A = 80.2 \text{ кДж/моль}, \ln A = 16.1$.

Используя эти значения, находим, что при 343.2 К

$$k_0 = 0.016 \text{ Торр} \cdot \text{мин}^{-1}, k_1 = 6.1 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}.$$

8. Доля разложившегося PuF_6 равна $\alpha = 1 - \frac{p}{p_0} = 1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_0}{k_1 p_0} e^{-k_1 t} + \frac{k_0}{k_1 p_0}$.

Подставив значения констант из п. 7, $t = 600$ мин и $p_0 = 684$ Торр, получаем $\alpha = 0.018$, или 1.8 %. Таким образом, несмотря на термодинамическую неустойчивость PuF_6 , вблизи температуры кипения он разлагается довольно медленно, что даёт возможность разделять его на изотопы путем центрифугирования, хотя в настоящее время это не осуществляется на практике.

9. $p = 0.75 p_0 = 513$ Торр.

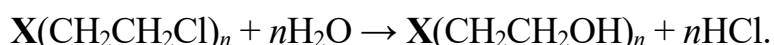
$$t = \frac{1}{k_1} \cdot \ln \frac{k_1 p_0 + k_0}{k_1 p + k_0} = 8704 \text{ мин} = 145 \text{ час} \approx 6 \text{ сут.}$$

Система оценивания:

1	Уравнения реакций – по 0.5 балла	1 балл
2	Верные изотопы в уравнениях – по 0.5 балла	2.5 балла
3	Верное выражение – 1 балл	1 балл
4	Верное выражение для зависимости $\ln K$ от $1/T$ или расчёта термодинамических функций по значениям K при двух температурах – 0.5 балла Верный расчёт ΔH° и ΔS° – по 1 баллу	2.5 балла
5	Верный расчёт доли – 2 балла	2 балла
6	Верное уравнение – 2 балла	2 балла
7	Верные выражения для расчета констант скорости – по 1 б. Верный расчёт 4 констант скорости – по 0.25 балла. Верный расчёт констант скорости при 70 °С – по 1 баллу. <i>за неверные размерности (или отсутствие размерности) констант скорости штраф 0.5 балла</i>	5 баллов
8	Верное выражение для доли разложившегося PuF_6 – 1 балл Верный расчёт доли разложившегося PuF_6 – 1 балл	2 балла
9	Верное выражение для времени разложения – 1 балл Верный расчёт времени разложения – 1 балл	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 11-4 (автор: Харисов В.К.)

1–2. Y_3 гидролизуется до двух молекул ацетальдегида (C_2H_4O). Если предположить, что гидролиз протекает по реакции: $Y_3 + H_2O \rightarrow 2C_2H_4O$, то брутто-формула $Y_3 - C_4H_6O$. С учётом продукта гидролиза, под Y_3 подходит дивиниловый эфир. При этом X_6 образовался при дегидрогалогенировании, а значит он также содержит винильные фрагменты. Тогда X_2 должен содержать хлорэтильные. Такая логика приводит к $Y_1 -$ этилену. Взаимодействие хлорида $X_1 (XCl_n)$ с этиленом можно описать реакцией: $XCl_n + nC_2H_4 \rightarrow X(CH_2CH_2Cl)_n (X_2)$. От нейтрализации токсичного действия X_2 путём гидролиза, видимо, ожидали замену Cl на OH:

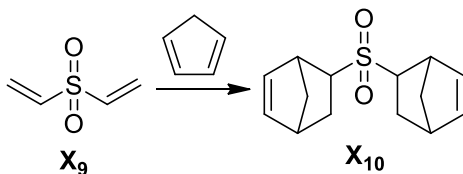


Это подтверждается тем, что при реакции предполагаемого продукта X_3 с PCl_3 вновь получается X_2 . X_3 также образуется из двух газообразных веществ X_4 и Y_2 . При этом Y_2 , согласно условию, можно получить в одну стадию из этилена. С учётом этого факта и структуры $X(CH_2CH_2OH)_n$, получаем, что $X_4 -$ водородное соединение $X (XH_n)$, а $Y_2 -$ этиленоксид.

Теперь рассмотрим галогенид A , обозначив его как ENa_m . Если $Na - F, Cl$ или I , то при целочисленных m реалистичных вариантов E под данную в условии массовую долю галогена нет; если это Br , то только при $m = 2$ по атомной массе подходит селен ($SeBr_2$). Соседями селена в Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева в её длиннопериодном варианте являются As, Br, Te, S . Первые два не подходят по валентности для приведённой в условии стехиометрии реакции с Ag_2O . Для теллура не понятно, чем является X_5 (к тому же странно при отравлении использовать соединения мышьяка и теллура). С серой подходит хлорирующий агент $X_5 - SOCl_2$. Тогда $X -$ сера, $X_1 - SCl_2$, $X_2 - S(CH_2CH_2Cl)_2$ (иприт, печально известный как боевое отравляющее вещество), $X_3 - S(CH_2CH_2OH)_2$, $X_4 - H_2S$, $X_6 - S(CH=CH_2)_2$. В таком случае логична и реакция X_6 с Ag_2O , в которой другим продуктом (кроме дивинилового эфира Y_3) будет Ag_2S .

Присоединение атомов кислорода в ходе окисления должно происходить к атому серы. Следовательно, $X_7 -$ сульфоксид $OS(CH_2CH_2Cl)_2$, $X_8 -$ сульфон $O_2S(CH_2CH_2Cl)_2$, а $X_9 -$ дивинилсульфон $O_2S(CH=CH_2)_2$ (исходя из симметрии

и возможности реакции Михаэля). Последний является диенофилом и вступает в реакцию Дильса-Альдера с циклопентадиеном. Исходя из симметрии X_{10} можно сделать вывод, что идёт реакция с двумя молекулами диена.



В реакции $S(CH=CH_2)_2$ с $SeBr_2$ получается симметричный продукт X_{11} , содержащий гетероциклический фрагмент. При этом в реакции $O_2S(CH=CH_2)_2$ тоже образуется симметричный гетероциклический продукт (X_{13}), но иного строения. Можно предположить последовательное электрофильное присоединение $SeBr_2$ к $C=C$ -связям в мольном соотношении 1 : 2. С учётом того, что оба продукта симметричные, приходим к выводу, что в одном случае образуется шестичленный цикл, а в другом – четырёхчленный. Различие в региоселективности присоединения связано с типом двойной связи. Сульфид X_6 является аналогом енолов и нуклеофильным по крайнему атому углерода, а сульфон X_9 – аналогом α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Можно проиллюстрировать это следующими или аналогичными резонансными структурами:

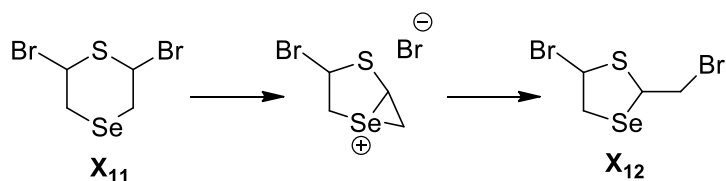


Таким образом, в случае сульфида X_6 электрофильный атом селена связывается с концевыми атомами углерода, в результате чего образуется шестичленный цикл. В случае сульфона X_9 селен связывается с α -атомами углерода, что приводит к четырёхчленному циклу.



Молекула X_{11} содержит 2 типа атомов С, а продукт его изомеризации несимметричен, поскольку все 4 атома С разные (по условию). Изомеризация протекает через внутримолекулярное нуклеофильное замещение селеном одного

из атомов брома с последующим нуклеофильным раскрытием селенониевого иона бромид-ионом.



Этилен Y_1 в одну стадию можно получить из этана или ацетилен. Последовательное взаимодействие хлорида элемента с несколькими молекулами этана не выглядит логично. Поэтому Y_4 – ацетилен C_2H_2 . Если Z – As (сосед селена), то Z_2 – Z_4 – продукты присоединения $AsCl_3$ к 1, 2 и 3 молекулам C_2H_2 , соответственно. Проверим Z_4 ($As(CH=CHCl)_3$) по массовой доле:

$$\omega(C) = \frac{12.011 \cdot 6}{74.922 + (12.011 \cdot 2 + 1.008 \cdot 2 + 35.453) \cdot 3} = 0.2778$$

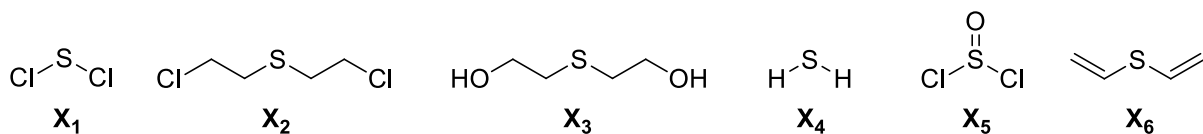
Массовая доля совпадает. Тогда Z – As, Z_1 – $AsCl_3$, Z_2 – $Cl_2As(CH=CHCl)$ (люизит, также боевое отравляющее вещество), Z_3 – $ClAs(CH=CHCl)_2$, Z_4 – $As(CH=CHCl)_3$.

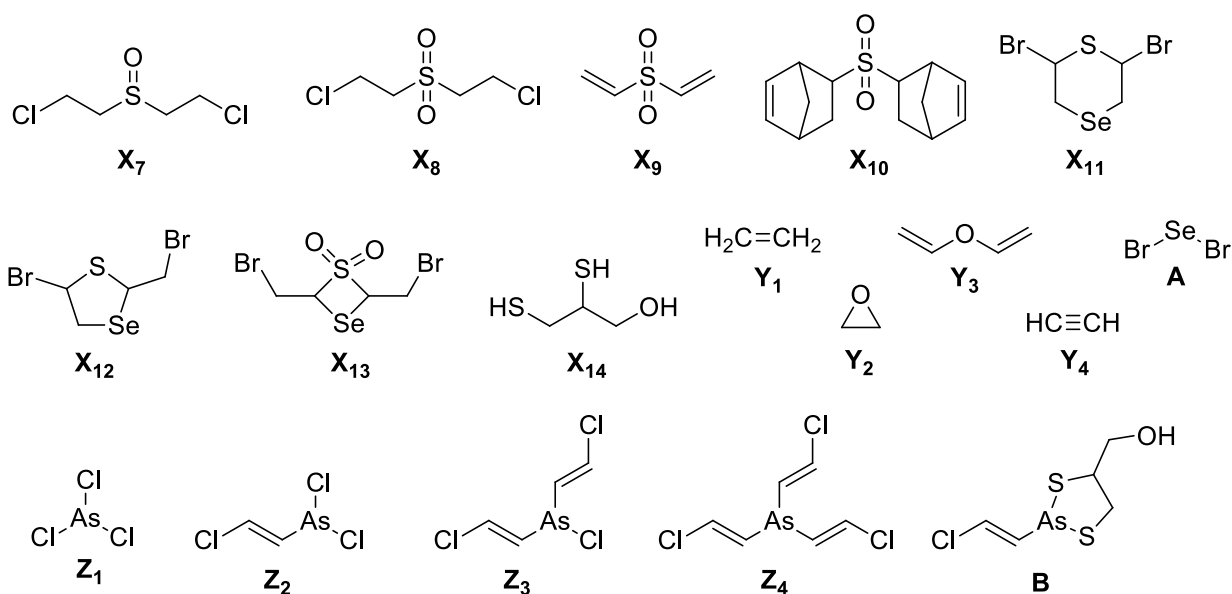
X_{14} содержит серу и является производным глицерина, то есть содержит минимум 3 атома углерода. В случае 3 атомов углерода:

$$M(X_{14}) = \frac{12.011 \cdot 3}{0.2901} = 124.209 \text{ г/моль}$$

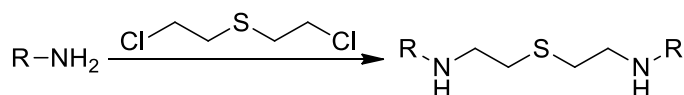
Если вычесть массу трёх атомов углерода, то получим 88.176 г/моль, что соответствует сумме масс $2S + 1O + 8H$. X_{14} – $C_3H_8OS_2$ (димеркапрол, также известный как «Британский антилюизит» (БАЛ)), а B – продукт его реакции с люизитом. Поскольку, согласно условию, X_{14} обладает хелатирующим действием и образуется вещество, молекулы которого, как и X_{14} , несимметричны, то тиольные группы в X_{14} расположены в положениях 1 и 2. Соединение B представляет собой продукт замещения атомов хлора в Z_2 тиольными группами (сера характеризуется сродством к мышьяку).

Итого структурные формулы зашифрованных соединений:



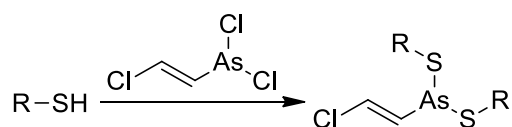


3. В ДНК и РНК содержатся R-NH₂ группы, которые алкилируются хлорэтильными фрагментами:



В результате эти участки становятся неактивными в биохимических процессах в организме.

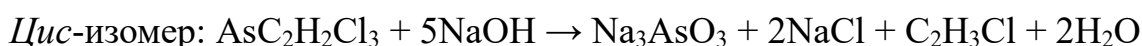
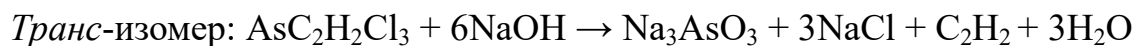
В ферментах содержатся R-SH группы, которые связываются с мышьяком:



Как следствие, ферменты деактивируются.

4. Ферменты реагируют со связью As-Cl, поэтому с уменьшением их количества уменьшается и токсичность. Тогда последовательность возрастания токсичности: $Z_4 < Z_3 < Z_2$.

5. С учётом информации по плотностям выделяющихся газов, из *транс*-изомера образуется ацетилен, а из *цис*-изомера – винилхлорид.



Литература:

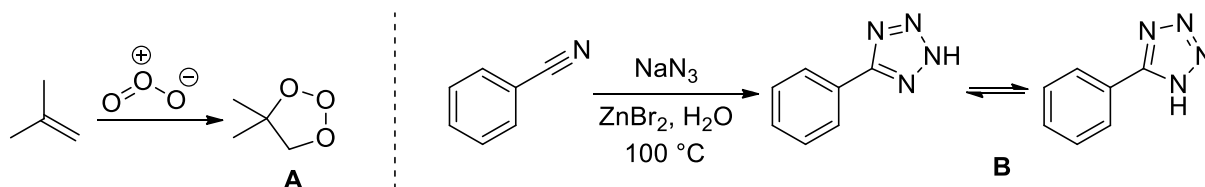
- 1) E. Oheix, E. Gravel, E. Doris, *Chem. – Eur. J.*, **2021**, 27, 54–68.
- 2) S. V. Amosova, N. A. Makhaeva, *Catalysts*, **2023**, 13, 1221.

Система оценивания:

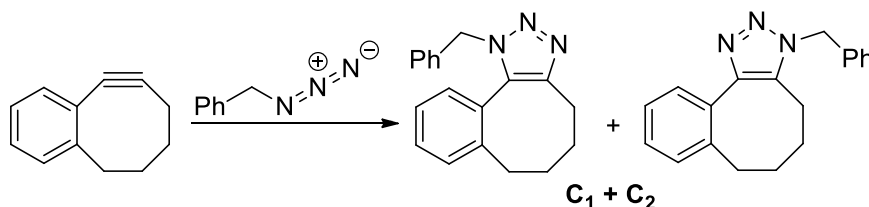
1.	Структуры соединений X_1 – X_{14} , Y_1 – Y_4 , Z_1 – Z_2 , A и B – по 0.75 балла Структуры соединений Z_3 – Z_4 – по 0.25 балла <i>Для X_1, X_4, X_5, Y_1, Y_4, Z_1, A допустимо привести молекулярные формулы вместо структурных.</i>	17 баллов
2.	Структура интермедиата – 0.5 балла Объяснение различия в селективности – 0.5 балла	1 балл
3.	Указания на фрагменты R–NH ₂ и R–SH – по 0.25 балла	0.5 балла
4.	Верный порядок возрастания токсичности – 0.25 балла Верное объяснение – 0.25 балла	0.5 балла
5.	Уравнения реакций – по 0.5 балла	1 балл
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 11-5 (автор: Лякишева И.В.)

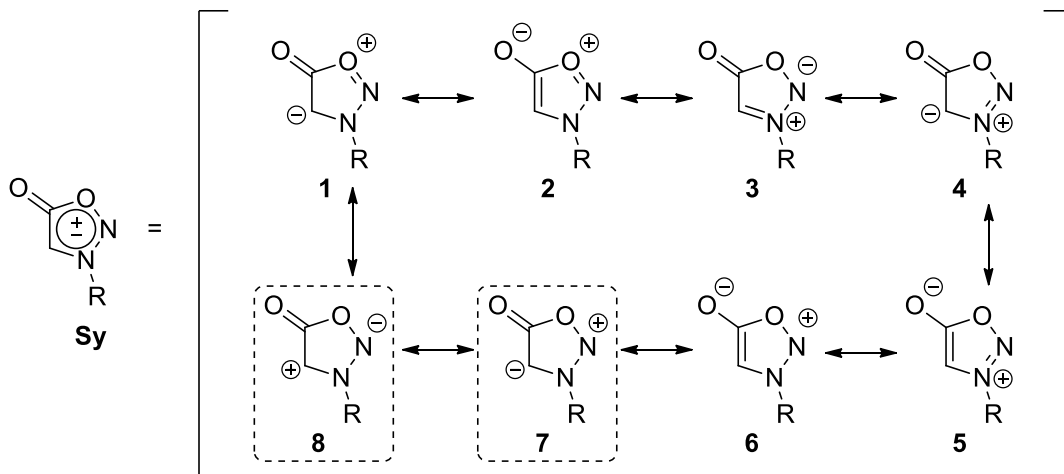
1. Первая реакция представляет собой начальную стадию озонлиза, которая представляет собой 1,3-диполярное циклоприсоединение с образованием мольозонида **A**. Вторая реакция приводит к образованию ароматического гетероцикла – тетразола **B**. Поскольку в обоих случаях диполи симметричные, то получается только по одному продукту.



Последняя реакция – азид-алкиновое сочетание, одна из самых распространённых клик-реакций. Поскольку за счёт наличия бензильного заместителя оба конца азиды (1,3-диполя) неэквивалентны, возможно образование двух региоизомеров **C₁** и **C₂**.

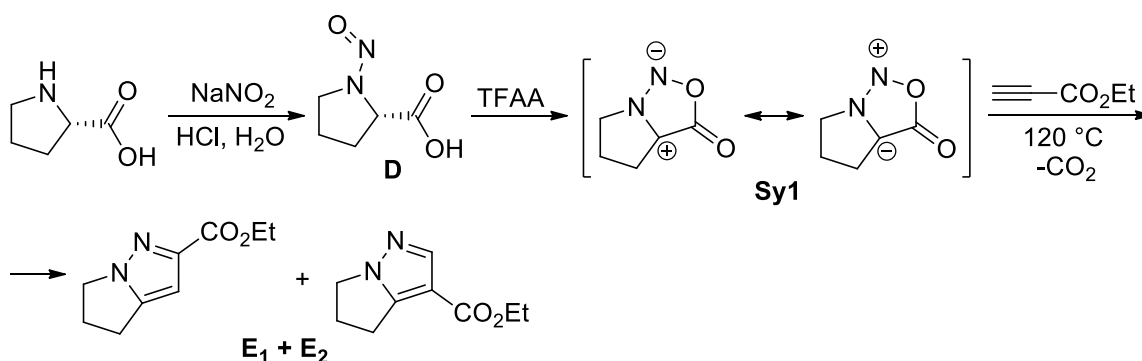


2. Для сиднона **Sy** возможны следующие резонансные структуры:

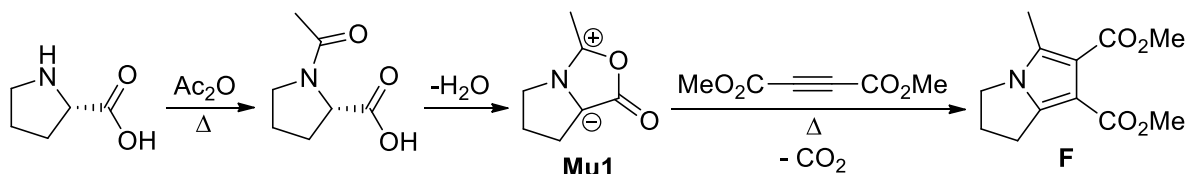


Из них только **7** и **8** могут выступать в качестве 1,3-диполей в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения; остальные либо не являются 1,3-диполями, либо валентности атомов не позволяют образовывать новые связи.

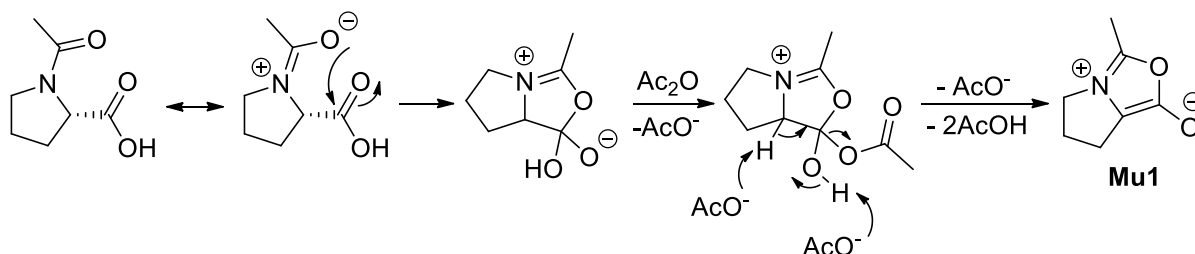
3. Система NaNO_2/HCl представляет собой стандартный способ генерирования NO^+ . Вторичные амины при нитрозировании дают *N*-нитрозоамины, значит, **D** – нитрозированный по азоту пролин. Несложно подсчитать, что для превращения **D** в замещённый сиднон необходимо формальное отщепление молекулы воды. Это подтверждается тем, что трифторуксусный ангидрид (TFAA) – дегидратирующий агент. На последней стадии **Sy1** вступает в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с этилпропиолатом, при этом новые связи с диполярофилом образуют те атомы сиднона, которые были заряжены в резонансных структурах **7** и **8** в п. 2. Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения сопровождается экструзией CO_2 (по механизму ретро-реакции Дильса-Альдера) с образованием пиразольной ароматической системы. Поскольку 1,3-диполярное циклоприсоединение к алкину может происходить с разных концов, то получается смесь региоизомеров **E₁** и **E₂**.



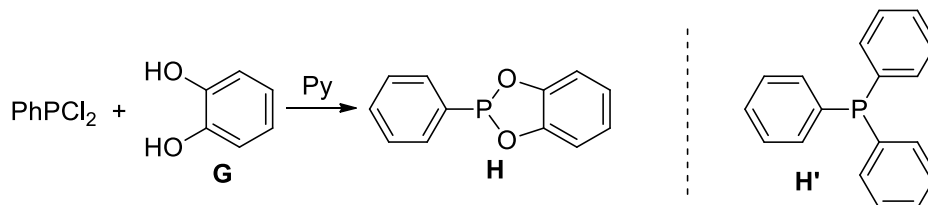
Логично предположить, что при действии на *L*-пролин уксусного ангидрида идёт ацилирование по атому азота. Полученная структура похожа на *N*-нитрозопролин, поэтому исходя из мезоинного строения мюнхнонов и их структурной схожести с сиднонами, можно предположить структуру **Mu1**. Взаимодействие **Mu1** с диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты происходит аналогично реакции **Sy1** с этилпропиолатом и даёт замещённый пиррол **F**.



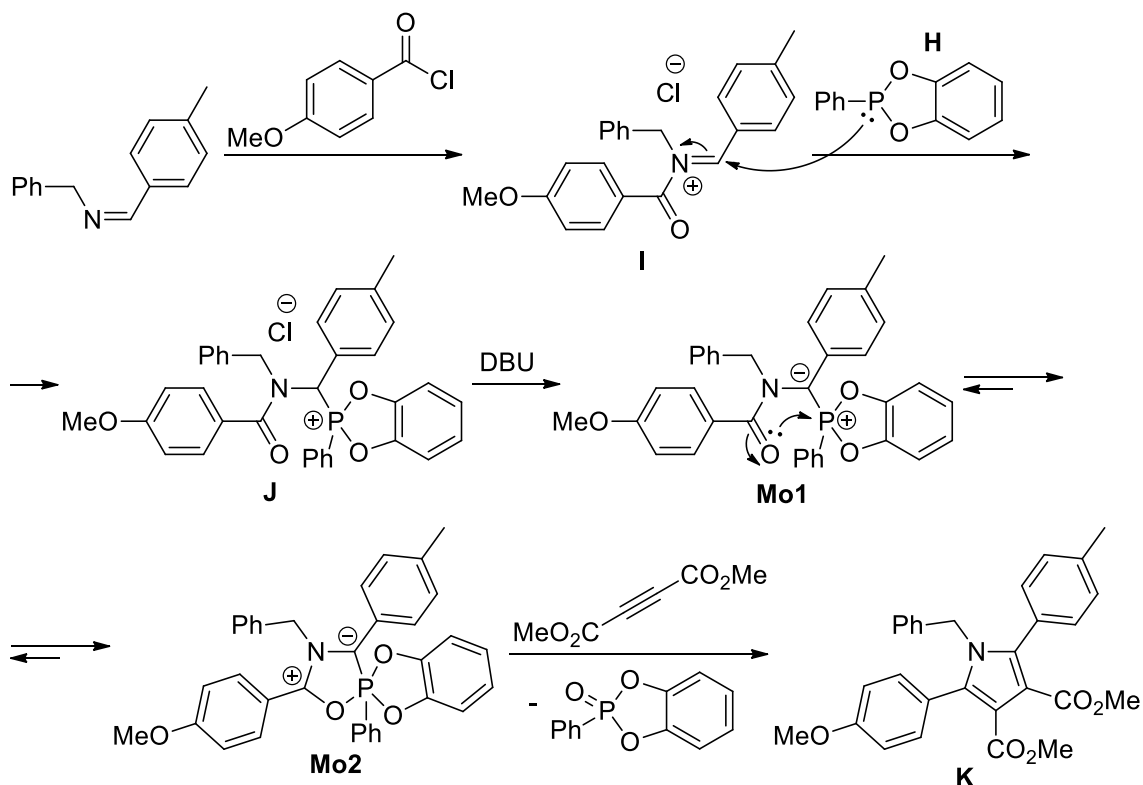
Примерный механизм дегидратации *N*-ацетилпролина приведён ниже:



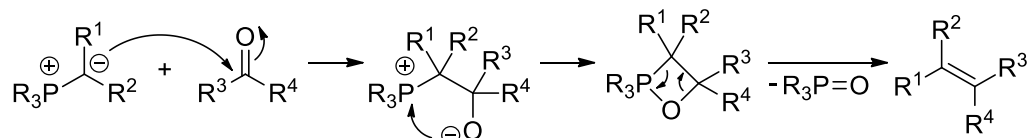
4. Исходя из способа получения **H** логично предположить, что в его структуре сохраняется фенильная группа, связанная с фосфором, а атомы хлора замещаются. С учётом того, что из масс-спектрометрических данных $M(H) = 216$ г/моль, на остальную часть молекулы (кроме фрагмента PhP) приходится 108 г/моль. Из данных ЯМР следует, что эта остальная часть молекулы содержит 2 группы неэквивалентных ароматических протонов (2H и 2H) и 3 типа ароматических атомов углерода. Вычитая массу 6 атомов углерода ароматического кольца и 4 атомов водорода, получаем 32 г/моль, что соответствует 2 атомам кислорода. С учётом следующей из данных ЯМР симметрии, приходим к тому, что в **H** с атомом фосфора связан пирокатехиновый фрагмент, тогда **G** – пирокатехин (1,2-дигидроксибензол). Исходя из данных ЯМР и того, что **H'** – широко распространённый в органическом синтезе фосфорсодержащий реагент, несложно догадаться, что это трифенилфосфин.



Так как азот в исходном имине является единственным нуклеофильным центром, а хлорангидриды, как правило, выступают как электрофилы, можно сделать вывод, что происходит ацилирование по атому азота. При этом повышается электрофильность иминиевого атома углерода. На следующей стадии атом фосфора **H** нуклеофильно присоединяется по C=N-связи **I**. Далее под действием DBU происходит отщепление протона с образованием илида фосфора – ациклической формы **Mo1**, которая затем циклизуется в мезоионную структуру **Mo2**. Последняя стадия в синтезе – присоединение алкина к 1,3-диполю с отщеплением фосфоната. Идея учёных при создании монреалонов как раз и заключалась в том, чтобы модифицировать структуру мюнхнонов, заменив отщепляющийся после 1,3-диполярного циклоприсоединения CO₂ на другую молекулу, содержащую прочную связь с атомом кислорода. Вначале в этом качестве было предложено использовать фосфиноксиды O=PR₃, для чего проводилось нуклеофильное присоединение фосфина **H'** к иминиевой соли. Однако выяснилось, что в этом случае циклическая форма монреалона не образуется, после чего было предложено заменить **H'** на фосфонит **H**, чтобы снизить электронную плотность на атоме фосфора, тем самым облегчив его нуклеофильную атаку атомом кислорода в ходе циклизации.



5. На стадии $J \rightarrow Mo1$ образуется ирид фосфора, который используется в реакции Виттига – популярном методе создания $C=C$ связей:



6. По корням названий можно понять, что соединения названы по городам, в которых их впервые получили: сидноны – Сидней, мюнхноны – Мюнхен, монреалоны – Монреаль.

Литература:

- 1) Z. P. Demko Z. P., K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 7945–7950.
- 2) E. M. Sletten, H. Nakamura, J. C. Jewett, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 11799–11805.
- 3) A. A. Nikitenko, M. W. Winkley, J. Zeldis, K. Kremer, A. Y. Chan, H. Strong, M. Jennings, I. Jirkovsky, D. Blum, G. Khafizova, G. T. Grosu, A. M. Venkatesan, *Org. Process Res. Dev.*, **2006**, 10, 712–716.
- 4) H. U. Reissig, R. Zimmer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, 53, 9708–9710.
- 5) R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer, F. C. Schaefer, *Chem. Ber.*, **1970**, 103, 2611–2624.
- 6) D. J. S. Cyr, B. A. Arndtsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12366–12367.
- 7) D. J. S. Cyr, M. S. T. Morin, F. Bélanger-Gariépy, B. A. Arndtsen, E. H. Krenske, K. N. Houk, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 4261–4273.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы A, B, C₁ и C₂ – по 0.75 балла	3 балла
2.	<p>Восемь резонансных структур – по 0.25 балла <i>За каждую неверную резонансную структуру – штраф 0.25 балла.</i></p> <p>Выбор двух резонансных структур, иллюстрирующих возможность Sy вступать в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения – по 0.25 балла <i>За выбор каждой лишней резонансной структуры – штраф 0.25 балла.</i></p> <p><i>Если в результате наложения штрафов получаются отрицательные баллы, то выставляется 0 баллов (подсчёт идёт независимо для каждой части вопроса).</i></p>	2.5 балла
3.	<p>Структурные формулы D, F, Sy1 и Mu1 – по 1 баллу <i>Для Sy1 и Mu1 засчитывается любая верная резонансная структура.</i></p> <p>Структурные формулы E₁ и E₂ – по 0.75 балла</p>	5.5 баллов
4.	<p>Структурные формулы H, I, J, K, Mo1 и Mo2 – по 1 баллу <i>Для Mo2 засчитывается любая верная резонансная структура.</i></p> <p>Структурные формулы G и H' – по 0.75 балла</p>	7.5 баллов
5.	Указание на реакцию Виттига (название, словесное описание или схема) – 0.5 балла	0.5 балла
6.	<p>Названия трёх городов – по 0.25 балла <i>В случае ответа «города», без перечисления конкретных мест – 0.25 балла</i></p> <p>Причина выбора таких названий (указание на место получения) – 0.25 балла</p>	1 балл
	ИТОГО:	20 баллов

Задания второго теоретического тура

Все ответы в Вашем решении должны быть обоснованы логически или подтверждены расчетами, формулы для расчета, если они не даны в условии, также должны быть приведены!!! Ответ без обоснования не оценивается!

Во второй теоретический тур включены четыре блока задач: «Неорганическая химия», «Органическая химия», «Химия и жизнь» и «Физическая химия». Каждая задача оценивается в 25 баллов. В Ваш актив будут зачтены четыре (4) решённые Вами задачи с максимальным результатом.

- участники из 9 классов выбирают задачи не менее чем из двух (2) различных блоков;

- участники из 10 классов выбирают задачи не менее чем из трёх (3) различных блоков;

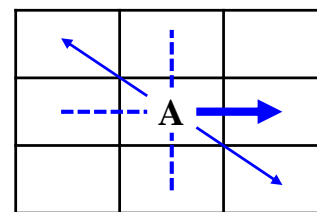
- участники из 11 классов выбирают по одной задаче из каждого блока,

Неорганическая химия

Задача Н-1 (только для 9 класса)

«Выручай, сосед!»

Металл **A** не имеет своих минералов, его получают преимущественно переработкой отходов производства элементов **M1**, **M2** и **M3**, соседствующих с ним



Геохимическая звезда

в длиннопериодной версии Периодической Таблицы. Элементы **M1**, **M2** и **M3** в природе встречаются в виде бинарных веществ **X**, **Y** и **Z**. Особенностью этих достаточно распространенных минералов является то, что на один атом металла в их стехиометрической формуле приходится одна и та же масса неметалла, а массовая доля металла в **Z** больше, чем в **Y**.

При разложении безводного оксалата **B** элемента **A** при температуре около 350 °С потеря массы составляет 50.24 % (*р-ция 1*), при этом образуется смесь газов с относительной плотностью по воздуху 1.425 и твердый оксид **B** черного цвета, отвечающий целой степени окисления **A**. Растворение **B** в соляной кислоте сопровождается образованием соли **Г** и выделением бесцветного газа (*р-ция 2*).

Для отделения металла **A** от хлорида металла **M1** смесь переплавляют с хлоридом натрия (*р-ция 3*), при этом в шлаке концентрируется **A** в виде трёхэлементного соединения. Шлак обрабатывают серной кислотой, при этом **M1** осаждается в виде нерастворимой в кислотах соли (*р-ция 4*), из полученного раствора действием **M2** выделяют металл **A** (*р-ция 5*). Для того, чтобы избавиться от избытка **M2**, слиток **A** переплавляют под слоем щёлочи (*р-ция 6*).

Металл **M2** выделяют и очищают ректификацией. Остатки ректификации **M2** подвергают плавке с едким натром при 470 °С (*р-ция 6 не ошибка!*) для удаления остатков **M2**. Затем проводят вторую плавку с добавлением NaNO_3 для окисления **A** из металлического состояния в нерастворимый в щёлочи остаток (*р-ция 7*).

При плавке концентратов **M3** при высокой температуре происходит испарение **M3** и некоторых примесей, а затем их конденсация в виде пыли, которую растворяют в растворе H_2SO_4 , (*р-ция 8*), далее добавляют 6 М соляную

кислоту и хлорид аммония для извлечения четырехэлементного соединения **М3** (*р-ция 9*). Оставшийся раствор подвергают электролизу для получения металла **А**.

Элементы **М4** и **М5** также являются соседями **А** по таблице, но почти никогда не загрязняют его источники: **М4** в условиях пирометаллургии слишком летуч, а **М5** заметно отличается по геохимическому поведению от **А**.

Остальные соседи **М6** – **М8** часто загрязняют **А**. Действием водного раствора аммиака на загрязненный сернокислый раствор **А** отделяют **М6**, т.к. он единственный остаётся в растворе (*р-ция 10*). Из выпавшего осадка извлечь **М8** можно путём добавления избытка натриевой щёлочи (*р-ция 11*). Металлический **А** очищают от **М6** нагреванием металла под слоем глицерина с $I_2 + KI$ (*р-ция 12*), а от **М7** – нагревая его с NH_4Cl и отделяя солевой остаток от слитка (*р-ция 13*).

1. Определите вещества **А** – **Г**. Запишите уравнения реакций **1** и **2**.
2. Определите элементы **М1** – **М8**.
3. Запишите уравнения реакций **3** – **13**.

Задача Н-2 (только для 9 класса)

Химия элемента **Х** очень интересна и разнообразна, однако работа с соединениями **Х** требует строгого соблюдения техники безопасности.

В природе **Х** встречается в том числе в самородном виде. Простое вещество **А1**, образованное элементом **Х**, можно перевести в раствор действием азотной кислоты, при этом добавление разбавленной азотной кислоты при охлаждении к избытку **А1** приводит к соли **А2** (*р-ция 1*). Если же использовать горячую концентрированную азотную кислоту и недостаток **А1**, то продуктом реакции будет соль **А3** (*р-ция 2*). При нагревании коммерчески доступный моногидрат соли **А3** ступенчато разлагается: при температуре ниже $360\text{ }^\circ\text{C}$ с образованием красного остатка **А4** (*р-ция 3*), а при более высокой температуре с образованием лишь газообразных продуктов (*р-ция 4*).

Интересной особенностью является низкая растворимость соли **X** с основанием кислоты **Y** (кислотный остаток присутствует в таблице растворимости). Так взаимодействие натриевой соли **Y** с раствором **A2** приводит к выпадению светочувствительного осадка **A5** (*р-ция 5*), который под действием света постепенно диспропорционирует на **A1** и **A6** (*р-ция 6*). Вещество **A6** можно получить добавлением концентрированной **Y** к суспензии **A4** (*р-ция 7*). Отметим, что электролиз раствора **A6** с использованием графитовых электродов (*р-ция 8*), приводит к выделению на одном из электродов газовой смеси с плотностью 1.577 г/л (при $p = 10^5$ Па и $t = 27$ °С), которая при пропускании через баритовую воду уменьшается в объеме в три раза.

Несмотря на сложности в работе, производные **X** имеют широкий спектр применения, от катализаторов в органическом синтезе до инициаторов взрывчатых процессов. Так, взрывчатое вещество **A7** получают путем взаимодействия **A3** с этиловым спиртом C_2H_5OH в среде разбавленной азотной кислоты (*р-ция 9*). Соединения **X** нашли применение и в качественном анализе. Подщелоченный раствор соли **A8** используется для обнаружения катиона ??? (*р-ция 10*), при этом в результате реакции выпадает буро-красный осадок моногидрата **A9**. Отметим, что взаимодействие растворов **A3** и **A8** приводит к выпадению красно-оранжевого осадка **A10** (*р-ция 11*), при этом по *реакции 11* из 1.60 г **A8** можно получить не более 1.85 г **A10**.

Соль **A9** является производным основания **A11**, которое в виде желто-коричневого осадка получают путем добавления к суспензии **A4** концентрированного раствора аммиака (*р-ция 12*). Действие раствора иодоводородной кислоты на полученное **A11** приводит к соли **A9** (*р-ция 13*), при этом из 1.32 г **A11** можно получить не более 1.58 г **A9**.

6. Определите описанные вещества **A1** – **A11** и **Y**.

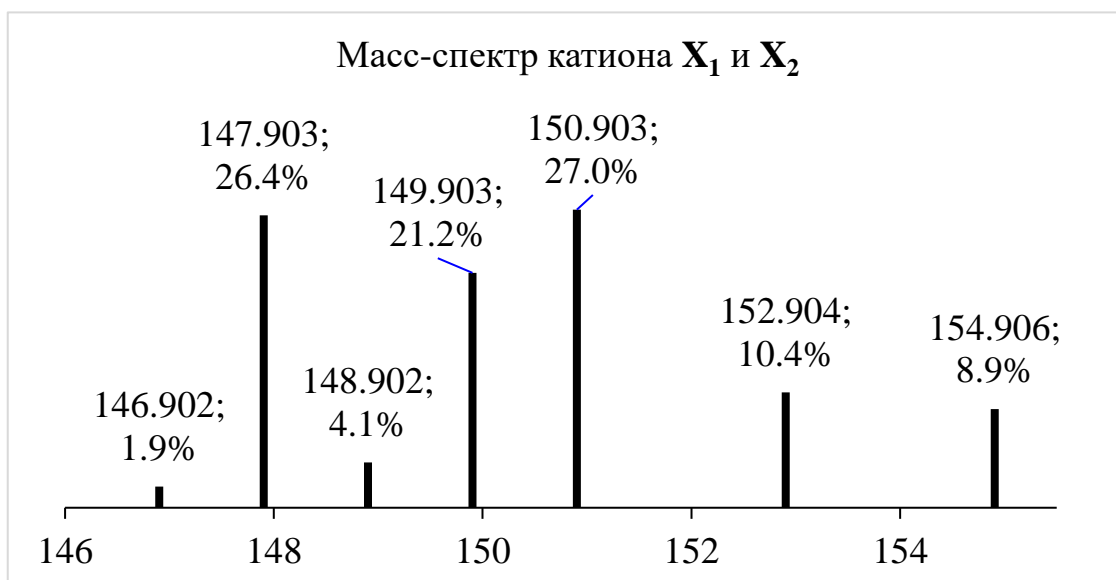
7. Напишите уравнения *реакций 1 – 13*.

Задача Н-3 (только для 9 и 10 классов)

Такой разный и такой один...

*То, что восхищает нас в видимой красоте,
это всегда лишь невидимое.*

Простое вещество, образованное элементом **Z**, позволило совершить ряд фундаментальных открытий. При его взаимодействии с одним из сильнейших окислителей **X** – бинарным веществом темно-красного цвета, образуется ряд похожих соединений, из которых можно выделить два основных – **X₁** и **X₂**. Их строение достаточно долго подвергалось обсуждению и сомнению, но на данный момент достоверно известно, что в их состав входит двухатомный катион (его масс-спектр приведен на рисунке).



При реакции **Z** с **X** можно выделить продукты **X₁** или **X₂**, которые легко разлагаются во влажном воздухе. В ходе гидролиза 171.1 мг **X₁** выделяется 48.9 мг **Z** и такое же количество **Z** можно получить при гидролизе 279.1 мг **X₂**. Молекулы вещества **X** имеет октаэдрическое строение и конфигурацию центрального атома ...*d⁴*.

Следующим ярким открытием в химии **Z** оказался ряд веществ **Z₁ – Z₃**, которые представляют собой твёрдые порошки и образуются при взаимодействии **Z** с газом **Y** (*p-ция 1 – 3*). Все эти соединения достаточно легко гидролизуются, а в ряду **Z₁ – Z₃** молярная масса соединений возрастает. Стоит также отметить, что при гидролизе **Z₁** (*p-ция 4*) и **Z₃** (*p-ция 5*) образуется только по одному

веществу, содержащему элемент Z , а при взаимодействии Z_2 с водой могут протекать две реакции (*р-ции 6 и 7*).

1. Определите соединения X , Y , Z , X_1 , X_2 , $Z_1 - Z_3$.
2. Запишите уравнения реакций **1 – 7**.
3. Изобразите пространственное строение молекулы Z_1 .
4. Получение какого соединения в последствии привело к открытию X_1 и X_2 , а также положило начало исследованиям в этой области химии?

Позже была показана необычная способность атомов Z выступать в роли лигандов. При пропускании 655.0 мг Z через раствор 211.2 мг C_1 (получен при взаимодействии 163.8 мг металла C с газом Y) в смеси HF/SbF_5 образуются 297.6 мг красных кристаллов вещества C_2 с выходом 22 % при температуре $-78\text{ }^\circ\text{C}$ (*р-ция 8*). Особенностью соединения C_2 является то, что металл C в его составе проявляет необычную для него степень окисления. При разложении C_2 в вакууме образуется соединение C_3 (*р-ция 9*), в котором атом металла сохраняет свою степень окисления, а потеря массы составляет 58.92 %.

В реакции **8** помимо комплексообразования происходит окисление Z с образованием трёхэлементного продукта B . Анион соли B имеет структуру четырёх последовательно соединённых между собой октаэдров, в соединении катион и анион входят в соотношении 1 : 1. При гидролизе 103.8 мг B образуется 4.555 мл (при н.у.) газовой смеси, после пропускания её над нагретым медным порошком получили 4.049 мл газа Z (при н.у.).

5. Определите металл C , соединения $C_1 - C_3$ и B .
6. Напишите уравнение реакций **8 – 9**.
7. Как в лабораторных условиях добиваются температуры $-78\text{ }^\circ\text{C}$?

Задача Н-4 (только для 9 и 10 классов)

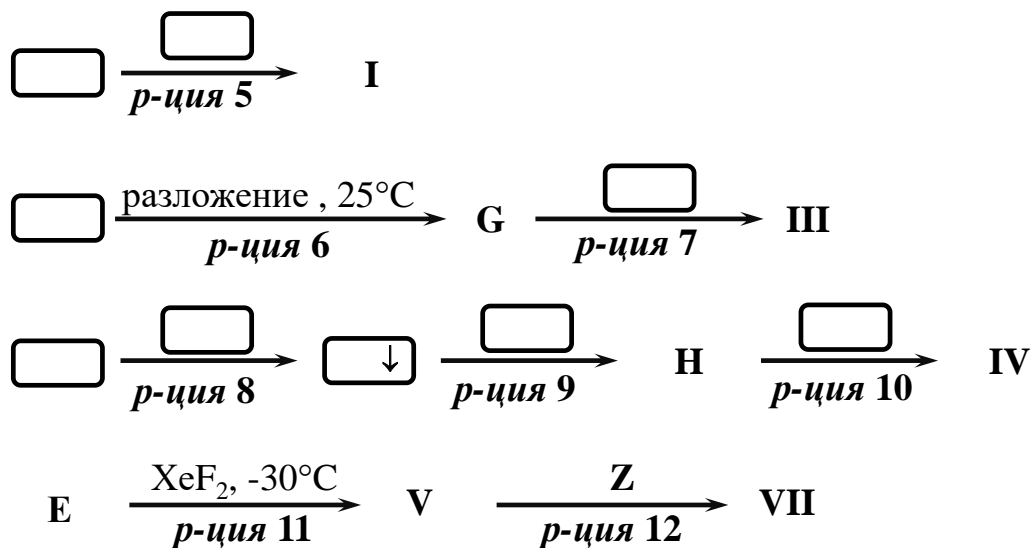
Серебристо-белое простое вещество A , образованное элементом X , растворяется при кипячении в растворе $NaOH$ с образованием двух солей B_1 и B_2 (*р-ция 1*), причём соли B_2 образуется в 1.567 раз больше по массе, чем соли B_1 . A сгорает в кислороде с образованием вещества C (*р-ция 2*), которое при нагревании с углём и хлором даёт D (*р-ция 3*).

Элемент **X** образует довольно необычные соединения **I – V, VII**, а **VI** описано только теоретически. Главным исходным веществом, содержащим **X**, для некоторых из них является жидкое вещество **E**. Его синтезируют по реакции **D** и вещества **Y** (*р-ция 4*), которое содержит **Li**, не содержит **X** и часто используется в органическом синтезе. Ниже приведены результаты масс-спектрометрического анализа вещества **E**:

m/z	130	131	145	146	160	175
Относительная интенсивность	18.8	15.6	81.3	5.4	100	15.6

В таблице содержатся сведения только для пиков с самыми распространёнными изотопами, пиков с другим количественным и качественным составом в спектре не было обнаружено. Каждый ион имеет заряд +1. На основании анализа изотопного распределения известно, что пик с наибольшим значением m/z содержит 13 атомов в своем составе.

Вещества **I, III – V, VII** были получены по следующей схеме:

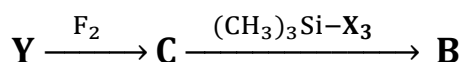


На месте пропусков находятся реагенты: **A, E, F, H, F₂, AgN₃, KI + H₂O**, и дважды **XeF₂**. Вещества **F – H** содержат **X**, вещества над стрелками и **Z** не содержат **X**. Вещества **II – VI** имеют одинаковый качественный состав, массовая доля **X** в ряду **I – VII** возрастает; **I** – единственный продукт реакции **5**. Вещество **Z** похоже на **Y**, но вместо **Li** содержит **Zn**. Вещество **II** было получено только в качестве примеси в реакции **10**.

1. Определите вещества **A**, **B**₁, **B**₂, **C** – **H**, **Y** – **Z**, **I** – **VII**.
2. Напишите уравнения реакций **1** – **12** (реакцию получения **II** записывать не нужно).
3. Для каждого пика из таблицы определите соответствующий ему ион.

Задача Н-5 (только для 9 и 10 классов)

Вещества, богатые элементом **X**, могут рассматриваться как высокоэнергетические материалы, поскольку при их разложении выделяется много тепла. Это связано с образованием в процессе разложения простого вещества **X**₂, содержащего в своей молекуле очень прочную ковалентную связь ($E_{\text{св}} = 945$ кДж/моль). Такие свойства открывают возможности применения этих соединений для хранения энергии, а также в качестве взрывчатых веществ и компонентов ракетного топлива. Исторически наиболее доступными из таких соединений являются соли необычной кислоты **A**. Соединение **B**, взрывающееся от прикосновения металлическим шпателем, можно синтезировать, исходя из металла **Y**, по следующей схеме:



1. Расшифруйте элемент **X**, металл **Y** и соединения **A** – **C**. Напишите уравнения реакций в соответствии со схемой. При взрыве 100 мг бинарного вещества **B** выделяется 62.3 мл **X**₂ (при н.у.).

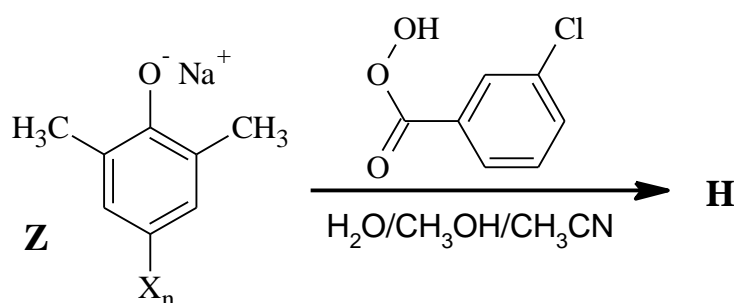
Еще одно соединение **D**, формально содержащее в себе кислотный остаток кислоты **A**, впервые синтезировано в 1894 году, и представляет собой чрезвычайно взрывчатые кристаллы. При его разложении образуются два газа в мольном соотношении 1 : 3, причем молекулы этих газов изоэлектронны друг другу.

2. Предложите состав и структурную формулу соединения **D**, а также схему его синтеза с использованием в качестве исходных соединений этих двух газов и любых других реагентов, не содержащих элемент **X**.

Высокоэнергетическая аллотропная модификация элемента **X** может быть получена из соли **E** и простого вещества **F**, взятых в отношении 2 : 1, в четыреххлористом углероде при 0 °С, второй продукт этой реакции – бинарное соединение **G**.

3. Приведите формулы соединений **E** – **G**. Массовая доля металла в соединениях **E** и **G** равна 71.97 % и 75.26 % соответственно.

В 2017 году получен ряд солей металлов, содержащих циклический анион X_n^- , являющийся формально гомологом аниона кислоты **A**. Источником элемента **X** для натриевой соли **H** служило органическое соединение **Z**, содержащее в себе уже готовый фрагмент из атомов **X**. Синтез проведен по следующей схеме:



4. Определите состав соединения **H** и напишите уравнение реакции его получения, используя структурные формулы для органических соединений. Известно, что массовая доля **X** в кристаллогидрате **H** составляет 47.62 %.

5. Объясните стабильность аниона X_n^- . Будет ли иметь циклическое строение частица, имеющая такой же состав, но положительный заряд? Приведите её структурную формулу.

Ещё более высокую ценность в области высокоэнергетических соединений могут представлять соли, содержащие элемент **X** одновременно в катионе и анионе. Давно известно бинарное соединение **I**, содержащее 93.33 % элемента **X**.

6. Приведите две возможные формулы соли **I**.

В 2019 году синтезирован ряд солей, содержащих анион X_n^- и различные неметаллические катионы, в частности, соединение **J**.

7. Найдите состав и изобразите структурную формулу катиона (укажите примерные значения валентных углов $\sim 180^\circ$, $\sim 120^\circ$, $\sim 109.5^\circ$, $\sim 90^\circ$) соли **J**, в которой содержится 87.46 % **X** всего и 77.72 % **X** в катионе. Также известно, что катион содержит всего 3 типа атомов **X** и 3 типа атомов водорода.

Задача Н-6 (только для 9 и 10 классов)

Трёхэлементное соединение **X** стабильно даже при высоких температурах, обладает высокой твёрдостью, а также диэлектрическими свойствами, что делает его перспективным материалом для создания термостойких покрытий.

Для получения **X** используются соединения **Y** и **Z**, представляющие собой нитрат металла **M** и хлорид металла **N** соответственно. Синтез **X** требует очень точного соотношения реагентов. Для установления точного состава **Y** навеску массой 4.0130 г поместили в тигель массой 56.7230 г и прокалили в муфельной печи в течение нескольких часов при температуре 1200 К (*р-ция 1*). Масса тигля с веществом после прокаливания составила 58.2670 г. Полученное вещество пересыпали во взвешенную лодочку (потеря вещества при пересыпании – 4.79 %), которую поместили внутрь трубчатой печи и нагревали при 1200 К в атмосфере водорода (*р-ция 2*). Затем образец охладили в инертной атмосфере и взвесили, его масса составила 1.2603 г. Известно, что металл **M**, содержащийся в **Y**, имеет единственную устойчивую в водных растворах степень окисления.

1. Определите металл **M**, содержащийся в **Y**, и количество молекул воды на одну формульную единицу **Y** с точностью до сотых.
2. Запишите уравнения реакций 1 – 2.

Для определения состава **Z** вскрыли герметичный пакет и растворили 0.5093 г **Z** в растворе КОН (*р-ция 3*), раствор нейтрализовали азотной кислотой, добавили HF для маскировки металла **N** и прибавили избыток нитрата серебра (*р-ция 4*). Полученный белый осадок отфильтровали и высушили. Его масса составила 1.3509 г. Известно, что металл **N**, содержащийся в **Z**, находится в самой стабильной для него степени окисления и не проявляет окислительных свойств.

3. Определите **Z**. Напишите уравнения реакций 3 и 4.
4. Что произойдет, если нарушить герметичность упаковки с **Z**? Приведите уравнение реакции. Как можно сохранить **Z**, если пакет уже вскрыли?

Для синтеза **X** приготовили два раствора: (1) водный раствор 4.1146 г **Y**; (2) 250.00 мл этанольного раствора 25.0000 г **Z**. Затем смешали весь раствор (1), 8.474 мл раствора (2) и добавляли по каплям 3 %-ный раствор аммиака до pH \approx 11. Выпавший осадок отфильтровали и прокалили в муфельной печи до образования **X**.

5. Определите формулу X. Почему X не получают прокаливанием двух бинарных веществ?

Для подтверждения состава X провели рентгенофазовый анализ кристаллического порошка. Метод основан на анализе дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решётке. Отражаясь от упорядоченных слоев атомов, рентгеновские лучи накладываются друг на друга и создают на детекторе совокупность дифракционных максимумов (рефлексов). Полученное изображение (рентгенограмма) позволяет определить положение и интенсивность этих рефлексов. Рентгенограмма строится в координатах «интенсивность» от «удвоенного угла дифракции (2θ)» и служит точным графическим паспортом вещества.

Отражения от плоскостей с индексами Миллера hkl (021), (202), (422) отмечены на рентгенограмме (на отдельном листе).

6. С помощью линейки определите положение максимумов отмеченных пиков и рассчитайте параметры ромбической элементарной ячейки X (параметры a , b , c различные, а все углы в элементарной ячейке равны 90°).

Плотность X определили гидростатическим методом, для этого образец массой 10.00 г, подвешенный на нити, поместили в стакан с водой. В результате этого масса погруженного образца составила 8.53 г.

7. Рассчитайте плотность X и определите количество формульных единиц в элементарной ячейке.

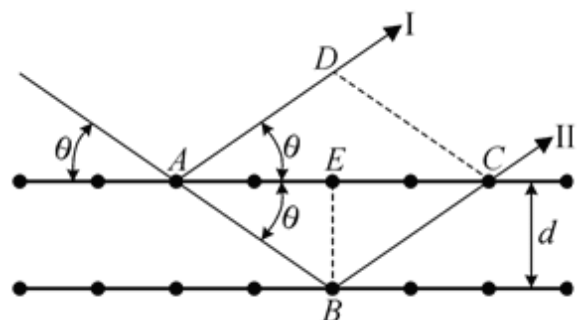
8. Также на рентгенограмме присутствуют рефлексы отмеченные «?», определите для этих линий индексы Миллера hkl .

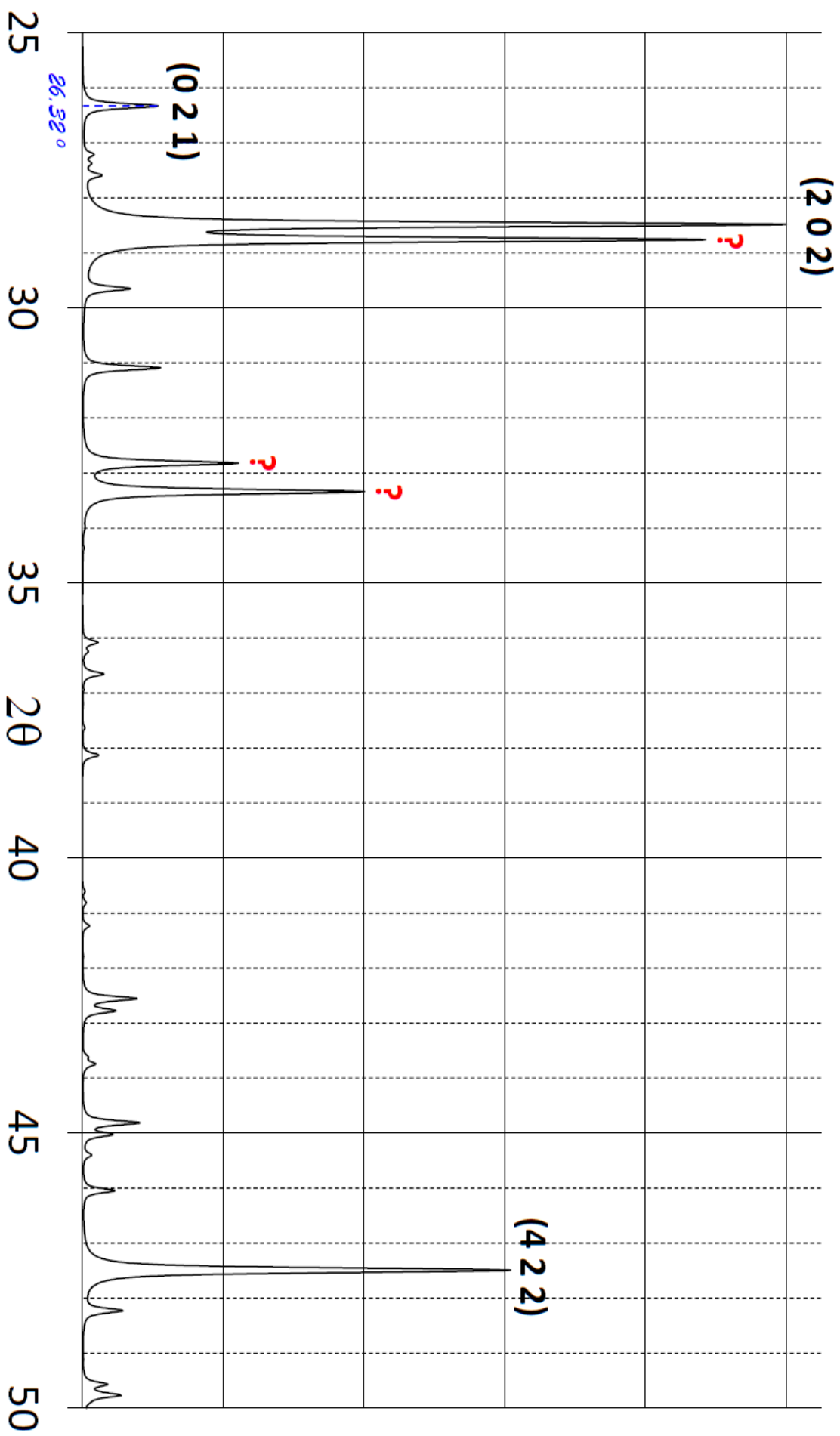
Справочные данные:

Закон Вульфа-Брэгга: $2d \cdot \sin\theta = n\lambda$, где d – расстояние между параллельными плоскостями кристаллической решётки, θ – угол рассеяния рентгеновских лучей, λ – длина волны рентгеновских лучей (в данном эксперименте $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), n – порядок дифракции (для расчетов примите $n = 1$).

Для ромбической сингонии d связано с индексами Миллера и параметрами ячейки следующим образом:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}$$





Задача Н-7

Задача памяти Вячеслава Алексеевича Емельянова

*«Более целого года трудился я над этим предметом,
но наконец, открыл...*

*Этот новый металл, который мною был назван ...
в честь нашего Отечества!»*

Карл Карлович Клаус, 1844 г.

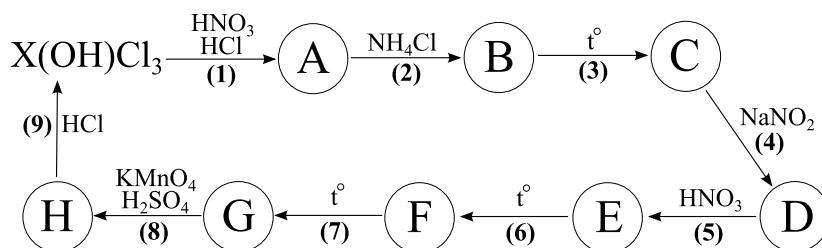
В 2025 году ушел из жизни Вячеслав Алексеевич Емельянов, посвятивший более 25 лет Всероссийской олимпиаде школьников. Он был замечательным преподавателем, воспитавшим многих учеников. Большая часть его научной работы, осуществлявшейся в Институте неорганической химии СО РАН, посвящена нитрозокомплексам самого «русского» металла **X**.

Одним из коммерчески доступных реактивов соединения металла **X** является так называемый растворимый в воде « $X(OH)Cl_3$ ». Для перевода в нитрозокомплексы его на первой стадии выпаривают на песчаной бане с концентрированной азотной кислотой до получения густого сиропа. Затем приливают концентрированную соляную кислоту и выпаривают до половины объема для образования вещества **A**, в котором есть три типа лигандов: один двухатомный, два трёхатомных и три одноатомных (*р-ция 1*). При добавлении к раствору **A** раствора NH_4Cl выпадают кристаллы вещества **B** ($\omega(X) = 29.4\%$) пурпурного цвета (*р-ция 2*). Если вместо хлорида аммония использовать хлорид калия, то образуется соединение **I**, содержащее такой же двухзарядный анион, структура которого указана на второй схеме.

Продуктами термического разложения **B** при $330\text{ }^\circ\text{C}$ в инертной атмосфере являются молекулярный (незаряженный) комплекс **C** с тремя типами лигандов и хлороводород (*р-ция 3*). Про **C** известно, что те лиганды, которых два, расположены в *транс*-конфигурации. Если **C** обработать при нагревании раствором нитрита натрия, то получится молекулярный комплекс **D** (*р-ция 4*). Стоит отметить, что взаимодействие *транс*- $Na_2[X(NO)(NO_2)_4(OH)]$ с концентрированным раствором аммиака приводит к замещению двух нитрит-ионов и образованию изомерного для **D** соединения – **D'**, что связано с сильным *транс*-влиянием координированных

нитрит-ионов. Если к навеске **D** добавить 6 М азотную кислоту и нагреть, то произойдет замещение всех анионных лигандов на координированные нитрат-ионы и образование комплексного соединения **E** (*p-ция 5*).

Термолиз вещества **E** в инертной атмосфере протекает через две «ступеньки» (выход на постоянную массу). При 245 °С остается 44.2 % по массе с образованием необычной фазы **F** (*p-ция 6*), глядя на формулу которой, хочется назвать **F** оксидом. Но всё-таки состоит **F** из 3-х элементов, поэтому оксидом не является. При увеличении температуры до 400 °С **F** разлагается до **G** (*p-ция 7*), что соответствует остатку 37.9 % относительно исходной массы **E**. В свою очередь, **G** можно окислить KMnO_4 с добавлением H_2SO_4 и отогнать **H** из раствора (*p-ция 8*). Чтобы снова вернуться к « X(OH)Cl_3 », необходимо пропускать газообразный **H** через концентрированную соляную кислоту до получения красно-коричневого раствора, который разбавляют 4-кратным объёмом воды и оставляют на сутки (после этого раствор не должен выделять хлор при пропускании CO_2), после чего раствор выпаривают до сиропообразной консистенции (*p-ция 9*).

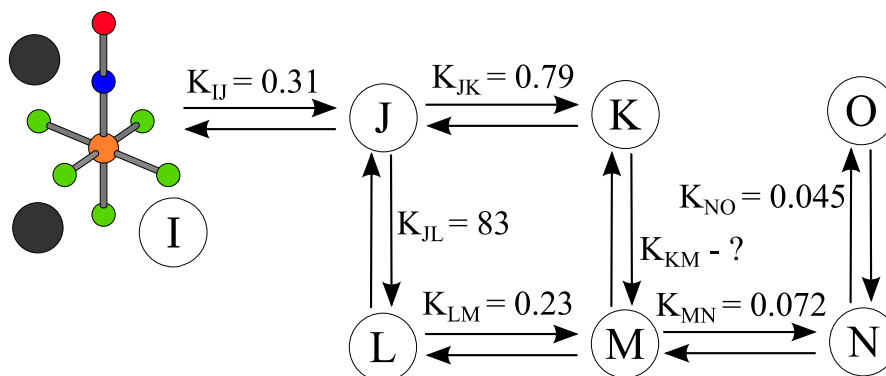


Все соединения **A – O**, кроме некоторых двух, имеют общую группу $(\text{XNO})^{3+}$.

1. Определите металл **X** и соединения **A – H**. Приведите уравнения реакций 1 – 9. Изобразите структурные формулы **D** и **E**.
2. Зачем при получении « X(OH)Cl_3 » из **H** в реакции 9 необходимо условие, что раствор не должен выделять хлор при пропускании CO_2 ?

С помощью ЯМР-спектроскопии на ядрах ^{99}X и ^{15}N можно изучить процессы замещения хлорид-ионов на молекулы воды при комнатной температуре. Запись « K_{IJ} » обозначает константу равновесия для процесса перехода из **I** в **J**. При этом K_{JL} и K_{KM} являются константами изомеризации, а все остальные – константы процессов замещения одного хлорид-иона на молекулу воды. Напомним, что **I** образуется из **A** путем добавления хлорида калия. Известно, что в соединениях

I, J, K есть общая координата (общая ось) с 4 атомами, чего нельзя сказать про **L – O**, а *транс*-влияние воды в этих комплексах слабее хлорид-иона.



3. Приведите структурные формулы **J – O**.
4. Вычислите значение константы изомеризации K_{KM} . Чему равно значение суммарной константы K_{IO} для перехода из **I** в **O**?
5. Если поддерживать концентрацию хлорид-иона постоянной 1 М, то какой **X**-содержащей формы в растворе будет больше всего?

Задача Н-8

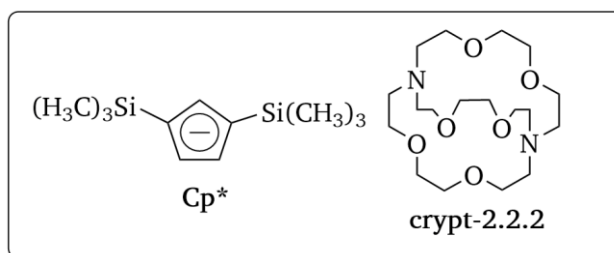
– Да что вы вообще знаете о ...?
– Я открыл ...

Наиболее востребованным соединением металла **X**, происхождение название которого можно описать словосочетанием “*dwarf ...*”, является жёлто-коричневое вещество **A** со структурой флюорита. Высокотемпературное взаимодействие **A** с триодидом алюминия позволяет получить интересное соединение **B** (*р-ция 1*), с молярной массой менее 666 г/моль. Будучи окрашенным в ярко-зелёный цвет, оно выиграло в лотерею температуру плавления – 777 °С. Продуктом его обработки с помощью раствора натрия в жидком аммиаке (*р-ция 2*) является вещество **C** с нечётным числом протонов в формульной единице, кристаллизующееся в структурном типе галита. Предполагается, что эта реакция протекает в две стадии: восстановление **B** до мелкодисперсного простого вещества **X** и его последующее растворение в жидком аммиаке с образованием **C** и водорода.

Высокотемпературное окисление соединения **C** кислородом приводит к образованию упомянутого ранее соединения **A** (*р-ция 3*), а растворение **C** в 3 М соляной кислоте – к образованию окрашенного в сине-фиолетовый цвет раствора

вещества **D** (*p-ция 4*). При добавлении к нему жёлтой кровавой соли образуются светло-синий осадок труднорастворимого кристаллогидрата **E** (*p-ция 5*), аналогичного берлинской лазури и содержащего 13.64 % азота по массе.

Для элемента **X** получены соединения и в более низких степенях окисления. При обработке ярко-зелёного вещества **B** с помощью раствора KCr^* в диэтиловом эфире образуется голубое вещество **F** (*p-ция 6*), которое при добавлении в реакционную смесь эквимолярного количества KCs_8 и криптанда crypt-2.2.2 быстро превращается в тёмно-фиолетовые кристаллы вещества **G** (*p-ция 7*).



Удобным методом перевода металла **X** в его наиболее устойчивую степень окисления является его растворение в азотной кислоте в присутствии небольшого количества фторид-ионов, приводящее к средней соли **H**. Добавление к полученному раствору иодата натрия позволяет получить малорастворимое вещество **I** (*p-ция 8*), которое при повышенной температуре превращается в **A** (*p-ция 9*). При упаривании раствора, содержащего **H** и нитрат таллия(I), образуются кристаллы вещества **J** (*p-ция 10*). Длительное окисление смеси **A** и оксида лития кислородом приводит к образованию соли **K** (*p-ция 11*), содержащей 9.39 % лития по массе.

Вещества **A** – **K** содержат атомы элемента **X** в четырёх степенях окисления, две из которых обладают существенно большей устойчивостью. Кроме того, в тексте представлены по одному веществу, содержащему **X** в его наименьшей и наибольшей положительной степенях окисления соответственно. Реакции **2** и **9** протекают без изменения степени окисления **X**.

Интересно, что сплав простого вещества **X** с двумя металлами характеризуется плотностью 8.80 г/см^3 и обладает сверхпроводящими свойствами при температурах ниже 18.5 К . В ходе сплавления объём образца уменьшается на 5.505 %. Информация о составе сплава приведена в таблице ниже:

Образец	Металл 1 ($\rho = 8.90 \text{ г/см}^3$)	Металл 2 ($\rho = 5.90 \text{ г/см}^3$)
Массовая доля в сплаве, %	9.11	53.92

Простое вещество **X** кристаллизуется в моноклинной элементарной ячейке с параметрами $a = 0.6183 \text{ нм}$, $b = 0.4822 \text{ нм}$, $c = 1.0964 \text{ нм}$, в которой единственный угол, отличный от прямого, равен $\beta = 101.79^\circ$. Число формульных единиц в ней равно одной из степеней двойки.

1. Установите состав соединений **X**, **A** – **K**. Напишите уравнения *реакций 1 – 11*.
2. Заполните пропуск в словосочетании “*dwarf ...*”, связанном с происхождением названия элемента **X**.

Задача Н-9

*Он чувствовал и различал камень по плотности.
Лесков Н.С. «Александрит»*

Одним из быстрых и точных методов оценки плотности маленьких (менее 0.3 мм) фрагментов минералов является метод флотации с использованием «плотного» раствора. Важной особенностью является то, что коэффициент преломления в растворе прямо пропорционален плотности этого раствора.

Для идентификации были выбраны 4 минерала (**A**, **B**, **C**, **D**), для которых рефрактометрическим методом были получены коэффициенты преломления раствора, при которых этот минерал начинал тонуть. **A** – 1.7207, **B** – 1.6318, **C** – 1.5200, **D** – 1.6133.

1. По приведённым в условии кристаллическим решеткам и данным рефрактометрии определите формулы минералов **A** – **D**. Дополнительно известно, что красные атомы – кислород, белые – водород. В **A** молярные массы самых тяжёлых элементов отличаются менее чем на 20 %. Минерал **B** люминесцирует в УФ-лучах, его часто путают с сапфиром, а при сгорании окрашивает пламя в жёлто-зелёный цвет.

«Плотный» раствор является водным раствором двух веществ **F** и **M** одинакового качественного состава, насыщенный раствор имеет очень высокую плотность (до 5 г/мл), что и обуславливает его использование для исследования минералов. Результаты термогравиметрического анализа веществ **F** и **M** представлены на графиках. В спектре ^1H -ЯМР **F** имеет один пик при 8.5 ppm,

а **М** – при 3.1 ppm. В спектре ^{13}C -ЯМР **F** имеет один пик при 172 ppm, а **М** – два пика со сдвигами 49 ppm и 178 ppm.

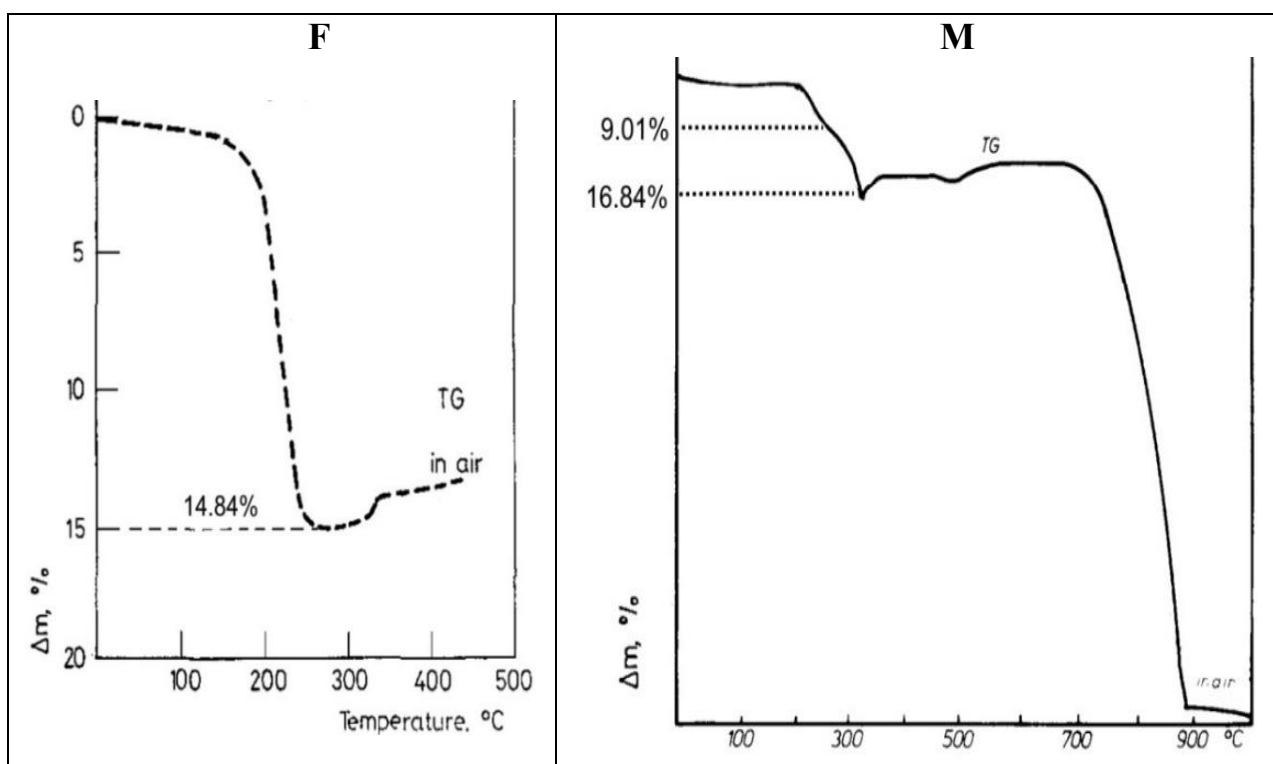
2. Определите формулы веществ **F** и **М**.
3. Чем обусловлен рост на графике для **F** при температуре больше 300 °С?
4. Объясните поведение кривой на графике для **М** после 800 °С.

Разложение **М** происходит ступенчато, на первой стадии оно теряет 9.01 % своей массы, превращаясь в вещество **О**. В виде газа улетает **Н**.

5. Определите вещества **О** и **Н**.

Справочные материалы:

Кривые потери массы для веществ **F** и **М**:



Зависимость плотности «плотного» раствора и коэффициента преломления:

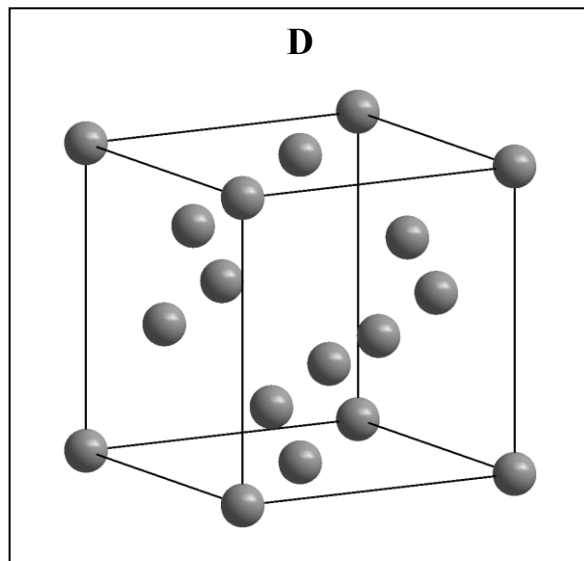
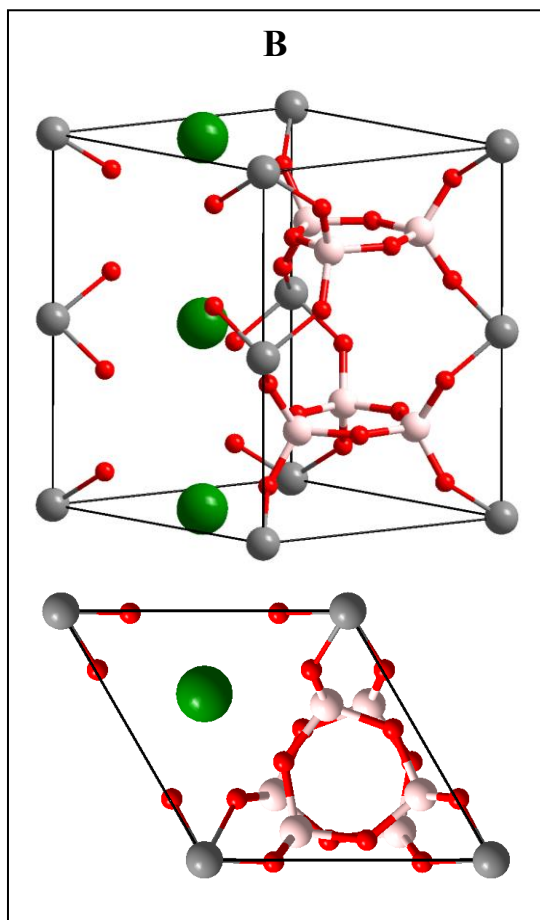
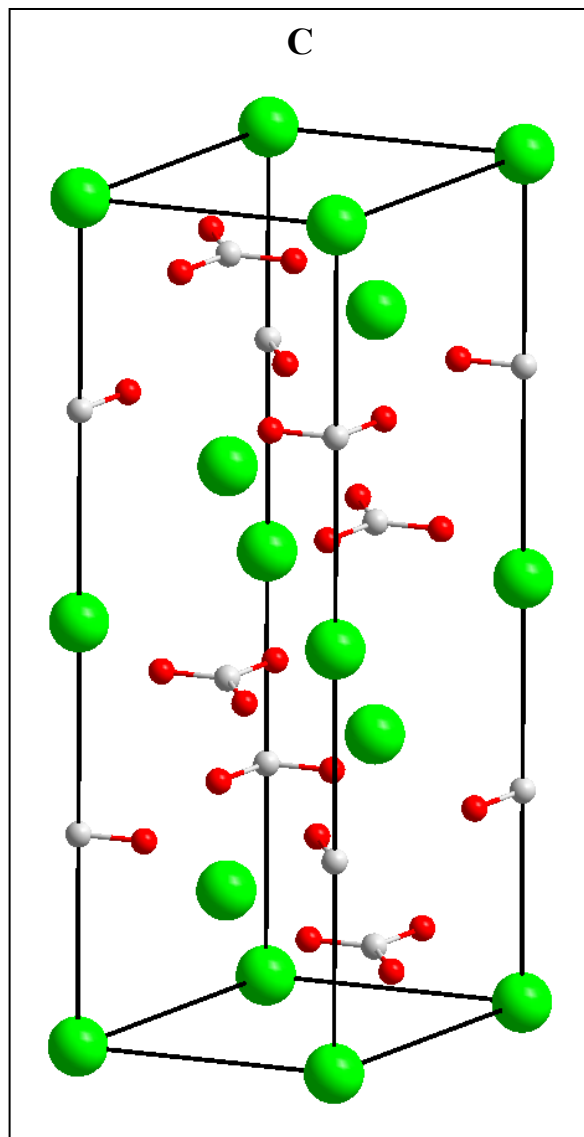
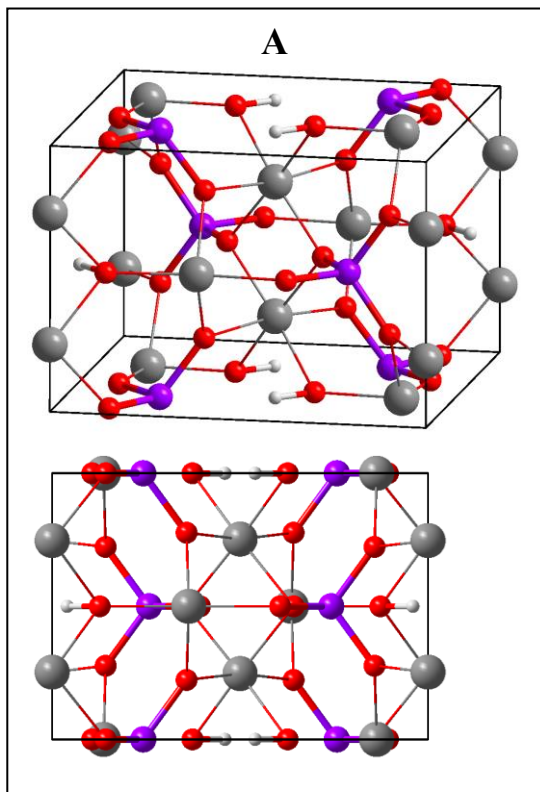
Плотность раствора, г/мл	4.233	4.069	3.889	3.562	3.341	3.157	2.950	2.815	2.378	2.157
Коэффициент преломления	1.6954	1.6769	1.6571	1.6165	1.5917	1.5727	1.5467	1.5317	1.4832	1.4561

Параметры кристаллических решеток веществ **A – D**

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	α	β	γ
A	8.306 Å	8.524 Å	6.043 Å	90°	90°	90°
B	6.643 Å	6.643 Å	9.766 Å	90°	90°	120°
C	4.990 Å	4.990 Å	17.06 Å	90°	90°	120°
D	3.567 Å	3.567 Å	3.567 Å	90°	90°	90°

Кристаллические решетки минералов А – D

(указаны только атомы, входящие в границы элементарной ячейки):



Физическая химия

Задача ФХ-1 (только для 9 класса)

Электроотрицательность

Одной из важнейших характеристик атомов, позволяющей прогнозировать устойчивость и особенности образуемых ими соединений, является электроотрицательность (χ). Первые количественные представления об электроотрицательности были заложены Полингом и Малликеном, каждый из которых предложил свою шкалу на основе измеряемых характеристик.

Малликен предложил связать электроотрицательность (χ_M) с величинами энергии ионизации (IE) и сродства к электрону (EA):

$$\chi_M = \frac{IE + EA}{2} \quad (1)$$

Полинг ввёл термодинамическую шкалу электроотрицательности (χ_P). Он обратил внимание, что прочность химической связи в гетероатомной молекуле АВ (E_{A-B}) обычно выше среднего арифметического от прочностей связей соответствующих гомоатомных молекул A_2 и B_2 . Эта разница была объяснена вкладом ионной компоненты в энергию связывания, происходящей из разности между электроотрицательностями атомов А и В:

$$E_{A-B} = \frac{E_{A-A} + E_{B-B}}{2} + (\chi_P(A) - \chi_P(B))^2 \quad (2)$$

Приняв электроотрицательность фтора за 4.00 и используя доступные на тот момент экспериментальные энергии связи в гомо- и гетероатомных молекулах, Полинг рассчитал значения электроотрицательности для большинства элементов. Именно эту шкалу чаще всего использовали для объяснения реакционной способности и физико-химических свойств молекул.

Совсем недавно, в 2021 году, российские химики Артём Оганов и Кристиан Тантардини обнаружили в шкале Полинга некоторые противоречия и предложили модифицированную шкалу (χ_o), также основанную на термодинамическом соотношении:

$$E_{A-B} = \frac{E_{A-A} + E_{B-B}}{2} [1 + (\chi_o(A) - \chi_o(B))^2] \quad (3)$$

Как и в шкале Полинга, электроотрицательность фтора в шкале Оганова была принята равной 4.00.

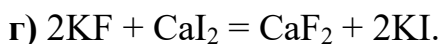
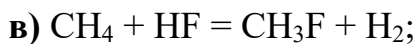
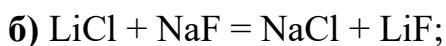
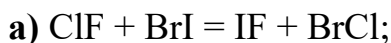
Здесь и далее в качестве размерности величин IE , EA и E будут использоваться электронвольты ($1 \text{ эВ} = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$), как это было сделано при разработке шкал.

1. В каких единицах измеряется электроотрицательность в шкалах Малликена, Полинга и Оганова?

2. Несмотря на разные шкалы, характер изменения электроотрицательности элементов в Периодической системе в целом одинаков. Опишите, как меняется электроотрицательность элементов внутри периода и внутри группы длиннопериодной Периодической системы, а также объясните, с чем связан такой характер изменения этого свойства.

3. Рассчитайте электроотрицательность углерода по Малликену, если величины энергии ионизации и сродства к электрону для него составляют 1086.4 и 121.6 кДж·моль⁻¹ соответственно.

4. Допуская, что уравнение Полинга (уравнение 2) полностью корректно, определите знак изменения энтальпии ($\Delta_r H^\circ$) следующих газофазных реакций:



5. Энтальпия образования газообразного фтороводорода $\Delta_f H^\circ(\text{HF})$ равна $-273.3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Определите электроотрицательность водорода в шкале Полинга.

6. Учитывая, что в шкале Оганова водород имеет электроотрицательность 3.04, рассчитайте энергию связи в молекуле HF.

Одной из характеристик молекулы, которую можно вычислить на основе электроотрицательности и независимо определить по данным эксперимента, является степень ионности связи (СИ). В шкалах Полинга и Оганова она задаётся выражением:

$$\text{СИ}_{\text{A-B}} = (1 - \exp[-k(\chi(\text{A}) - \chi(\text{B}))^2]) \cdot 100\% \quad (4)$$

в котором различается только величина коэффициента k .

Экспериментально определённая степень ионности связи в молекуле HF составляет 41.33 %, что близко к рассчитанным по формуле 4 величинам и 50.71 % (Полинг) и 45.90 % (Оганов).

7. Рассчитайте величину коэффициента k в уравнении 4 для модели Полинга ($k_{\text{П}}$) и модели Оганова ($k_{\text{О}}$).

8. Степени ионности связи в молекулах XY и YZ, рассчитанные в модели Оганова, составляют 13.16 % и 69.25 % соответственно. Чему равна степень ионности связи в молекуле XZ, если известно, что эта молекула менее полярна, чем YZ?

Задача ФХ-2

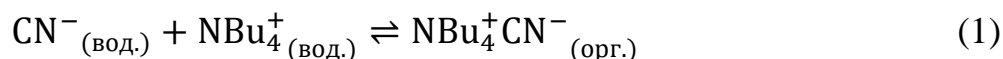
Межфазный катализ

Многие реакции в органическом синтезе требуют взаимодействия между реагентами, растворёнными в несмешивающихся фазах: органические соединения обычно растворяются в органических растворителях, а неорганические реагенты – в воде. Логичным решением является проведение реакции в гетерогенной системе с интенсивным перемешиванием для увеличения площади раздела фаз. Однако зачастую даже это не приводит к желаемому результату – процесс лимитируется диффузией реагентов через границу раздела, поэтому реакция остается медленной или вовсе не протекает. Рассмотрим подобную химическую реакцию, проходящую только на границе раздела CHCl_3 (10 мл) – H_2O (100 мл) в неподвижном химическом стакане диаметром 6 см.

1. Оцените, во сколько раз возрастёт начальная скорость реакции, если проводить её, непрерывно взбалтывая в делительной воронке. Считайте, что хлороформ при взбалтывании образует эмульсию со средним диаметром частиц 50 мкм, а скорость диффузии через границу раздела прямо пропорциональна площади контакта двух фаз.

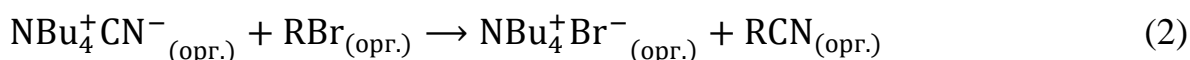
Более изящным решением является метод межфазного катализа, для успешного применения которого принципиально важен выбор катализатора межфазного переноса, роль которого состоит в том, чтобы обратимо связывать один из реагентов, эффективно перенося его в другую фазу. Рассмотрим простую реакцию $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещения между алкилбромидом R-Br в органическом

растворителе ($C_0^{\text{RBr}} = 0.010 \text{ M}$) и цианид-ионом в воде ($C_0^{\text{KCN}} = 0.040 \text{ M}$). В данном случае катализатором межфазного переноса может выступать четвертичная аммонийная соль $\text{NBu}_4^+\text{Br}^-$, начальная концентрация которой в воде составляет 0.020 M . Она обратимо связывается с цианид-ионом в водной фазе, перенося его через границу раздела:

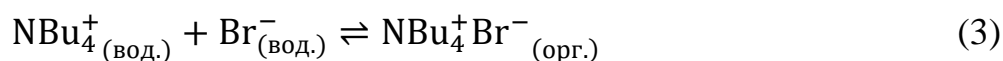


$$K_1 = 612.7, \Delta_r H_1^0 = +2.45 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

В органической фазе протекает $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещение:



$$k_2 = 3.25 \cdot 10^{-2} \text{ M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}, \quad E_{a,2} = 74.26 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$



$$K_3 = 33.8, \Delta_r H_3^0 = +5.23 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Описанная реакция $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещения может протекать и в обратном направлении с константой k_{-2} ($\text{M}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), равновесия (1) и (3) устанавливаются быстро. Все константы относятся к комнатной температуре. Побочными реакциями и гидролизом цианид-иона пренебрегите.

2. Рассчитайте начальную скорость ($\text{M}/\text{с}$) реакции $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещения после смешения растворов и установления межфазных равновесий, если:

- объёмы приведённых в контакт водной и органической фаз равны;
- объём водной фазы составляет 20.0 мл , а органической 60.0 мл .

Считайте, что межфазные равновесия устанавливаются быстрее, чем в заметной степени начинает протекать реакция $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещения.

При смешении водной и органической фазы равных объёмов реакция всё ещё является достаточно медленной, однако уже протекает с приемлемой для химика-синтетика скоростью. Для достижения максимальной равновесной степени превращения алкилбромид (в данных условиях она составляет 98%) смесь необходимо интенсивно перемешивать в течение 40 минут при комнатной

температуре. При проведении данной реакции при 40 °С выход RCN через 40 минут после начала реакции составляет 90 %.

3. При какой температуре (высокой или низкой) межфазный перенос цианид-иона происходит в большей степени? Каким эффектом можно объяснить понижение равновесного выхода реакции S_N2 -замещения при повышении температуры?

4. Рассчитайте степень превращения алкилбромиды (%) через полторы минуты после смешения растворов при комнатной температуре. Подсказка: в ходе реакции концентрация $[NBu_4^+CN^-]_{(орг.)}$ практически не изменяется. Если вы не определили её в пункте 2(а), считайте её равной 0.010 М.

5. Определите k_{-2} ($M^{-1} \cdot c^{-1}$) при комнатной температуре и $E_{a,-2}$ (кДж/моль).

6. Влияет ли на равновесный выход реакции в данных условиях повышение концентрации катализатора межфазного переноса $NBu_4^+Br^-$? Как повлияет на равновесный выход реакции замена катализатора на $NBu_4^+Cl^-$ равной концентрации? Сопроводите свой ответ зависимостью равновесного выхода от концентрации межфазных катализаторов на одном графике.

Справочная информация:

Комнатная температура: 25 °С

Зависимость константы равновесия от температуры: $\ln \left(\frac{K_{T_1}}{K_{T_2}} \right) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$

Уравнение Аррениуса: $k = A \cdot e^{\frac{-E_a}{RT}}$

Связь теплового эффекта химической реакции с энергией активации:

$$\Delta_r H^\circ = E_{a,1} - E_{a,-1}$$

Кинетическое уравнение для реакции 1-го порядка:

$$[A] = [A]_0 \cdot e^{-kt}$$

Кинетическое уравнение для реакции 2-го порядка:

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0[B]}{[B]_0[A]} = kt \quad ([A]_0 \neq [B]_0)$$

Кинетическое уравнение для реакции n -го порядка:

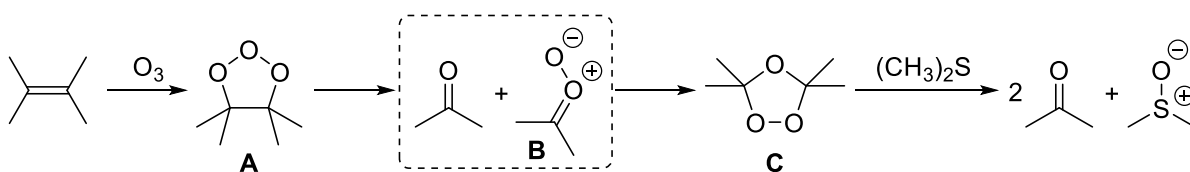
$$\frac{1}{[A]^{n-1}} - \frac{1}{[A]_0^{n-1}} = (n-1)kt \quad n \neq 1$$

$$S_{\text{сферы}} = 4\pi r^2, V_{\text{шара}} = \frac{4}{3}\pi r^3$$

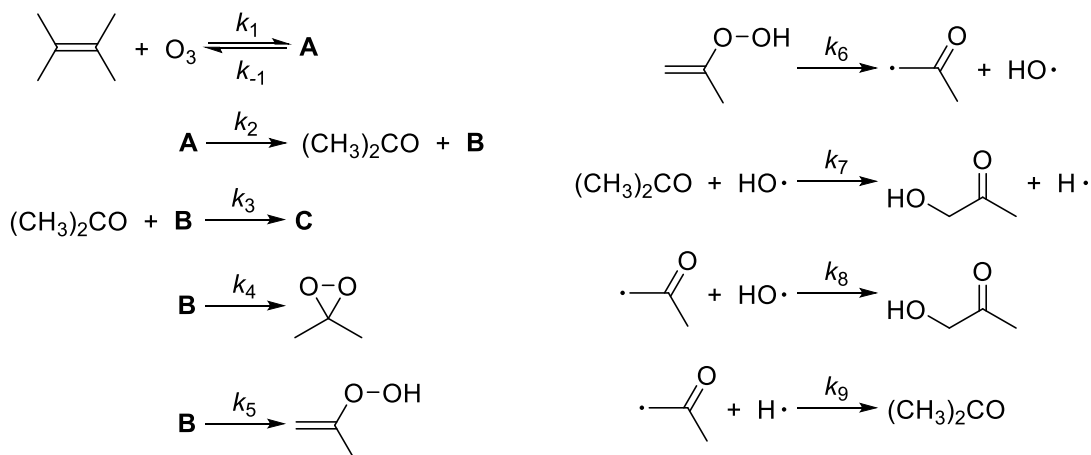
Задача ФХ-3

Озонолиз

Реакция озонолиза давно известна и широко применяется в органическом синтезе. В классическом варианте реакция проводится в хорошо обезвоженном органическом растворителе. Сначала через раствор алкена в органическом растворителе (обычно дихлорметан или гексан) барботируют озон, после чего в реакционную смесь вводят дополнительные реагенты для разложения озонидов. Например, для восстановительного озонолиза 2,3-диметилбут-2-ена схема реакции будет следующей:



На самом деле, при озонолизе протекает много побочных процессов. Простейшая кинетическая схема озонолиза 2,3-диметилбут-2-ена в отсутствие реагента обработки реакционной смеси и растворителя (для 2,3-диметилбут-2-ена $T_{пл} = -75\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{кип} = 73\text{ }^\circ\text{C}$ при $p = 1\text{ атм}$) с указанием только побочных продуктов «первой очереди» выглядит так:



На начальном этапе реакции концентрации продуктов можно считать равными нулю.

1. Применив квазистационарное приближение для интермедиатов озонолиза, выразите суммарную скорость образования всех стабильных продуктов озонирования (ацетон, озонид **C**, диоксиран и гидроксиацетон) через

концентрации реагентов, стабильных продуктов и константы скоростей отдельных стадий. Концентрации каких продуктов не влияют на скорость процесса?

2. Упростите полученное выражение для начального момента реакции. Определите порядки реакции по реагентам.

Примечание: Вы можете использовать удобные Вам сокращения для веществ, предварительно обозначив соответствия между веществами и Вашими сокращениями.

3. 1 моль 2,3-диметилбут-2-ена подвергли озонированию, в результате чего получили смесь продуктов, состоящую из ацетона, озонида С, диметилдиоксирана и гидроксиацетона. Считая, что в системе протекают только вышеперечисленные элементарные процессы, а конверсия реагентов составляет 100 %, рассчитайте количества вещества всех перечисленных стабильных продуктов, если в смеси продуктов количества вещества озонида С, гидроксиацетона и диметилдиоксирана относятся друг к другу как 50:10:1.

Для описания бимолекулярных реакций присоединения простейшей является модель, комбинирующая влияние электронных и стерических эффектов заместителей при кратной связи. Согласно данной модели, структурный дескриптор x , прямо пропорциональный наблюдаемой (эффективной) константе скорости реакции, дается выражением

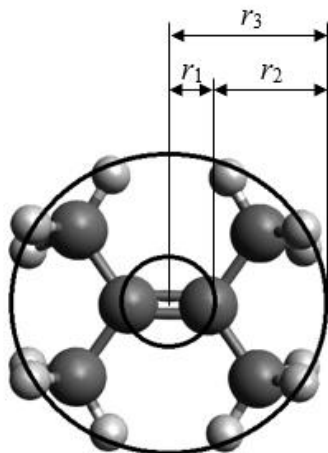
$$x = I - S$$

где I – общий индуктивный эффект, действующий на кратную связь, S – общий стерический эффект заместителей. Общий индуктивный эффект определяется как сумма индуктивных эффектов каждого из заместителей при кратной связи (i). Для одной метильной группы численное значение индуктивного эффекта примите равным $i = 0.049$.

Стерический фактор S определяется как сумма стерических факторов каждого из заместителей при кратной связи (s). Для каждого заместителя величина s рассчитывается по формуле:

$$s = \frac{1}{\Delta V}$$

где ΔV – разность объемов сфер (\AA^3), образованных заместителем (без учета Ван-дер-Ваальсовых радиусов) и связью C=C. На рисунке ниже представлена проекция данных сфер на плоскость для молекулы 2,3-диметилбут-2-ена ($\Delta V = V_2 = V_3 - V_1$):



4. Оцените значения S и x для 2,3-диметилбут-2-ена, если $l(\text{C}-\text{C}) = 1.54 \text{ \AA}$, $l(\text{C}=\text{C}) = 1.34 \text{ \AA}$, $l(\text{C}-\text{H}) = 1.09 \text{ \AA}$, углы при sp^2 и sp^3 атомах углерода примите равными 120.0° и 109.5° соответственно. При расчете объема сфер большего радиуса можно использовать разумные приближения.

5. На основании полученных величин сделайте выводы о взаимосвязи между замещенностью алкена метильными группами и скоростью озонлиза (рассмотрите ряд «этилен – пропилен – бут-2-ен – 2-метилбут-2-ен – 2,3-диметилбут-2-ен»). Какой фактор играет бóльшую роль при определении скорости реакции – стерический или электронный?

Важной характеристикой бимолекулярных реакций также является объем активации, который по определению равен разности между объемом переходного состояния и объемами молекул реагентов (в единицах мольного объёма). Экспериментально объем активации можно определить, исследуя зависимость константы скорости реакции от давления при постоянной температуре:

$$\Delta V^\ddagger = -RT \left(\frac{\partial \ln k}{\partial p} \right)_T \quad (\text{размерности единиц СИ})$$

6. Исходя из представленной формулы для расчета объема активации, укажите, каким образом знак величины объема активации связан с влиянием давления на скорость реакции.

Для озонирования жидкого 2,3-диметилбут-2-ена (плотность 0.714 г/см³) при 25°C была получена следующая зависимость начальной скорости реакции от давления при концентрации озона 9.42 мг/л:

r_0 , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	$1.244 \cdot 10^5$	$1.254 \cdot 10^5$	$1.286 \cdot 10^5$	$1.343 \cdot 10^5$	$1.426 \cdot 10^5$
p , Па	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^6$	$9 \cdot 10^6$	$16 \cdot 10^6$

7. Рассчитайте значение объема активации озонирования 2,3-диметилбут-2-ена в жидкой фазе.

8. Как изменится полученная величина объема активации при проведении реакции озонирования 2,3-диметилбут-2-ена в среде растворителей, упомянутых в начале задачи – дихлорметана и гексана?

Справочная информация: $V_{\text{шара}} = \frac{4}{3} \pi r^3$

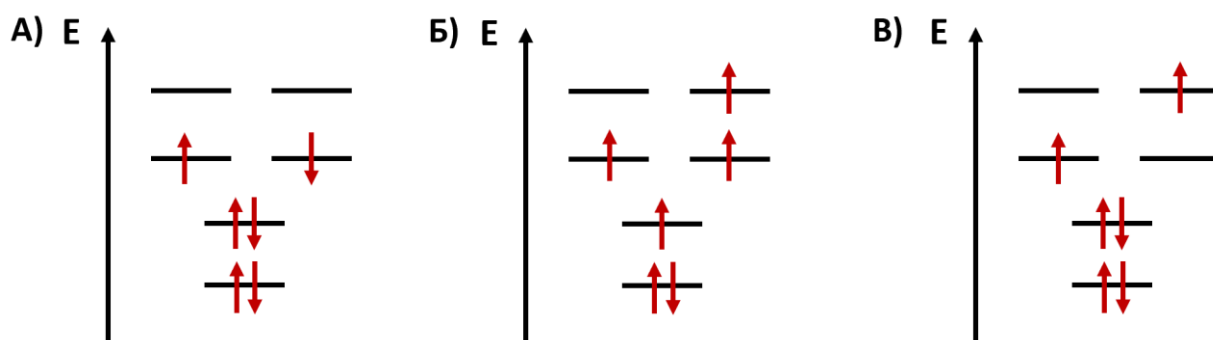
Задача ФХ-4

Спиновая мультивселенная

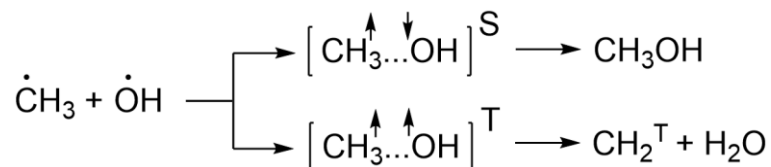
Одним из законов, определяющих поведение молекул на микроскопическом уровне, является правило сохранения спина: протекание химической реакции возможно только при условии сохранения электронного спина системы S – суммы проекций спинов ($+1/2$ и $-1/2$) отдельных электронов, взятой по модулю. Правило хорошо работает для быстрых процессов, к примеру, связанных с рекомбинацией радикалов или поглощением фотона. Со спином также связано понятие мультиплетности состояния $M = 2S + 1$. Значению $S = 0$ соответствует синглетное состояние S ($M = 1$), значению $S = \frac{1}{2}$ – дублетное D ($M = 2$), значению $S = 1$ – триплетное T ($M = 3$) и т. д. Одна и та же молекула может существовать в различных спиновых состояниях.

1. Используя фрагменты диаграмм молекулярных орбиталей кислорода (E – энергия), приведенные ниже, определите мультиплетность каждого из состояний **A** – **B**. Изобразите распределение электронов для основного состояния

молекулы кислорода (минимум энергии). Все неуказанные на диаграмме электроны спарены.

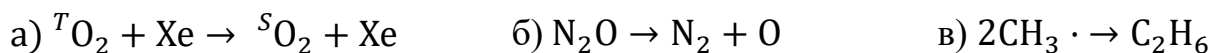


Применение правила сохранения спина для реакций можно проиллюстрировать на примере взаимодействия радикалов $\text{CH}_3\cdot$ и $\text{OH}\cdot$. При их встрече образуется контактная радикальная пара $[\text{CH}_3\cdot \dots \text{OH}\cdot]$, которая имеет два неспаренных электрона. В зависимости от направления спина этих электронов радикальная пара находится либо в синглетном ($\uparrow\downarrow$), либо в триплетном ($\uparrow\uparrow$) состоянии. Синглетная радикальная пара может превратиться только в синглетный продукт (метанол), а триплетная превращается в триплетный карбен.



Реакции, протекающие в соответствии с правилом сохранения спина, называют «разрешенными» по спину.

2. Для каждой приведенной ниже реакции (5 шт) предскажите, может ли она быть разрешенной по спину. Если для частицы не указана мультиплетность – считайте, что она находится в основном состоянии. Кратко поясните.



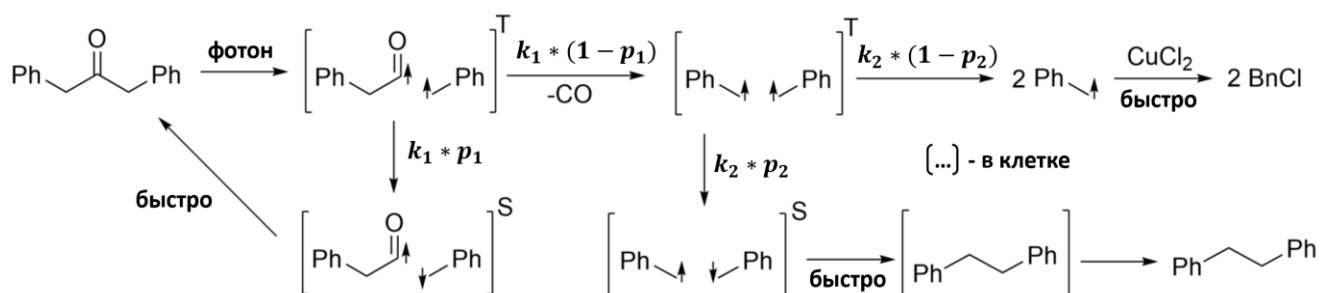
3. Энергия триплетного состояния молекулы кислорода на 0.96 эВ ниже, чем энергия синглетного. Учитывая только эти два состояния, рассчитайте равновесную долю молекул кислорода, находящихся при комнатной температуре в синглетном состоянии.

Указание: при установлении теплового равновесия количество молекул, соответствующих i -му состоянию, определяется распределением Больцмана:

$$N_i(\text{молекул}) = \text{const} \cdot M_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right),$$

где M_i – мультиплетность i -го состояния, E_i – его энергия (Дж), k_B – постоянная Больцмана, T – температура (К).

Один из интересных эффектов, проиллюстрированный на схеме ниже для дибензилкетона (ДБК), связан с превращением радикальных пар в конденсированной среде. При облучении ДБК происходит разрыв С–С связи с образованием триплетной радикальной пары. Образовавшаяся пара некоторое время находится на близком расстоянии, поскольку окружающие молекулы растворителя, связанные силами межмолекулярного взаимодействия, не дают радикалам выйти в объем. Этого времени может быть достаточно для рекомбинации радикалов или иных быстрых процессов. Данное явление получило название **эффект клетки**. Превращение триплетной пары в синглетную теоретически запрещено по спину, поэтому является достаточно медленным процессом, в отличие от мгновенной рекомбинации радикалов в синглетном состоянии. Для описания степени превращения радикальной пары по триплетному или синглетному механизму используются вероятности p_1 и p_2 , лежащие в диапазоне от 0 до 1. p_1 задает вероятность превращения триплетной радикальной пары, образовавшейся непосредственно после поглощения фотона (далее – первичная радикальная пара), в синглетную (см. схему); p_2 задает вероятность триплет-синглетного превращения радикальной пары, образовавшейся после отщепления СО (вторичная радикальная пара). k_1 и k_2 – эффективные константы скорости превращения первичной и вторичной радикальной пары соответственно. Бензильные радикалы, вышедшие из клетки, ловятся избытком хлорида меди(II), подавляющего все иные пути гибели радикалов в объеме.

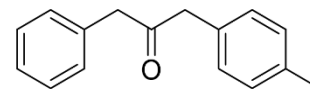


4. Схематически изобразите на графике, как клеточный эффект (доля радикалов, прореагировавших в рамках клетки) будет зависеть от температуры.

5. Для эксперимента использовали 5 мМ водный раствор ДБК объемом 10 мл, фотолиз проводили с помощью лазера с длиной волны 300 нм. Используя приведенные в таблице данные, определите вероятности p_1 и p_2 . Квантовый выход образования первичной радикальной пары равен 53 % по отношению к числу поглощенных фотонов.

Поглощенная энергия, Дж	0	1.89	3.77	5.66	15.09
$C(\text{BnCl})$, мМ	0	0.045	0.090	0.135	0.360
$C(\text{BnBn})$, мМ	0	0.068	0.135	0.203	0.540

6. Какие продукты и в каком соотношении можно ожидать при длительном облучении несимметричного кетона метилДБК при **низкой** и **высокой** температуре в отсутствие хлорида меди(II)? Считайте, что наличие метильной группы не влияет на значение констант скорости реакций.



Наличие магнитных ядер (например, ^{13}C) может значительно ускорить превращение триплетной радикальной пары в синглетную, что можно использовать для изотопного фракционирования. Так для ДБК, замещенного при карбонильном атоме на изотоп ^{13}C , значение p_1 составляет примерно 0.70.

7. Оцените долю ^{13}C при карбонильном атоме углерода в ДБК после превращения ДБК в продукты на 90 %. Считайте, что значение k_1 не зависит от изотопа, а исходная смесь на 1 % состоит из $\text{Bn}^{13}\text{C}(\text{O})\text{Bn}$ и на 99 % из $\text{Bn}^{12}\text{C}(\text{O})\text{Bn}$, присутствие изотопов ^{13}C при других атомах углерода не учитывайте.

Справочная информация:

$$\text{Энергия кванта света: } E = \frac{hc}{\lambda}$$

$$\text{Кинетика реакции первого порядка: } c(t) = c_0 \exp(-kt)$$

$$\text{Постоянная Планка } h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$

$$\text{Скорость света } c = 3.00 \cdot 10^8 \text{ м/с}$$

$$\text{Постоянная Авогадро } N_A = 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

$$\text{Константа Больцмана } k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$$

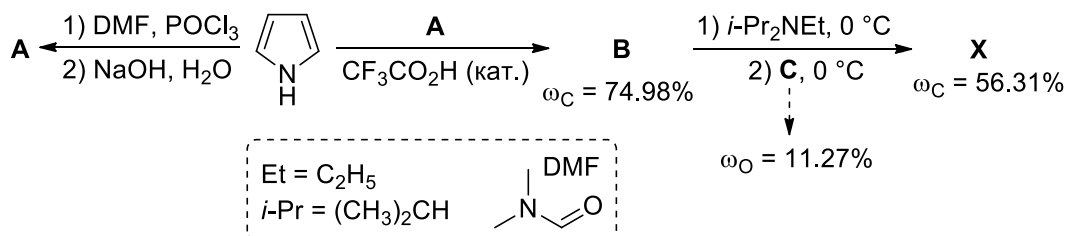
$$1 \text{ эВ} = 1.60 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

Органическая химия

Задача ОХ-1 (только для 9 и 10 классов)

Полный переБОР

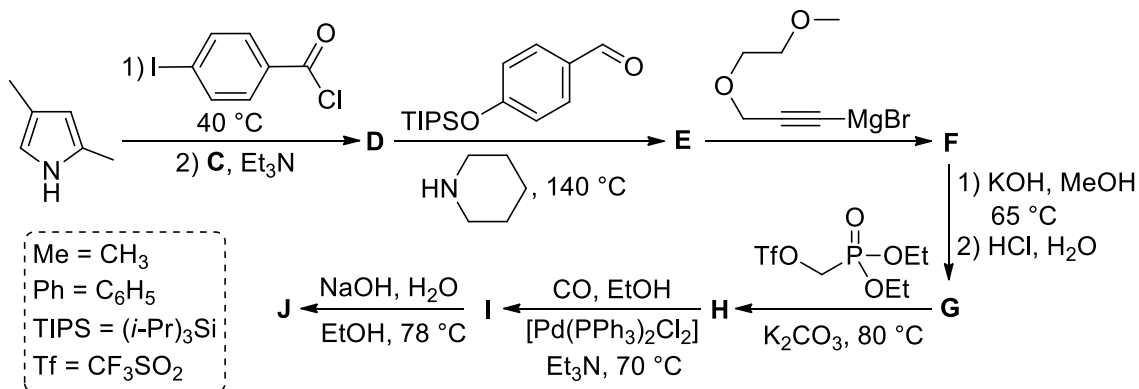
Получение флуоресцентных красителей – одно из важных направлений органической промышленности. Одно из семейств таких красителей привлекает внимание химиков-синтетиков последние два десятилетия благодаря своим выдающимся фотофизическим свойствам (высоким молярному коэффициенту поглощения и квантовому выходу флуоресценции), а также высокой химической стабильности. Несмотря на то, что представители этого семейства известны ещё с 1968 года, его формальный родоначальник **X**, имеющий хелатное строение, был получен лишь в 2009 году по следующей схеме:



Известно, что **C** – бесцветная жидкость, горящая зелёным пламенем. Вещество **C** обратимо распадается на два соединения **C₁** и **C₂**, благодаря чему оно часто используется в органическом синтезе как удобный источник **C₁** – сильной кислоты Льюиса. В свою очередь, **C₁** – бинарное газообразное (при н.у.) вещество, молекулы которого имеют правильное треугольное строение. **C₂** же является популярным апротонным растворителем.

1. Изобразите структуры соединений **A–C** и **X**. Структуры **C₁** и **C₂** приводить не требуется.

Один из недостатков органических флуоресцентных красителей – их низкая растворимость в воде. В качестве хорошо растворимого красителя была предложена натриевая соль **J**, полученная следующим образом:



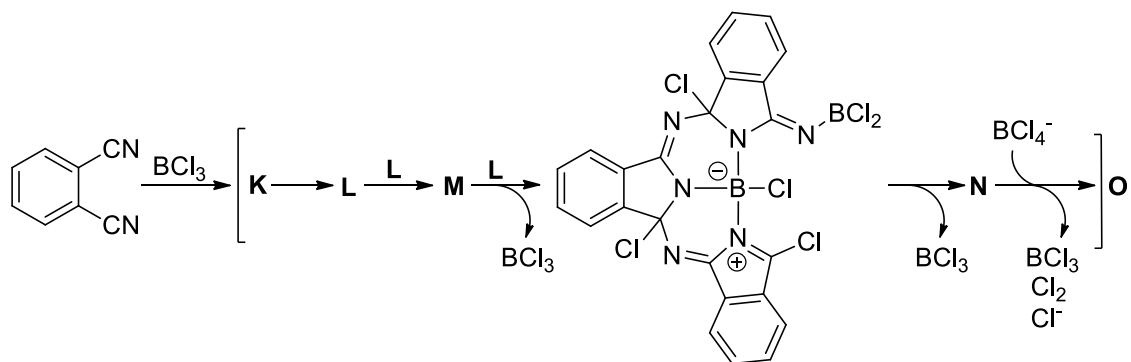
2. Изобразите структуры соединений **D–J**. Известны следующие дополнительные данные:

- В алифатической части спектра ЯМР ^1H **D** присутствует 2 синглета равной интенсивности;

- Для соединения **E** известны данные ЯМР ^1H (ацетон- d_6): δ (м.д.) 8.01 (д, 2H, $J = 8.3$ Гц), 7.63–7.57 (м, 6H), 7.47 (д, 2H, $J = 16.2$ Гц), 7.31 (д, 2H, $J = 8.3$ Гц), 7.02 (д, 4H, $J = 8.7$ Гц), 6.86 (с, 2H), 1.52 (с, 6H), 1.40–1.26 (м, 6H), 1.14 (д, 36H, $J = 7.1$ Гц);

- Молярная масса **J** равна 1074.73 г/моль. В его спектре ЯМР ^1H (CD_3OD) в области химических сдвигов менее 3 м.д. присутствуют только два сигнала: δ (м.д.) 1.48 (с, 6H), 1.28 (т, 6H).

Перспективным подходом является соединение двух флуоресцентных молекулярных фрагментов с разными оптическими свойствами в одну молекулу через ковалентный линкер. Полученные донорно-акцепторные диады могут быть использованы для создания оптоэлектронных устройств, сенсоров и устройств для хранения информации. Интересным вариантом реализации такого подхода является использование линкеров на основе карборанов, которые обладают жёсткой геометрией и высокой химической стабильностью. Так, в 2012 году было получено соединение **Y**, которое содержит 1,12-дикарбодекaborан (*para*-карборан), связанный с двумя флуоресцентными группами разного типа – производным субфталоцианина бора и производным **X**. Субфталоцианининовая система конструируется в одну стадию в результате реакции фталонитрила с BCl_3 с образованием продукта **O** по приведённому ниже механизму.

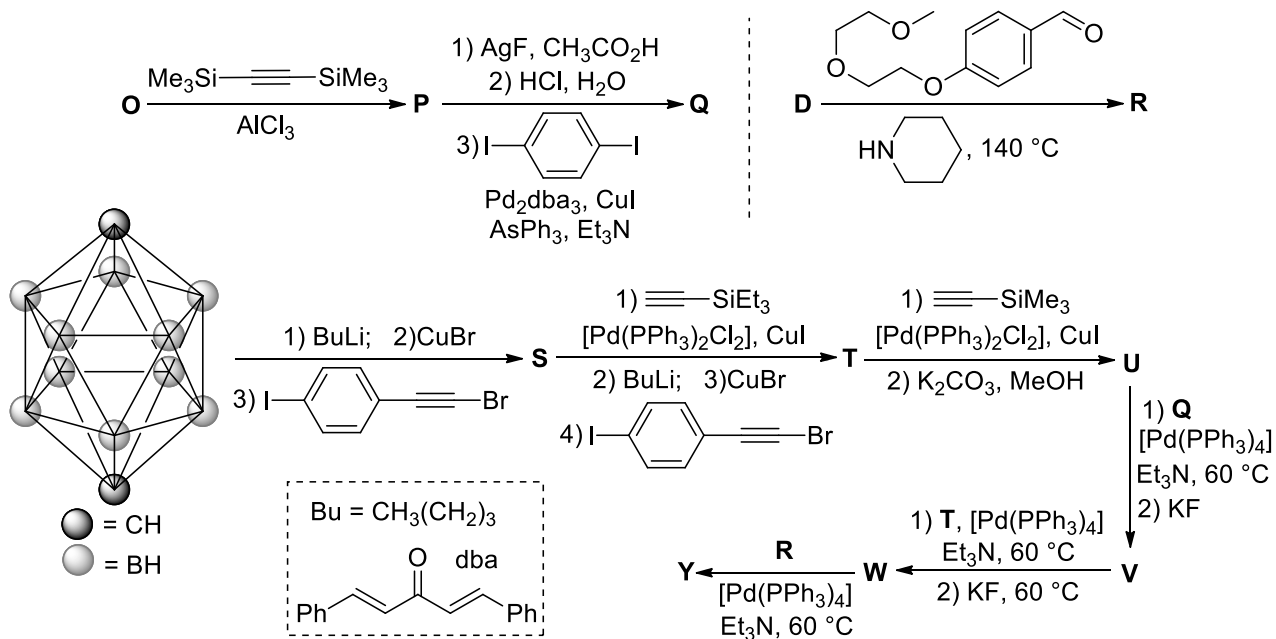


3. Изобразите структуры интермедиатов **K–N** и продукта **O**, если известно, что:

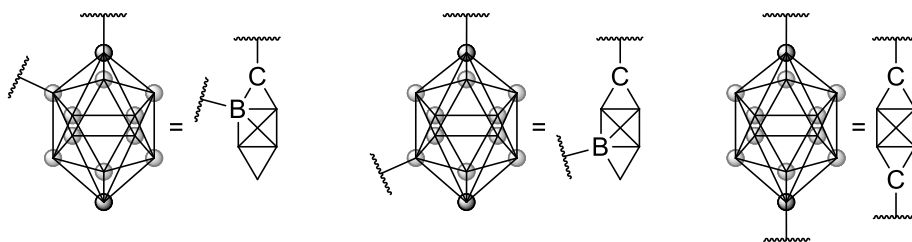
• Из представленных на схеме зашифрованных структур только в **К** и **Л** нет четырёхкоординированных атомов бора, а также пары разделённых зарядов;

• **О** имеет ось симметрии третьего порядка и лишь по два типа атомов азота и водорода.

Использование *para*-карборана позволило соединить флуоресцентные группы в молекуле **Y** жёстким линейным линкером. Синтез **Y** представлен на схеме ниже.



4. Изобразите структуры соединений **P–W** и **Y**, если известно, что **P** даёт только три сигнала в спектре ЯМР ^1H . Карборановый фрагмент можно схематично изображать, как показано ниже (обязательно указывая, с какими атомами – углерода или бора – связаны заместители в карборане).



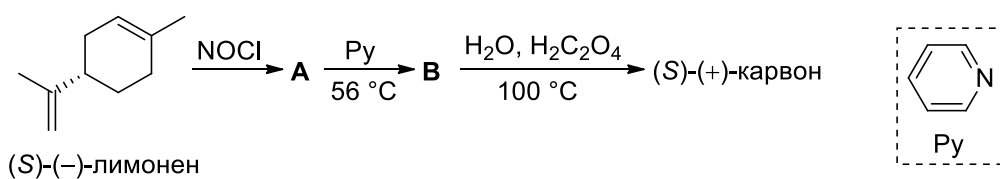
Задача ОХ-2 (только для 9 и 10 классов)

Карвон (систематическое название по номенклатуре IUPAC – 2-метил-5-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-2-енон) – распространённый в природе терпеноид, содержащийся во многих эфирных маслах, причём в различных растениях он присутствует в разных стереоизомерных формах. Так, например, запах семян

тмина и укропа в первую очередь обусловлен наличием в них (*S*)-(+)-карвона, в то время как аромат колосистой мяты – следствие присутствия (*R*)-(–)-изомера этого терпеноида. Благодаря своим свойствам эфирные масла карвона находят широкое применение в парфюмерной и пищевой промышленности.

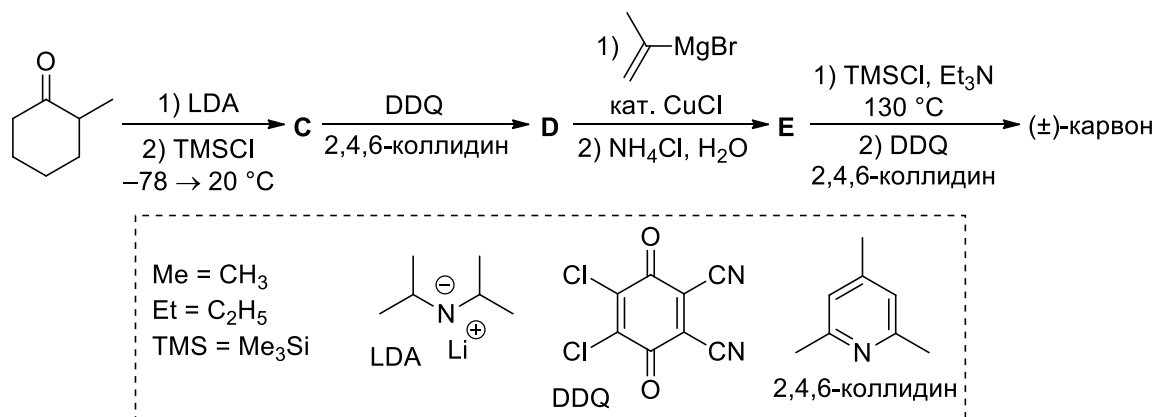
1. Изобразите структуры (*S*)- и (*R*)-энантиомеров карвона.

Несмотря на то, что стереоизомеры карвона можно выделить из соответствующих эфирных масел, в промышленности их обычно получают исходя из (+)- или (–)-лимонена по следующей трёхстадийной схеме (приведённой на примере (*S*)-(–)-лимонена).



2. Напишите структурные формулы соединений **A** и **B** (указывать конфигурацию хиральных центров не требуется). Дополнительно известно, что в ИК-спектре **B** присутствует широкая полоса при 3300 см^{-1} , в то время как в ИК-спектре **A** в этой области нет полос поглощения.

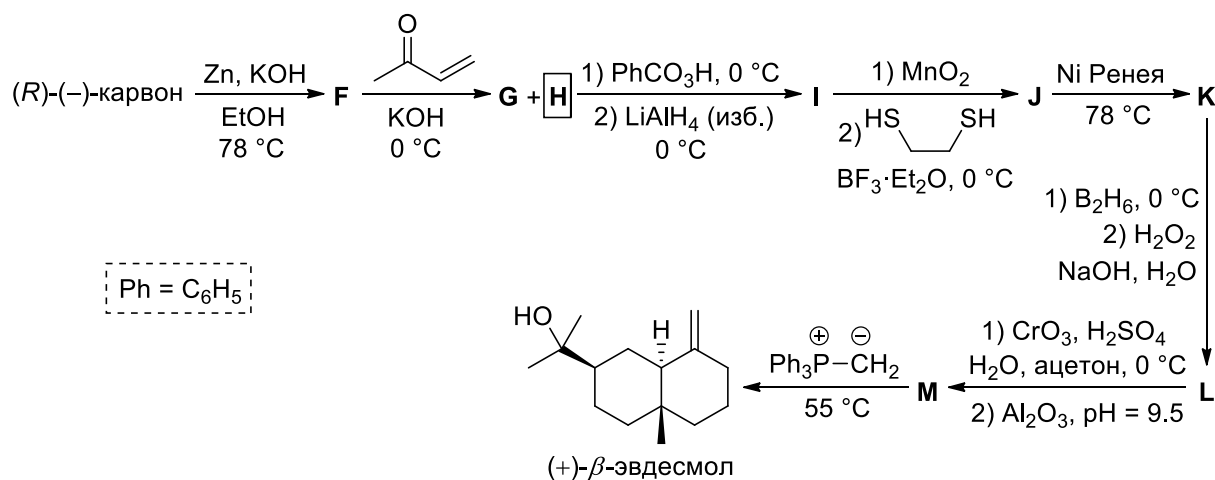
Изящный синтез рацемического (\pm)-карвона исходя из 2-метилциклогексанона был предложен известным британским химиком Яном Флемингом, специалистом в химии кремнийорганических соединений, а также автором классических учебников «Метод молекулярных орбиталей и реакции в органической химии» и «Спектроскопические методы в органической химии», выдержавших множество переизданий. Схема этого синтеза приведена ниже.



3. Напишите структурные формулы соединений **C–E**.

4. Объясните, зачем при проведении превращения **D** в **E** добавляют каталитические количества соли Cu(I).

По причине своей легкодоступности и из-за наличия хирального центра обе стереоизомерные формы карвона часто используются в качестве исходных веществ для полного синтеза природных соединений. Например, в 1967 году из (*R*)-(-)-карвона был синтезирован сесквитерпеноид (+)- β -эвдесмол, проявляющий противовоспалительное действие. Схема этого синтеза представлена ниже.



5. Напишите структурные формулы соединений **F–M** с указанием конфигурации хиральных центров там, где для этого достаточно данных. Известны следующие дополнительные сведения:

- Вещества **F**, **I** и **L** образуются в виде смеси диастереомеров, которые вводятся в последующие превращения без разделения. Остальные зашифрованные соединения получаются в энантиомерно чистом виде;

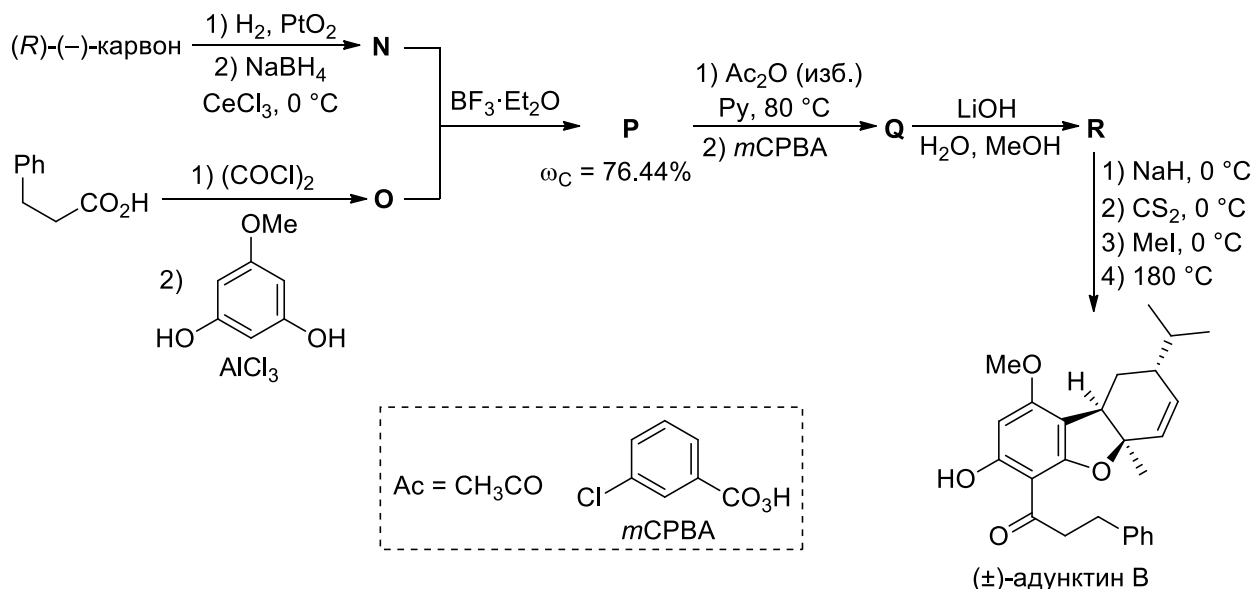
- Вещество **G** (в ИК-спектре которого, в числе прочих, присутствует полоса при 3700 см^{-1}) можно превратить в соединение **H'** (диастереомерное **H**) при кипячении со спиртовым раствором KOH;

- Хиральный центр, возникший последним в ходе образования **G** из **F**, имеет *R*-конфигурацию;

- Для соединения **H'** известны данные ЯМР ^1H (CDCl_3): δ (м.д.) 5.82 (с, 1H), 4.87 (с, 1H), 4.77 (с, 1H), 2.60–2.30 (м, 5H), 2.00–1.30 (м, 6H), 1.73 (с, 3H), 1.30 (с, 3H).

6. Объясните, какую функцию выполняет стадия хроматографирования через слой основной окиси алюминия при получении **M** из **L**.

В 2018 году индийские учёные использовали (*R*)-(-)-карвон в качестве одного из исходных соединений в синтезе (±)-адунктина **B**, выделенного из листьев перца узколистного (*Piper aduncum*). Ниже приведена схема этого синтеза.

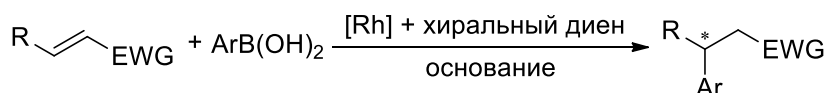


7. Напишите структурные формулы соединений **N–R** с указанием конфигурации хиральных центров (абсолютной – для **N**, относительной – для **P–R**, подробнее см. ниже). Известны следующие дополнительные сведения:

- В соединении **N** оба хиральных центра имеют *R*-конфигурацию;
- Для соединения **O** данные ЯМР ¹H (DMSO-d₆): δ (м.д.) 12.29 (с, 2H), 7.35–7.07 (м, 5H), 5.92 (с, 2H), 3.70 (с, 3H), 3.28 (т, 2H), 2.85 (т, 2H);
- Для соединения **P** данные ЯМР ¹H (CDCl₃): δ (м.д.) 13.79 (с, 1H), 7.98 (с, 1H), 7.36–7.13 (м, 5H), 6.07 (с, 1H), 5.93 (уш. с, 1H) (приведены только сигналы в области химических сдвигов выше 4 м.д.);
- В представленной на схеме структуре (±)-адунктина **B** отражена не абсолютная, а относительная конфигурация хиральных центров.

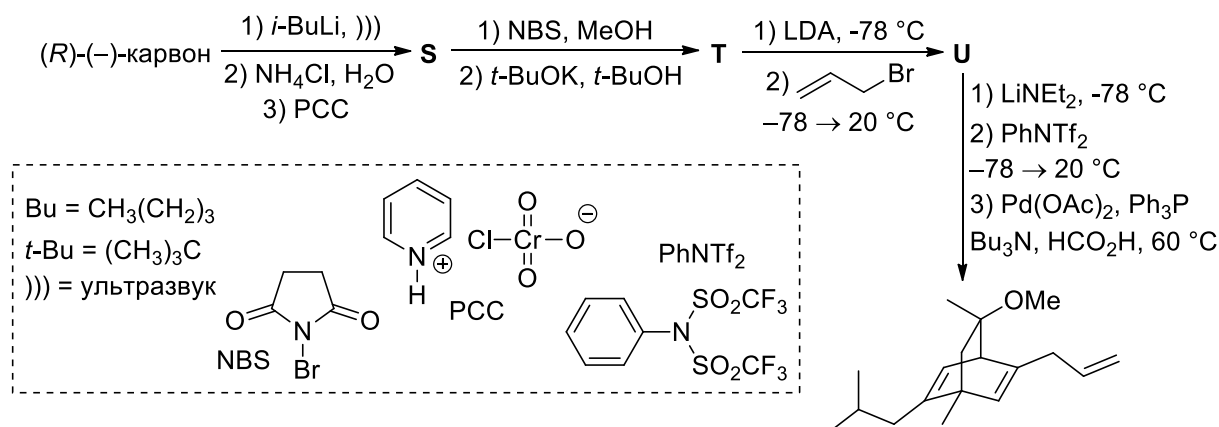
8. Несмотря на то, что в качестве исходного вещества в синтезе используется энантимерно чистый (*R*)-(-)-карвон, вещество **P** образуется в виде рацемата (наряду со своим диастереомером **P'**, который тоже образуется в виде рацемата). Объясните данный результат на основании механизма этой реакции.

Карвон находит применение в полном синтезе и совсем в другом контексте. Так, из него можно получить хиральные диены, используемые в качестве лигандов для металлов платиновой группы (в первую очередь, родия). Образованные таким образом комплексы способны катализировать множество реакций – например, энантиоселективный вариант формального сопряжённого присоединения арилбороновых кислот по Михаэлю.



EWG = электроноакцепторная группа
Ar = арил

Схема синтеза одного из первых примеров лигандов такого рода (группа проф. Эрика Каррейры, 2004 г.) приведена ниже.



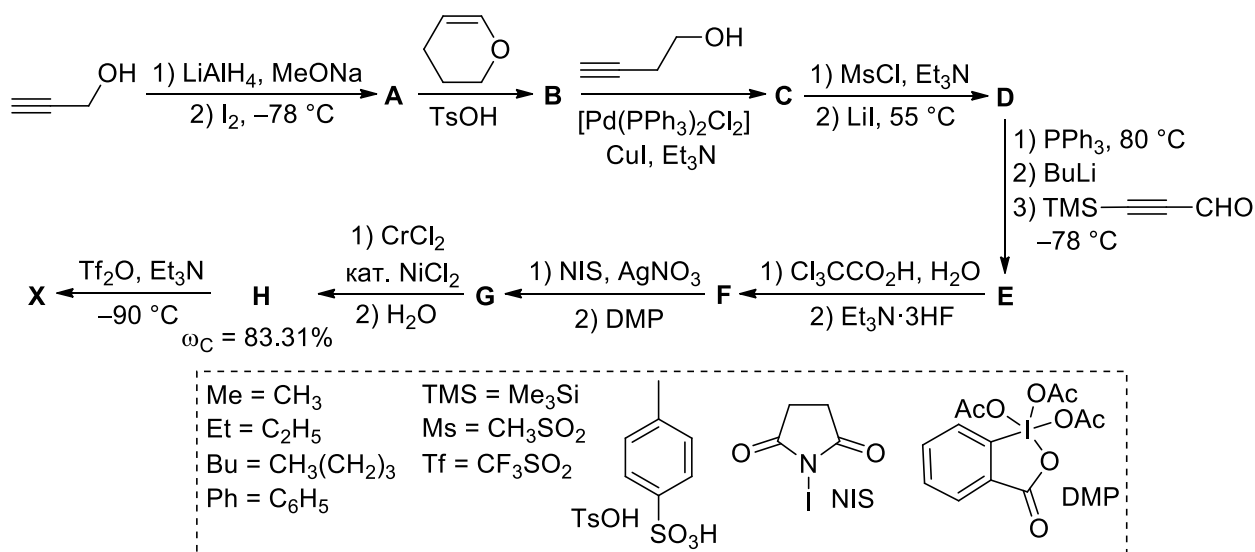
9. Напишите структурные формулы соединений **S–U** (указывать стереохимию не требуется). Дополнительно известно, что в спектре ЯМР ¹H (CDCl₃) вещества **S** в области химических сдвигов выше 3 м.д. присутствует только один сигнал: δ (м.д.) 4.76–4.72 (м, 2H).

*Примечание: при оценивании стереохимии в п. 5 и 7 применяется следующая система: однократный штраф 0.25 балла за каждое вещество с ошибкой в конфигурации возникших на стадии его образования хиральных центров, либо за неправильный перенос конфигурации хиральных центров из предшественника. Указание определённой конфигурации для всех стереоцентров в соединениях **F**, **I** и **L** нарушает условие о том, что они представляют собой смесь диастереомеров, и также считается ошибкой.*

Задача ОХ-3

Неочевидная ароматичность

Каждый, кто изучал органическую химию, сталкивался с понятием ароматичности. Ароматичность характерна для циклических сопряжённых π -систем и заключается в повышенной термодинамической стабильности этих структурных фрагментов по сравнению с их ациклическими аналогами. Для того чтобы определить, является ли π -система ароматической, чаще всего используют критерии Хюккеля, согласно которым ароматическими будут циклические плоские π -системы, в которых в сопряжении находятся $4n+2$ электронов. Для аннуленов (моноклические углеводороды, где чередуются двойные и одинарные связи) выяснилось, что [6]аннулен (или бензол) – ароматическое соединение, как и соответствует критериям Хюккеля. В то же время [10]аннулен оказывается неароматическим, несмотря на то что критерии Хюккеля предсказывают ему ароматические свойства. Причина неароматичности [10]аннулена заключается в том, что те его стереоизомеры, которые потенциально могли бы быть плоскими, таковыми не являются из-за углового напряжения (для изомера с *цис*-конфигурацией всех C=C связей) или отталкивания атомов водорода, оказавшихся внутри цикла (для изомера с *транс*-конфигурацией двух связей C=C из пяти). В этом контексте представляет интерес соединение **X**, которое содержит π -систему, подобную [10]аннулену, однако не имеет таких существенных ограничений для того, чтобы принимать плоскую геометрию. Первая удачная попытка синтеза **X** была осуществлена в 1992 году Майерсом и Финни по приведённой ниже схеме.



1. Напишите структурные формулы веществ **A–H** и **X**. Дополнительно известны следующие спектроскопические данные:

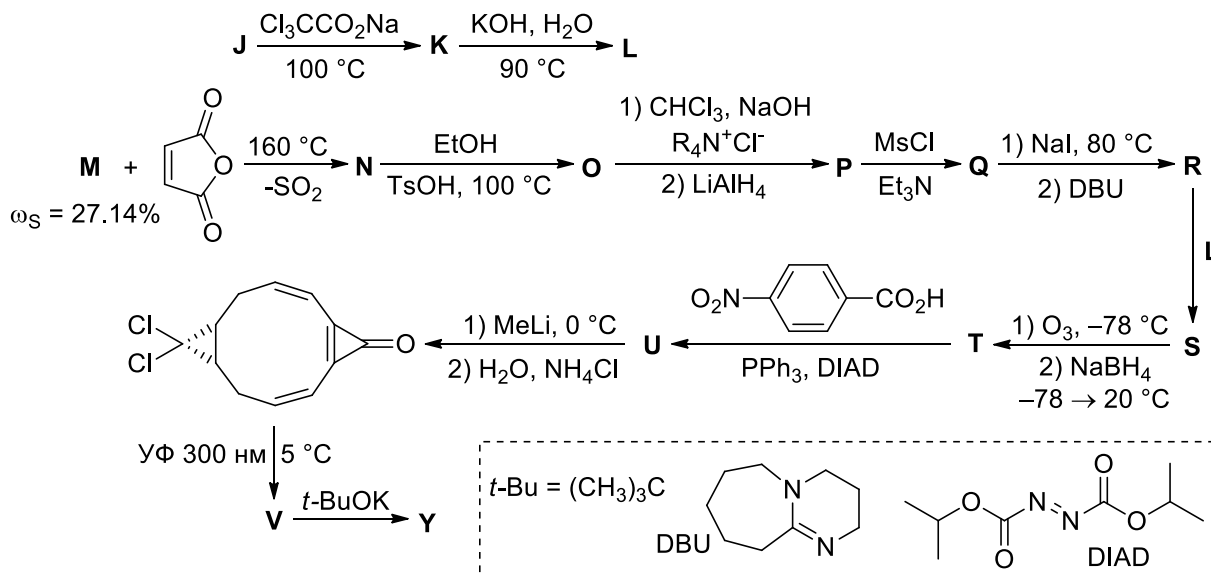
- Для соединения **A**: ЯМР ^1H (CDCl_3): δ (м.д.) 6.49 (1H, дт, $J = 7.6, 5.7$ Гц), 6.36 (1H, дт, $J = 7.6, 1.5$ Гц), 4.24 (2H, дд, $J = 5.7, 1.5$ Гц), 1.91 (1H, уш. с);

- Для соединения **F**: ЯМР ^1H (C_6D_6): δ (м.д.) 5.84 (1H, дт, $J = 10.9, 6.1$ Гц), 5.70 (1H, дт, $J = 10.5, 7.1$ Гц), 5.43 (1H, д, $J = 10.9$ Гц), 5.29 (1H, д, $J = 10.5$ Гц), 4.29 (2H, д, $J = 6.1$ Гц), 3.26 (2H, д, $J = 7.1$ Гц), 2.81 (1H, с), 1.78 (1H, уш. с).

Ароматичность **X** подтверждается данными спектроскопии ЯМР. Так, **X** даёт два сигнала в спектре ЯМР ^1H ($\text{THF-d}_8/\text{CD}_2\text{Cl}_2$): δ (м.д.) 8.45 (т) и 7.81 (д), соотношение интенсивностей 1 : 2, и три сигнала в спектре ЯМР ^{13}C . Тем не менее, соединение **X** оказалось стабильным только при температурах -90 °С и ниже. При более высоких температурах в растворе в THF-d_8 или CD_2Cl_2 **X** превращается в продукт **I** через интермедиат **X'** радикальной природы. В масс-спектре **I** пик молекулярного иона наблюдается при $m/z = 130.08$ а.е.м., а в спектре ЯМР ^1H присутствуют два сигнала с соотношением интенсивностей 1 : 2 (дублет и мультиплет).

2. Напишите структурные формулы соединений **X'** и **I**.

Кинетическая нестабильность **X** побудила учёных продолжить поиски ароматических соединений с π -системой [10]аннулена, которые были бы устойчивы при комнатной температуре. Основываясь на результатах квантовохимических расчётов, в 2022 году учёным из университета Саскачевана (Канада) удалось получить такое соединение **Y** по представленной ниже схеме.



3. Напишите структурные формулы веществ **J–V** и **Y** (стереохимию указывать не требуется), если известны следующие дополнительные данные:

- В масс-спектре **J** молекулярному иону соответствуют следующие пики (значения m/z округлены до целых, в скобках указаны относительные интенсивности в %, приведены только пики с интенсивностью выше 2%): 130 (100.0), 131 (2.4), 132 (96.3), 133 (2.1), 134 (30.2), 136 (3.2);

- Бинарное соединение **L** содержит 20.26 масс. % углерода;

- В спектре ЯМР ^1H (CDCl_3) соединения **U** присутствуют следующие сигналы равной интенсивности: δ (м.д.) 5.90 (дт, $J = 12.0, 4.8$ Гц), 5.77 (дт, $J = 12.0, 2.1$ Гц), 2.89 (м), 2.64 (м), 2.04 (м);

- В спектре ЯМР ^1H (CDCl_3) соединения **Y** присутствуют следующие сигналы равной интенсивности: δ (м.д.) 8.19 (д), 8.09 (т), 7.62 (д), 2.59 (с). В спектре ЯМР ^{13}C (CDCl_3) этого вещества присутствуют следующие сигналы: δ (м.д.) 135.8, 118.6, 116.3, 115.6, 108.2, 13.0.

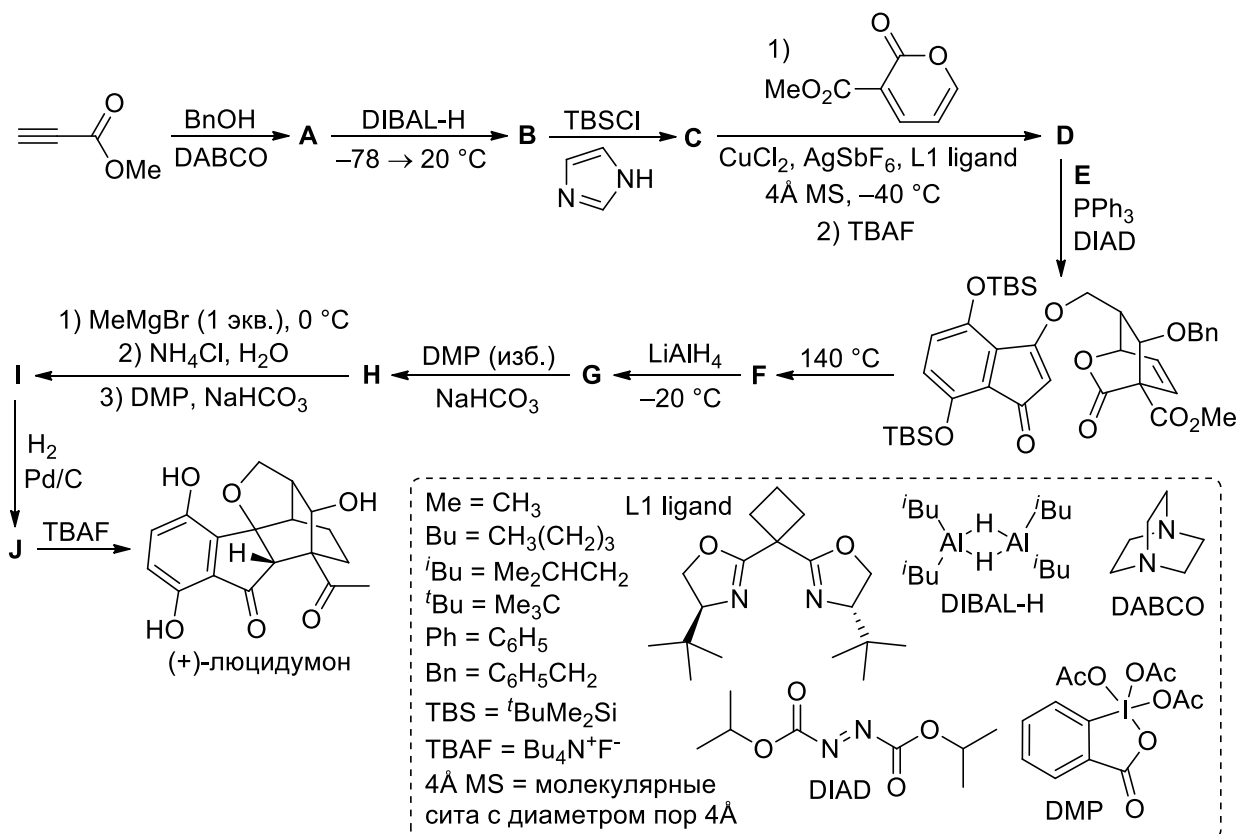
Задача ОХ-4

Лечебный гриб

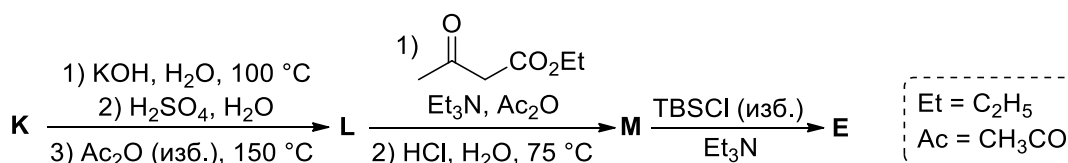
Трутовик лакированный (*Ganoderma lucidum*) – лекарственный гриб, более известный под названием «Линчжи», что в дословном переводе означает «гриб бессмертия». С древних времён он известен своими целебными свойствами и активно применяется в традиционной китайской медицине: считается, что он обладает антистрессовым, противовирусным и противоопухолевыми эффектами, а его отвар используется для борьбы с сердечно-сосудистыми заболеваниями. В 2019 году китайскими исследователями из данного гриба был выделен биологически активный меротерпеноид – люцидумон, существующий в виде двух энантиомерных форм ((+)-люцидумон и (–)-люцидумон), которые были успешно разделены методом хирально-фазовой высокоэффективной жидкостной хроматографии.



В 2022 году французскими учёными был выполнен первый успешный энантиоселективный синтез (+)-люцидумона. Схема этого синтеза представлена ниже.

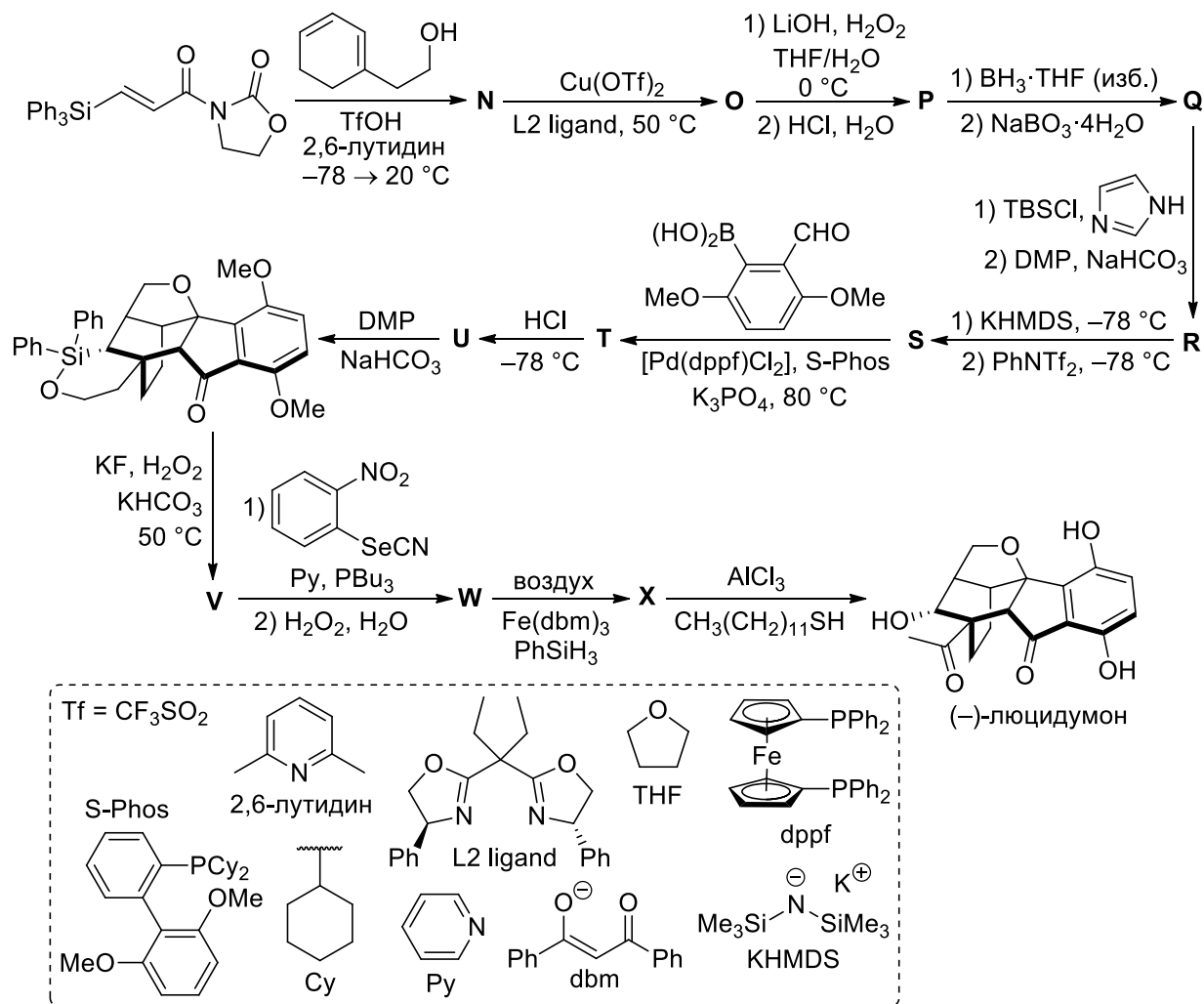


Реагент **Е** получается из соединения **К**, содержащего две нитрильные группы, в три стадии:



1. Напишите структурные формулы соединений **А – М** с учётом стереохимии там, где для этого достаточно данных. Известно, что в спектре ЯМР ¹H (CDCl₃) вещества **Л** содержатся следующие сигналы: δ (м.д.) 7.55 (с, 2H), 2.42 (с, 6H).

Как было установлено в ранее упомянутом исследовании 2019 года, оба энантиомера люцидумона проявляют выраженную активность в качестве ингибитора фермента циклооксигеназы-2. Однако (-)-энантиомер показал более сильное ингибирующее действие, что делает его перспективным соединением в качестве основы для разработки противовоспалительных препаратов нового поколения. В 2024 году группа китайских учёных предложила подход к полному энантиоселективному синтезу (-)-люцидумона по представленной ниже схеме.



2. Напишите структурные формулы соединений **N–X** с учётом стереохимии там, где для этого достаточно данных. Известно, что в спектре ЯМР ^1H (CDCl_3) вещества **N** содержатся следующие сигналы: δ (м.д.) 7.82 (д, $J = 18.6$ Гц, 1H), 7.67–7.58 (м, 5H), 7.46–7.36 (м, 6H), 5.90–5.81 (м, 1H), 5.66 (м, 2H), 4.42 (т, $J = 8.0$ Гц, 2H), 4.08 (т, $J = 8.0$ Гц, 2H), 3.88 (т, $J = 7.0$ Гц, 2H), 2.38 (т, $J = 7.0$ Гц, 2H), 2.16–2.08 (м, 2H), 2.08–1.99 (м, 2H).

Для превращения **T** в **U** китайскими учёными были испытаны различные кислоты Брёнстеда ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$, HCl , TsOH , $(-)\text{-CSA}$) и Льюиса ($\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, AlCl_3 , Sc(OTf)_3 и др.). Хорошего выхода целевого продукта удалось достичь лишь при действии 10-кратного избытка HCl при -78°C в дихлорметане. В большинстве же случаев основным продуктом оказалось соединение **T'**, изомерное **T**.

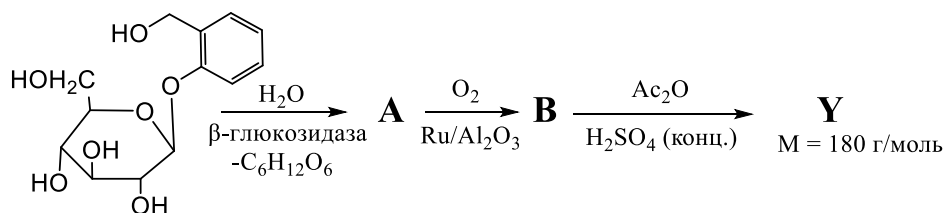
3. Напишите структурную формулу соединения **T'**, если известно, что в его ИК-спектре присутствует полоса при 3480 см^{-1} .

Химия и Жизнь

Задача ХиЖ-1

«Виновники язвы»

Одним из факторов развития язвы желудка является повышенная кислотность желудочного содержимого. В 1940-х годах врачи заметили значительное увеличение язвенных поражений желудка при применении препарата **У**. Синтез **У** был разработан в 1897 г. Ф. Хоффманом из предшественника **В**, полученного из растительного сырья.



1. Изобразите структурные формулы веществ **A**, **B**, **У**.

В желудке **У** может гидролизываться до **B** ($pK_a = 2,98$) и **C** ($pK_a = 4,75$). В связи с этим изначально была выдвинута теория о прямом негативном влиянии **B** на слизистую оболочку желудка. Однако расчетное изменение pH не соответствовало наблюдаемому.

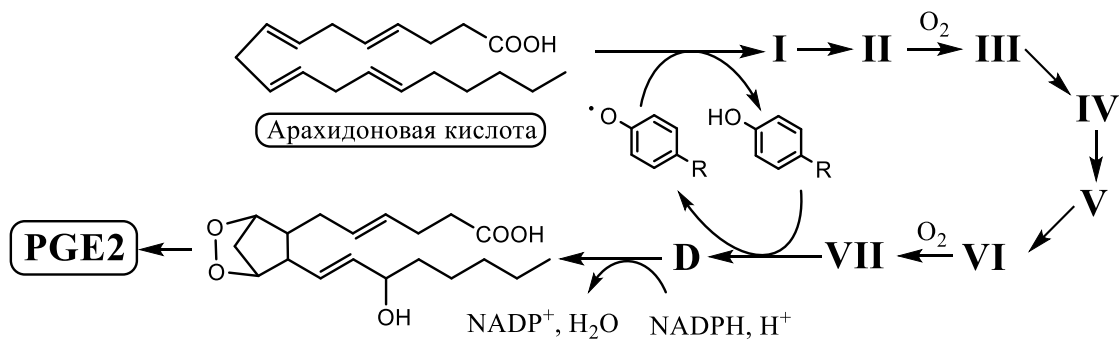
2. Расположите в порядке увеличения кислотности соединения: бензойная кислота, **B**, *para*-гидроксibenзойная кислота, *meta*-гидроксibenзойная кислота, *para*-нитробензойная кислота. Объясните, почему **B** занимает такое положение в этом ряду кислот.

3. Определите вещество **C** и рассчитайте с точностью до третьего знака после запятой изменение pH 300 мл желудочного сока, считая его раствором 1 мМ соляной кислоты, после добавления одной таблетки, содержащей 100 мг **У**, если:

- пренебречь диссоциацией **C**;
- не пренебрегать диссоциацией **C**.

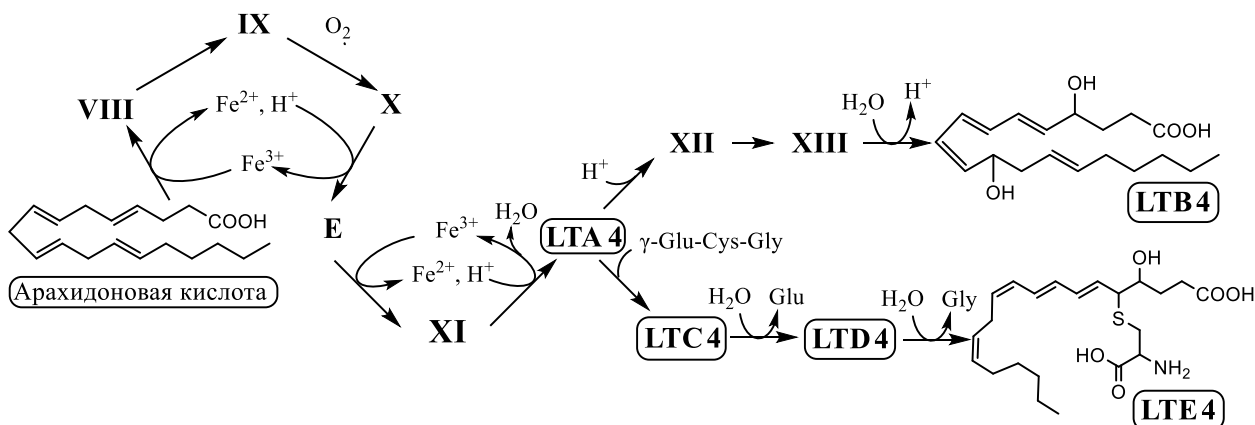
Гидролиз **У** считайте полным.

Истинной причиной образования язв оказалось ингибирование циклооксигеназы – фермента, синтезирующего из арахидоновой кислоты простагландин E2 (**PGE2**, 8-оксокислота). На схеме ниже представлены предполагаемые радикалы-интермедиаты **I** – **VII**, образующиеся внутри активного центра циклооксигеназы при окислении арахидоновой кислоты.



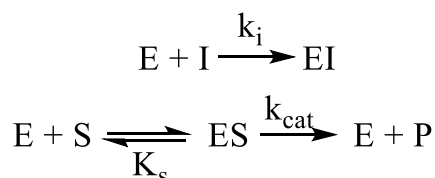
4. Изобразите структурные формулы радикалов I – VII и веществ D и PGE2, если на первой стадии процесса задействован ω -8 атом* углерода. Цис-транс изомерией можно пренебречь.

У некоторых пациентов Y может вызвать развитие приступа бронхиальной астмы из-за избыточного образования других производных арахидоновой кислоты – лейкотриенов (LTA4–LTE4).



5. Определите структурные формулы радикалов VIII – XI, катионов XII и XIII, веществ E, LTA4, LTC4, LTD4, учитывая, что LTA4 – 4,5-эпоксид, а γ -Glu-Cys-Gly – это глутатион, γ -глутамилцистеинилглицин.

Вещество Y действует как необратимый ингибитор циклооксигеназы. Кинетика ингибирования таких процессов может носить время-зависимый характер и описывается следующей кинетической схемой:



* ω -8 означает, что 8 – это номер атома с «хвоста» молекулы (от метильного конца), а не от карбоксильной группы.

где E – свободная форма фермента, I – свободная форма ингибитора, EI – фермент-ингибиторный комплекс, S – свободная форма субстрата, ES – фермент-субстратный комплекс, P – продукт, K_s – константа диссоциации фермент-субстратного комплекса.

Скорость ингибирования (дифференциальная форма уравнения) и скорость изменения концентрации фермента (интегральная форма уравнения) для такой схемы:

$$r = \frac{d[EI]}{dt} = k_{eff}(E_0 - [EI]) \quad = \int = > \quad [EI] = E_0(1 - e^{-t \cdot k_{eff}})$$

б. а) Выведите выражение k_{eff} для скорости ингибирования.

б) Выведите выражение для времени полуингибирования (снижение эффективности катализа в 2 раза).

в) Схематично изобразите график зависимости доли связанного с ингибитором фермента от времени $\alpha = f(t)$ при концентрациях ингибитора I_1, I_2, I_3 , если $I_1 < I_2 < I_3$, указав для каждой кривой время (t) для $\alpha = 1/2$.

г) Запишите выражение скорости образования продукта P.

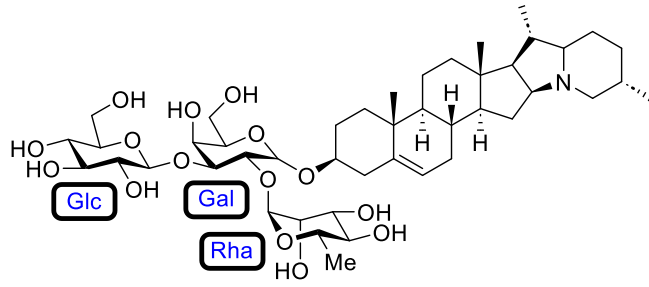
Задача ХиЖ-2

In solano veritas

«У того картошка не родится, кто пахать ленится»

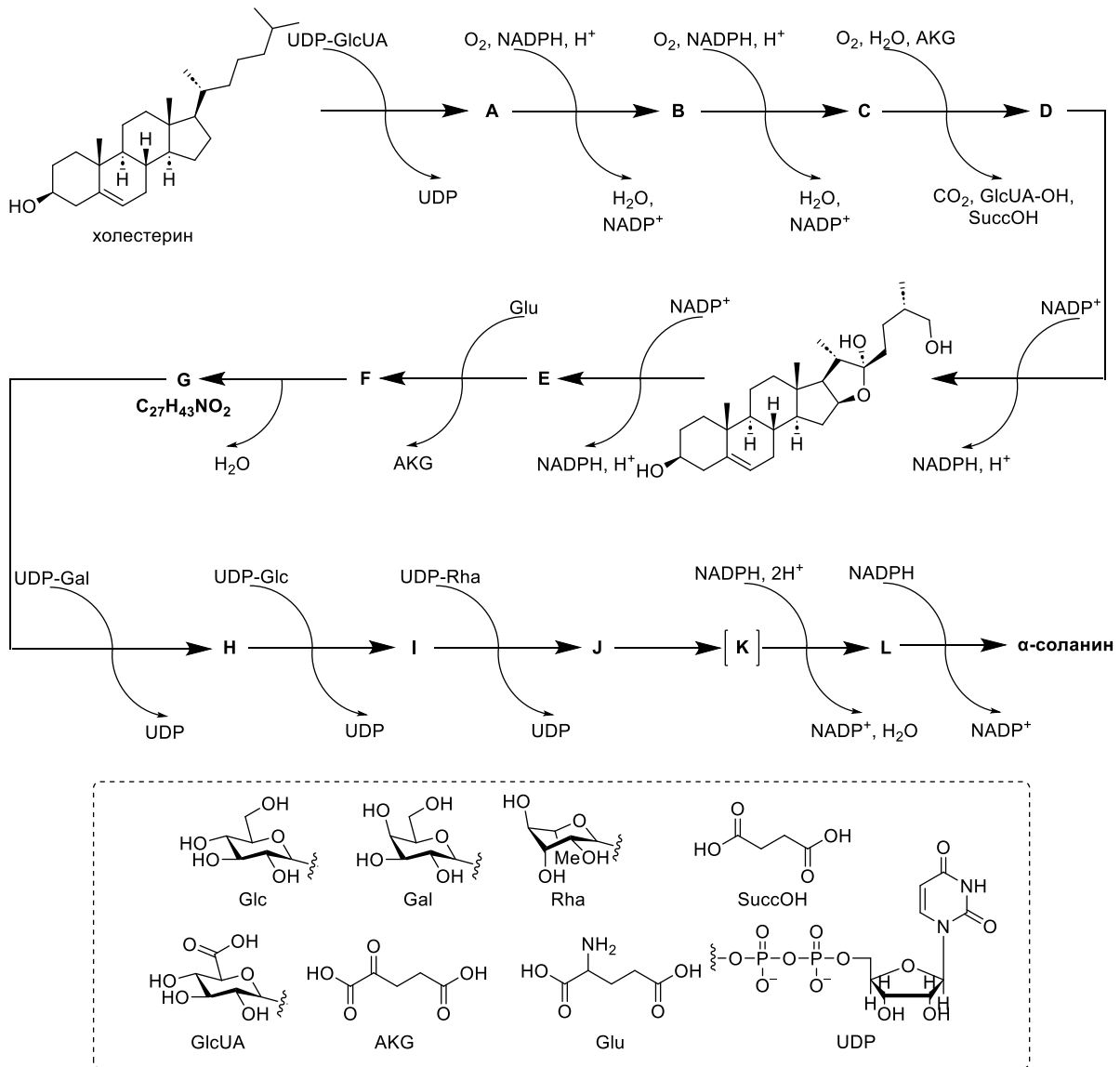
Народная пословица

Картофель является одной из важнейших сельскохозяйственных культур в мире. История распространения картофеля в России связана с именем Петра I, который способствовал его внедрению в сельское хозяйство. Однако адаптация этой культуры проходила сложно: первоначально крестьяне относились к ней с недоверием, а массовые отравления нередко приводили к летальным исходам. Одной из причин таких случаев было употребление в пищу не клубней, а ягод картофеля, содержащих токсичный гликоалкалоид соланин.



α-соланин

Группой японских учёных был предложен биосинтез этого вещества, который состоит из двух основных частей: усложнения полициклической структуры холестерина гетероциклическим фрагментом и присоединения гликозидной последовательности к гидроксильной группе стероидного ядра.



1. Приведите структурные формулы веществ А – L (стереохимию указывать необязательно), если известно, что:

- все реакции, представленные на схеме – ферментативные;

- соединение **A** является ацеталем;
- на стадиях **A**→**B** и **C**→**D** введение функциональных групп осуществляется по вторичным атомам углерода, при этом ключевое отличие заключается в том, что на этапе **A**→**B** гидроксирование происходит в алифатической цепи, не затрагивая полициклический каркас молекулы;
- в результате серии превращений **E**→**F**→**G** замыкается шестой цикл в соединении **G** (с брутто-формулой $C_{27}H_{43}NO_2$), при этом другие циклы не затрагиваются;
- преобразование соединения **J** в **K** сопровождается перестройкой циклической системы с формированием цвиттер-ионной формы, где катионный фрагмент представлен иминиевой группой;
- при образовании положительно заряженного соединения **L** происходит миграция двойной связи.

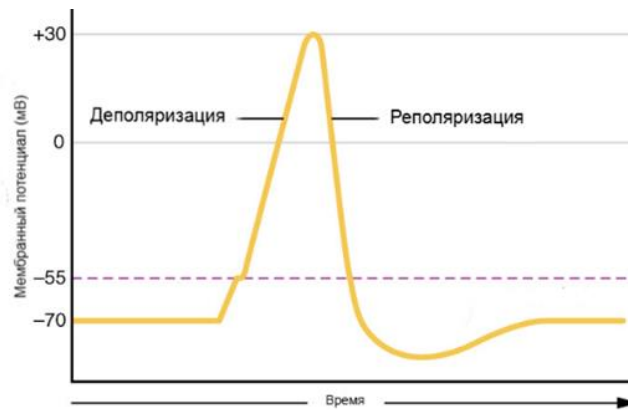
Соланин проявляет выраженное нейротоксическое действие, замедляя проведение нервного импульса. На поверхности живых клеток в нормальном состоянии формируется электрохимический потенциал, обусловленный ионными токами через мембрану. Для его нахождения можно воспользоваться уравнением Гольдмана-Ходжкина-Катца:

$$E = \frac{RT}{F} \cdot \ln \left(\frac{\sum P_i [C_{out}]}{\sum P_i [C_{in}]} \right),$$

где R – универсальная газовая постоянная, T – абсолютная температура (в кельвинах), F – постоянная Фарадея (96485 Кл/моль), P_i – проницаемость для иона i , C_{in} и C_{out} – концентрация i -го иона внутри и снаружи клетки соответственно.

2. Выведите выражение для расчета потенциала покоя клетки и вычислите его значение, если $[K^+_{in}] = 139$ мМ, $[K^+_{out}] = 4$ мМ, $[Na^+_{in}] = 12$ мМ, $[Na^+_{out}] = 145$ мМ, $P_K:P_{Na} = 25:1$ (см. справочную информацию).

Во время проведения нервного импульса возникает потенциал действия, характеризующийся перезарядкой мембраны. График зависимости мембранного потенциала от времени представлен ниже.



Ключевую роль в этом процессе играют потенциал-зависимые натриевые каналы, обеспечивающие быстрый транспорт ионов натрия через клеточную мембрану. Согласно исследованиям, проведённым научной группой из University of Washington School of Medicine, натриевый ионный ток имеет следующую зависимость от времени:

$$I_{Na}(t) = A \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right)^3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_h}},$$

где A – амплитудная константа; τ_m , τ_h – параметры, зависящие от мембранного потенциала.

3. Выведите выражение для расчета времени, при котором наблюдается минимум тока натрия, через параметры τ_m , τ_h . Для этого возьмите производную функции $I_{Na}(t)$ и приравняйте её к нулю. Рассчитайте это время. Вычислите минимальное значение функции тока ($I_{Na}(t)$), если $A = -30.57 \text{ мА/см}^2$; $\tau_m = 2 \text{ мс}$, $\tau_h = 1.11 \text{ мс}$ (см. справочную информацию). На основании полученной информации объясните, какую роль в возникновении потенциала действия играют натриевые каналы.

Справочная информация:

- в клеточных условиях температура T составляет $37 \text{ }^\circ\text{C}$;
- $NADPH$ и $NADP^+$ – восстановленная и окисленная формы никотинамидадениндинуклеотидфосфата соответственно;
- положительная величина тока ионов – это движение ионов из клетки, а отрицательная – внутрь;
- производная произведения функций:

$$\frac{d}{dx} [f(x) \cdot g(x)] = \left(\frac{d}{dx} f(x)\right) \cdot g(x) + f(x) \cdot \left(\frac{d}{dx} g(x)\right);$$
- производная степенной функции:
$$\frac{d}{dx} x^a = a \cdot x^{a-1};$$
- производная экспоненты:
$$\frac{d}{dx} (e^{g(x)}) = e^{g(x)} \cdot \frac{d}{dx} (g(x));$$
- производная сложной функции
$$\frac{d}{dx} (f(g(x))) = \left(\frac{d}{dx} f(g(x))\right) \cdot \left(\frac{d}{dx} g(x)\right).$$

Задача ХиЖ-3

Катастрофа, изменившая мир.

Беда не приходит одна.

Русская поговорка.

Через месяц, 26 апреля 2026 года, будет ровно 40 лет со дня, разделившего историю мирного атома на «до» и «после». Авария на Чернобыльской АЭС стала крупнейшей техногенной катастрофой XX века, последствия которой ощущаются до сих пор – в науке, экологии, медицине, общественном сознании. Она стала не только трагедией, но и мощным стимулом для развития радиохимии, биохимии, ядерной физики и технологий радиационной защиты. В этой задаче мы предлагаем вам взглянуть на чернобыльскую катастрофу глазами химика: через ядерные реакции, процессы радиолиза и биохимические последствия и, наконец, через химию, помогавшую ликвидаторам бороться с последствиями аварии.

1. Производство энергии ядерным реактором основано на контролируемой цепной реакции урана-235 с нейтронами, в результате которой образуются ядра ^{139}Ba и ^{94}Kr . Напишите уравнение этой реакции.

На самом деле, распад урана-235 после поглощения нейтрона идет по нескольким параллельным путям, и среди продуктов распада есть ядра ^{131}I ($T_{1/2} = 8$ суток), ^{137}Cs ($T_{1/2} = 30$ лет), ^{133}Xe ($T_{1/2} = 5,25$ суток). При взрыве и последующем горении большое количество этих изотопов было выброшено в атмосферу.

2. Рассчитайте, какая доля исходного ^{131}I останется через месяц после выброса.

3. Почему наибольший вред для человека представляют именно иод и цезий?

В первые дни после аварии на разрушенный реактор сбрасывали карбид бора (бор – поглотитель нейтронов), свинец (поглотитель ионизирующего излучения), песок и доломит.

4. Какова роль доломита в этой смеси?

Попробуем разобраться, как именно радиация действует на организм. Высокоэнергетические бета- и гамма-частицы взаимодействуют с соединением X, содержание которого в организме очень высоко, десятки процентов. При этом молекула ионизируется (аналогично электронному удару в масс-спектрометрии)

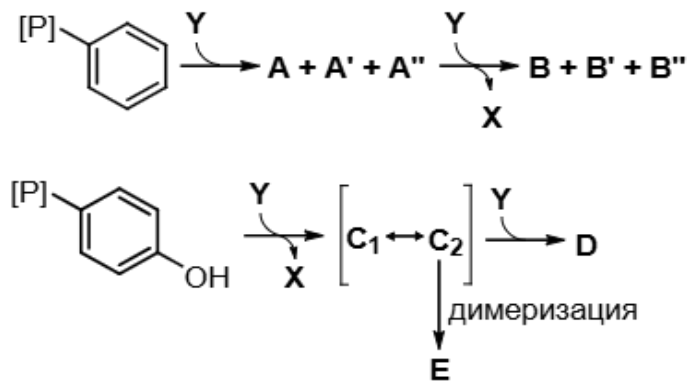
(*p*-**ция 1**), после чего взаимодействует с неионизированной формой **X** (*p*-**ция 2**) с образованием частицы **Y**, проявляющей окислительные свойства.

5. Напишите реакции **1** и **2**. Формулы **X** и **Y** отдельно не оцениваются.

6. Предложите механизм образования нейтральной частицы **Z**, которая также является агрессивным окислителем и имеет молекулярную массу, в 1.83 раза превышающую таковую для **X**. Как называется сопряжённое к **Z** основание? Формула **Z** отдельно не оценивается.

Для понимания пагубности воздействия ионизирующего излучения на организм рассмотрим взаимодействие частицы **Y** с различными биологическими молекулами.

Y способен окислять многие аминокислотные остатки, ниже приведены схемы окисления ароматических остатков фенилаланина и тирозина:

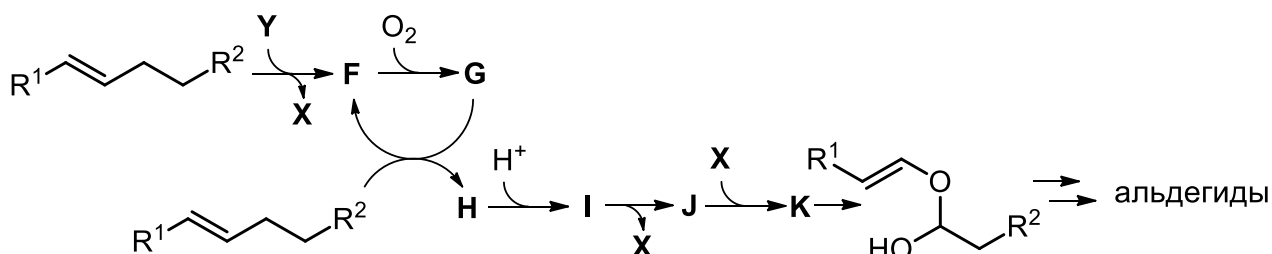


7. Приведите структуры **A – E**, используя, как на приведенной схеме, обозначение **[P]** для не принимающей участия в превращениях части белка. **A**, **A'** и **A''** – изомеры, так же, как и **B**, **B'** и **B''**. **C₁** и **C₂** – мезомерные формы. При димеризации **C₂** перекисей не образуется.

Теперь рассмотрим кинетику этого процесса в клетках, и для этого возьмем эритроциты – клетки, в которых больше всего белка. Известно, что при воздействии 100 эВ ионизирующего излучения образуется 5 частиц **Y**. Допустим, человек подвергся воздействию Грея (1 Гр = 1 Дж/кг) излучения. 1 Эв = 1.602·10⁻¹⁹ Дж.

8. Рассчитайте скорость окисления тирозина в гемоглобине (мол. масса 64550 г/моль), если известно, что концентрация гемоглобина в эритроците 350 мг/мл, он содержит 12 остатков тирозина, и константа скорости превращения тирозина $k = 1.3 \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Объем 1 эритроцита равен 100 фл (1 фл = 10⁻¹⁵ л), а плотность равна 1 кг/л.

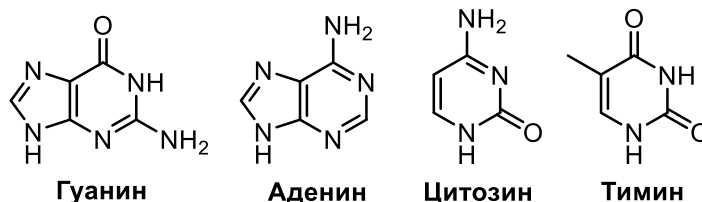
Ещё один процесс, вызывающий гибель клеток, – окисление липидов. В первую очередь воздействию частицы **Y** подвержены остатки ненасыщенных жирных кислот. Это приводит к разрушению клеточных мембран, а кроме того, образованию нежелательных продуктов – альдегидов. Ниже представлена схема описанных процессов:



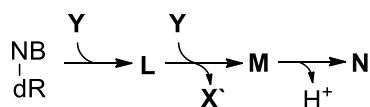
9. Приведите структуры соединений **F – K**, а также предложите механизм, приводящий к альдегидам (их структуры должны содержать заместители R^1 и R^2).

Наиболее критичным для клетки является разрушение ДНК, которое связано со способностью азотистых оснований подвергаться окислению.

10. Ниже приведены структуры азотистых оснований. Стандартные Red/Ox потенциалы их одноэлектронного окисления равны -1.29 , -1.6 , -1.42 и -1.7 В. Определите, какой потенциал к какой структуре относится. Кратко обоснуйте.



Рассмотрим схему окисления частицей **Y** самого уязвимого из азотистых оснований:



dR – Дезоксирибоза, NB – азотистое основание, X' – основание, сопряжённое к **X**.

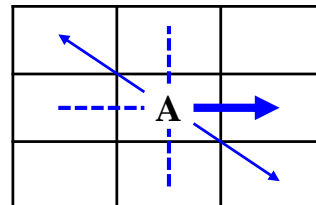
11. Расшифруйте схему, приведите структурные формулы **L – N**.

Решения второго теоретического тура

Неорганическая химия

Решение задачи Н-1 (автор: Серяков С.А.)

1. Разложение оксалатов часто сопровождается восстановлением металла, входящего в его состав, а среди газообразных продуктов присутствуют CO и CO₂. Соотношение между которыми 1 : 1, если степень окисления металла не изменилась в процессе разложения,

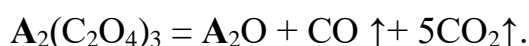


Геохимическая звезда

а в случае полного восстановления металла, CO в продуктах отсутствует. Определим молярную массу газообразной смеси $M = D_{\text{отн}} \cdot 29 = 41.325$ г/моль. Пусть 1 моль смеси содержит χ моль CO и $(1 - \chi)$ моль CO₂. Выразим молярную массу смеси и рассчитаем φ :

$$28\chi + 44(1 - \chi) = 41.325, \text{ откуда } \chi = 0.167,$$

откуда $\text{CO} : \text{CO}_2 = \chi : (1 - \chi) = 0.167 : 0.833 \approx 1 : 5$. Составим уравнение разложения: $M_2(\text{C}_2\text{O}_4)_x = M_2\text{O}_y + y \text{CO} + (2x - y) \text{CO}_2$, откуда $(2x - y) / y = 5$ или $x = 3y$, что с учетом невозможности получения оксалатов шестивалентных металлов дает основание сделать вывод, что степень окисления металла уменьшилась от +3 в оксалате до +1 в оксиде:



Пусть M – молярная масса металла, тогда потеря $50.24\%/100\% = 0.5024 = m(\text{газов})/m(\text{исх.соли})$.

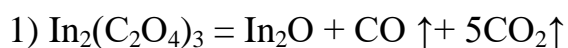
Рассмотрим разложение 1 моль соли

$$m(\text{исх.соли}) = 2M + 264 \text{ г}; \quad m(\text{газов}) = 1 \cdot 28 + 5 \cdot 44 = 248 \text{ г}.$$

$$0.5024 = 248 / (2M + 264),$$

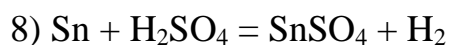
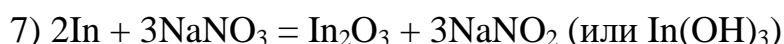
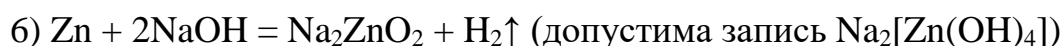
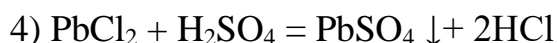
$$\text{откуда } M = 114.82 \text{ г/моль}.$$

Тогда **A** = In, **B** = In₂(C₂O₄)₃, **B** = In₂O, **Г** = InCl₃, поскольку степень окисления +3 для индия наиболее устойчива в водном растворе. Составим уравнения реакций 1 и 2:



2. Отметим все металлы, которые окружают индий в таблице Менделеева, то есть являются его соседями. Среди них собственные распространенные бинарные минералы имеют Zn, Sn, Hg и Pb. Из-за того, что ртуть жидкая, вряд ли ее могли подвергать переплавке и собирать металлические остатки для этого, поэтому ряд «распространенных» элементов сократим до Zn, Sn и Pb. Цинк хорошо растворим в серной кислоте и вряд ли будет ею осаждаться, в то время как олово недостаточно сильный окислитель для того, чтобы перевести металлический индий в шлак, поэтому **M1** = Pb. Судя по описанию **M2**, он растворяется в щелочах, следовательно проявляет ярко выраженные амфотерные свойства, откуда **M2** = Zn. Олово может быть идентифицировано тем, что в сернокислом растворе преимущественно растворимо олово(II) в виде SnSO₄. Бинарными минералами, служащими сырьем для получения свинца, цинка и олова, подходящими под описание, являются **X** = PbS, **Y** = ZnS и **Z** = SnO₂. Составим уравнения проведенных при извлечении In реакций:

Zn	Ga	Ge
Cd	In	Sn
Hg	Tl	Pb



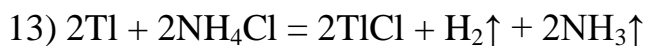
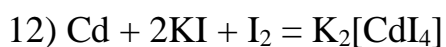
3. В условиях пирометаллургических процессов ртуть улетучивается, поэтому индий бывает ею загрязнен лишь в случае его восстановления амальгамой цинка (устаревшая технология), то есть **M4** = Hg. Среди соседних элементов наиболее жесткой кислотой Льюиса и небольшим радиусом по сравнению с ионом In³⁺ (что затрудняет их совместное вхождение в один и те же минеральные матрицы) является Ge = **M5**.

Zn	Ga	Ge
Cd	In	Sn
Hg	Tl	Pb

4. Сопутствующими индию элементами являются галлий, кадмий и таллий. В гидрометаллургическом методе разделения и при действии водного аммиака и при действии щелочи, индий осаждается из раствора в виде гидроксида. Кадмий образует

Zn	Ga	Ge
Cd	In	Sn
Hg	Tl	Pb

устойчивый аммиакат, а галлий, подобно алюминию, реализует свои амфотерные свойства в избытке щелочи. **M6** = Cd, **M8** = Ga. Таллий, переходя в одновалентное состояние, проявляет высокое сродство к галогенам (подобно Ag⁺), в такой степени, что даже способен вытеснять водород из хлорида аммония. **M7** = Tl.



A	B	B	Г	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
In	$\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	In_2O	InCl_3	Pb	Zn	Sn	Hg	Ge	Cd	Tl	Ga

Система оценивания:

1	Вещества А-Г, M1-M8 по 1 баллу	12 баллов
2	Уравнения реакций 1-13 по 1 баллу	13 баллов
		ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи Н-2 (автор: Дмитриев Д.Н.)

Решение задачи удобно начать с анализа классовой принадлежности соединений. **A1** – простое вещество, **A2** и **A3** – нитраты (образуются при взаимодействии **A1** с азотной кислотой), **A4** – оксид (образуется при разложении нитрата). Стоит отметить, что оксид при более высокой температуре разлагается на газообразные (легколетучие) вещества. **A5** – X-содержащая соль кислоты Y (образуется по обменной реакции между нитратом **A2** и натриевой солью кислоты Y). **A6** – X-содержащая соль кислоты Y (образуется в реакции диспропорционирования вместе с простым веществом **A1**).

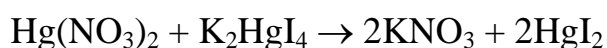
Рассмотрим электролиз раствора **A6**. По уравнению Менделеева-Клапейрона можно рассчитать среднюю молекулярную массу газовой смеси:

$$M = 1000\rho RT/p = 39.33 \text{ г/моль.}$$

Пропускание смеси газов через баритовую воду приводит к поглощению газов, водные растворы которых проявляют кислотные свойства, например CO_2 .

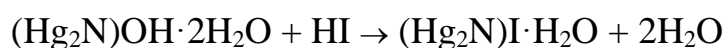
Если предположить, что газовая смесь бинарная и один из компонентов смеси CO_2 , тогда $2/3 \cdot 44 + 1/3 \cdot x = 39.33$ г/моль; $x = 30$ г/моль, что соответствует молекуле этана C_2H_6 , которая вместе с углекислым газом образуется на аноде при электролизе водных растворов ацетатов. Таким образом, необходимость строгого соблюдения техники безопасности при работе с **X**-содержащими веществами, использование производных **X** в изготовлении инициаторов взрывных реакций, термическая неустойчивость оксида и его разложение на легколетучие вещества, нерастворимость ацетата, позволят предположить, что речь в задаче идет о соединениях ртути. Эпиграф в задаче также позволяет подтвердить предположение о ртути, ссылаясь на известную историю про безумных шляпников. Итак, **X** – Hg, **A1** – Hg, **A2** – $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, **A3** – $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, **A4** – HgO , **A5** – $\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, **A6** – $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Реакция 9 – известный способ получения фульмината ртути (II), который является инициатором взрывчатых реакций. На практике, в химической лаборатории, наиболее часто из соединений ртути используют реактив Несслера – подщелоченный раствор тетраиодомеркурата калия, как аналитический реагент на катионы аммония. Проверить данное предположение можно по массам **A8** и **A10**, участвующих в **реакции 11**, так при реакции избытка нитрата ртути(II) и тетраиодомеркурата калия происходит выпадения осадка, при этом по стехиометрии количество иодида ртути(II) в два раза больше, чем количество K_2HgI_4 :



$$m(\text{HgI}_2) = 2 \cdot n(\text{K}_2\text{HgI}_4) \cdot M(\text{HgI}_2) = 2 \cdot 1.6 / 787 \cdot 455 = 1.85 \text{ г}$$

что соответствует массам в условии задачи. Продуктом качественной реакции катионов аммония (аммиака) с реактивом Несслера являются соли основания Милона, так в случае иодида образуется моногидрат иодида основания Милона $(\text{Hg}_2\text{N})\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Само основание можно получить при добавлении концентрированного раствора аммиака к суспензии оксида ртути(II). Основание Милона представлено дигидратом $(\text{Hg}_2\text{N})\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который под действие растворов кислот переходит в моногидраты солей основания Милона. Данное предположение можно подтвердить, используя массы **A9** и **A11**, участвующих в **реакции 13**:



$$m((\text{Hg}_2\text{N})\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O})=n((\text{Hg}_2\text{N})\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O})\cdot M((\text{Hg}_2\text{N})\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O})=1.3/469\cdot 561=1.555 \text{ г}$$

Итак, **A7** – $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, **A8** – K_2HgI_4 , **A9** – $(\text{Hg}_2\text{N})\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O}$, **A10** – HgI_2 ,

A11 – $(\text{Hg}_2\text{N})\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A1	A2	A3	A4
Hg	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	HgO
A5	A6	A7	A8
$\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Hg}(\text{CNO})_2$	K_2HgI_4
A9	A10	A11	Y
$(\text{Hg}_2\text{N})\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O}$	HgI_2	$(\text{Hg}_2\text{N})\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CH_3COOH

Уравнения реакций:

- $6\text{Hg} + 8\text{HNO}_{3(\text{хол. разб})} \rightarrow 3\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Hg} + 4\text{HNO}_{3(\text{гор. конц})} \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{HgO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ (или реакция с моногидратом)
- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Hg} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$ ($2\text{HgO} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2$ или реакция с моногидратом)
- $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{NaNO}_3$
- $\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Hg}$
- $\text{HgO} + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{CO}_2$
- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{Hg}(\text{CNO})_2 + 2\text{CH}_3\text{CHO} + 5\text{H}_2\text{O}$
- $\text{K}_2\text{HgI}_4 + 4\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{Hg}_2\text{N})\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O} + 4\text{KI} + 3\text{NH}_4\text{I} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{HgI}_4 \rightarrow 2\text{KNO}_3 + 2\text{HgI}_2$
- $2\text{HgO} + \text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}_{(\text{конц})} \rightarrow (\text{Hg}_2\text{N})\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- $(\text{Hg}_2\text{N})\text{OH}\cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HI} \rightarrow (\text{Hg}_2\text{N})\text{I}\cdot\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

Система оценивания:

1	Вещества A1-A11 , Y по 1 баллу	12 баллов
2	Уравнения <i>реакций 1 – 13</i> по 1 баллу	13 баллов
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи Н-3 (автор: Ахмедов Т.Я.)

1. Начать определение веществ, можно с расшифровки соединения **X**. Окислительная способность этого вещества, а также строение его молекул наталкивает на мысль, что это фторид или оксид какого-то элемента в высокой степени окисления. Рассмотрим фторид – AF_6 . Конфигурация d^4 будет соответствовать следующим ионам – Ni^{6+} , Pd^{6+} , Pt^{6+} . Однако из всех вариантов возможным является фторид платины(VI). Таким образом, под описание подходит **X – PtF₆**. Оксиды мы исключили из рассмотрения, так как соединения состава AO_6 с конфигурацией металла d^4 не существуют.

В состав **X₁** и **X₂** входят двухатомные катионы. Учитывая, что **Z** является простым веществом, можно догадаться что, либо катионы могут быть состава $[\text{Z}_2]$, так и $[\text{ZF}]$. Рассматривая первый вариант, можно понять, что значение молярной массы, лежит в диапазоне $73.5 - 77.5$ г/моль и под это подходит только мышьяк, но для него маловероятно образование катионных структур As_2 . Предположим наличие фтора в катионе. Тогда диапазон значений молярной массы составляет 127.9 г/моль – 135.9 г/моль. Под такие значение молярной массы элемента хорошо подходит катион XeF^+ . Отсюда следует, что газ **Z – Xe**. Теперь установим состав солей из расчета на один атом Xe, посчитав молярные массы **X₁** и **X₂**. Массовая доля ксенона в **X₁** и **X₂** равна соответственно:

$$M(\text{Xe})_{\text{X}_1} = \frac{48.89}{171.1} = 0.2857$$

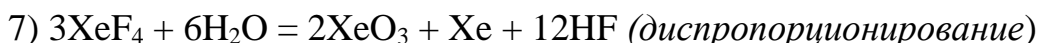
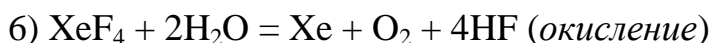
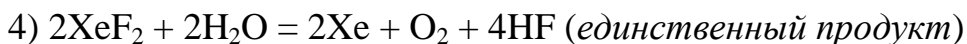
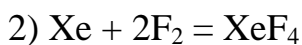
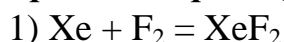
$$M(\text{Xe})_{\text{X}_2} = \frac{48.89}{279.1} = 0.1752$$

Тогда при расчете на один атом Xe молярные массы будут равны: $M(\text{X}_1) = 459$ г/моль и $M(\text{X}_2) = 749$ г/моль. При вычитании массы фрагмента $[\text{PtF}_6] - 309$ г/моль, который вероятно сохраняется, следует, что остаток массы для **X₁** равен 150 г/моль. Значит, **X₁ – XeF⁺[PtF₆]⁻**. Теперь посмотрим на разницу масс **X₂** и **X₁** – 290 г/моль, это соответствует добавке фрагмента **PtF₅**. Значит, состав соли **X₂ – XeF⁺[Pt₂F₁₁]⁻**.

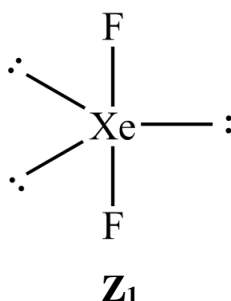
Теперь установим состав **Z₁ – Z₃**. Единственный газ, который способен напрямую взаимодействовать с ксеноном – это фтор. Значит, **Y – F₂**.

Набор же соединений $Z_1 - Z_3$ можно определить исходя из того, что в этом ряду молярная масса возрастает. Следовательно, $Z_1 - \text{XeF}_2$ и $Z_2 - \text{XeF}_4$, $Z_3 - \text{XeF}_6$.

2. **Уравнения реакций:**



3. Строение XeF_2 :



4. $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ – соединение, которое положило начало исследованиям в области химии ксенона, благодаря близким значениям потенциалов ионизации кислорода и ксенона.

5. Начать определение веществ, можно с расшифровки соединения C_1 . Рассмотрим фторид VF_n , предварительно определив массовую долю фторид ионов:

$$\omega(\text{F})_{\text{B}} = 1 - \frac{163.8}{211.2} = 0.2244$$

$$M(\text{B}) = \left(\frac{19}{0.2244} x - 19x \right) \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 65.67x \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

n	M(A), г/моль	A
1	65.67	-
2	131.3	Xe
3	197.0	Au
4	262.7	-

$\text{C}_1 - \text{AuF}_3$, $\text{C} - \text{Au}$. Теперь определим соль **B**. Из структурного описания аниона соли, становится понятно, что он имеет состав $[\text{Sb}_4\text{F}_{21}]^-$: 4 атома сурьмы в центрах октаэдров и $(6 \cdot 4 - 3) = 21$ атомов фтора в вершинах. Рассчитаем его состав. Убыль

объема газовой смеси при пропускании над медным порошком сопровождается взаимодействием с кислородом. Значит в ходе реакции протекает окисление воды:

$$n(O_2) = \frac{(4.555 - 4.049) \times 10^{-3}}{22.4} = 2.23 \times 10^{-5} \text{ моль}$$

$$n(Xe) = \frac{4.05 \times 10^{-3}}{22.4} = 1.808 \times 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n(Xe) : n(O_2) = 8 : 1$$

На окисление воды требуется 4 электрона. Значит на восстановление 2-х атомов ксенона приходится 1 электрон. Отсюда можно предположить, состав соединения **В** – $[Xe_2]^+[Sb_4F_{21}]^-$. Следующим шагом определим, соотношение в котором реагируют фторид золота и ксенон:

$$\frac{0.655 \text{ г}}{131 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 5 \text{ ммоль}$$

$$\frac{0.2117 \text{ г}}{254 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.833 \text{ ммоль}$$

$$5 : 0.833 = 6 : 1$$

На окисление уходит $\frac{0.366}{0.22} = 1.664$ ммоль атомов ксенона. Это составляет одну треть от общего числа атомов ксенона. Следовательно, на комплексобразование уходит 4 атома ксенона, так как 2 атома ксенона уходят на продукт **В**. Определим состав соли **C**₂ из расчета на один атом золота:

$$\frac{0.2984 \text{ г}}{0.22 * 0.8333 \text{ ммоль}} = 1627 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

В предположении, что присутствует частица $[AuXe_4]$, исходя из стехиометрии, рассчитанной ранее, вычислим массу аниона:

$$1627 \frac{\text{г}}{\text{моль}} - 721 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 906 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Можно предположить, что в состав образующегося комплекса входят анионы, состоящие из октаэдров $[SbF_6]$, общего состава $Sb_nF_{5n+1}^-$. При этом золото по стехиометрии реакции должно восстанавливаться до степени окисления +2:



Тогда в состав соли входят два аниона $Sb_nF_{5n+1}^-$ и их состав:

$$453 \frac{\Gamma}{\text{моль}} = 122n + 95n + 19$$

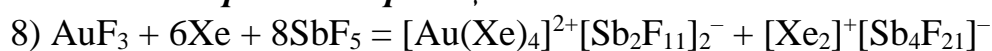
$$n = 2$$

$C_2 - [Au(Xe)_4]^+[Sb_2F_{11}]_2^-$. Осталось определить соль C_3 . По потере массы определим молярную массу:

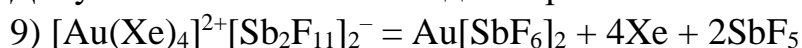
$$M(C_3) = 1627 \frac{\Gamma}{\text{моль}} (1 - 0.5891) = 688.5 \frac{\Gamma}{\text{моль}}$$

Атом металла не изменяет степень окисления и вероятно в ходе реакции могут отваливаться фрагменты Xe и SbF_5 . Причем значительная потеря массы позволяет предположить полное выветривание атомов Xe. Остаток массы который приходится на анионы, равен 471.5 г/моль, что соответствует двум ионам SbF_6^- . Тогда, $C_3 - Au[SbF_6]_2$.

6. Уравнения реакций:



Допустимо в качестве исходного реагента записать $H[SbF_6]$



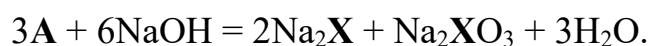
7. Температура $-78^\circ C$ – это температура возгонки сухого льда. Готовят смесь на его основе

Система оценивания:

1	Соединения X, Y, Z, X₁, X₂, Z₁ – Z₃ – по 1 баллу	8 баллов
2	Реакции 1 – 7 – по 1 баллу за реакцию	7 баллов
3	Строение Z₁	1 балл
4	Соединение прародитель	1 балл
5	Соединения C, C₁ – C₃, B – по 1 баллу	5 баллов
6	Реакции 8 и 9 – по 1 баллу за реакцию	2 балла
7	Пояснение про температуру – 1 балл	1 балла
Итого: 25 баллов		

Решение задачи Н-4 (автор: Вараксин А.А.)

A растворяется при кипячении в растворе NaOH с образованием двух солей **B₁** и **B₂**, это реакция диспропорционирования. В такие реакции с образованием солей могут вступать элементы 16 и 17 групп. Элементы 17 группы и фосфор не образуют серебристо-белых простых веществ, поэтому **X** из 16 группы. При растворении получают соли вида Na_2X и Na_2XO_3 :



Посчитаем молярную массу **X**, возможны 2 случая (**B**₁ = Na₂**X**, **B**₂ = Na₂**XO**₃ и **B**₁ = Na₂**XO**₃,

B₂ = Na₂**X**):

$$\frac{m_{B_2}}{m_{B_1}} = \frac{M_{B_2}}{2M_{B_1}} = \frac{2 * 22.99 + M_X + 15.999 * 3}{2 * (2 * 22.99 + M_X)} = 1.567 \Rightarrow M_X = -23.488 \text{ г/моль}$$

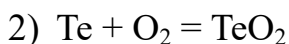
$$\text{ИЛИ } \frac{m_{B_2}}{m_{B_1}} = \frac{2M_{B_2}}{M_{B_1}} = \frac{2 * (2 * 22.99 + M_X)}{2 * 22.99 + M_X + 15.999 * 3} = 1.567 \Rightarrow M_X = 127.718 \text{ г/моль} \Rightarrow$$

X – Te

Теллур реагирует с кислородом с образованием TeO₂, который при нагревании с углём и хлором даёт TeCl₄.

Получаем: **A** – Te, **B**₁ – Na₂TeO₃, **B**₂ – Na₂Te, **C** – TeO₂, **D** – TeCl₄.

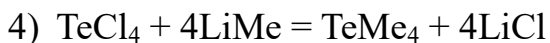
Уравнения реакций 1 - 3:



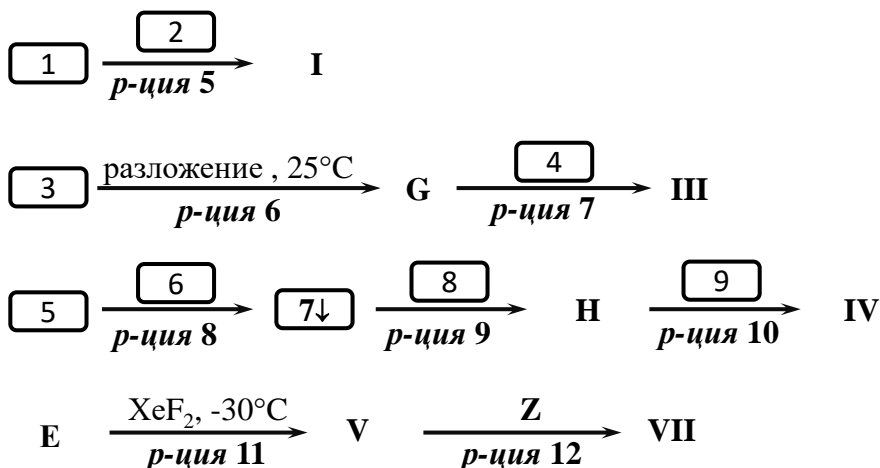
Рассмотрим пики, полученные после масс-спектрометрического анализа. Молярная масса каждого пика совпадает с его значением *m/z*, так как заряд каждого иона +1. Все пики имеют по одному атому теллура, так как для двух и более атомов нужна большая масса. В ионе с наибольшим значением *m/z* помимо теллура находятся 12 атомов. Заметим, что в спектре есть несколько пиков, отличающихся по массе на 15. Это могут быть группы CH₃ или NH. Группа NH, в отличие от CH₃, не подходит из-за слишком малого количества атомов. Это также можно подтвердить, если предположить, что 130 – пик Te⁺. Пик 175 отличается от пика 130 на 45 г/моль и 12 атомов, что соответствует трём CH₃ группам. Тогда **Y** – LiMe. Вещество **E** – жидкое. Это говорит о том, что оно не ионное. Его формулу можно установить из уравнения реакции TeCl₄ и LiMe: **E** – TeMe₄. Массы ионов и соответствующие им пики:

130	131	145	146	160	175
Te ⁺	TeH ⁺	TeMe ⁺	TeMeH ⁺	TeMe ₂ ⁺	TeMe ₃ ⁺

Уравнение реакции 4:



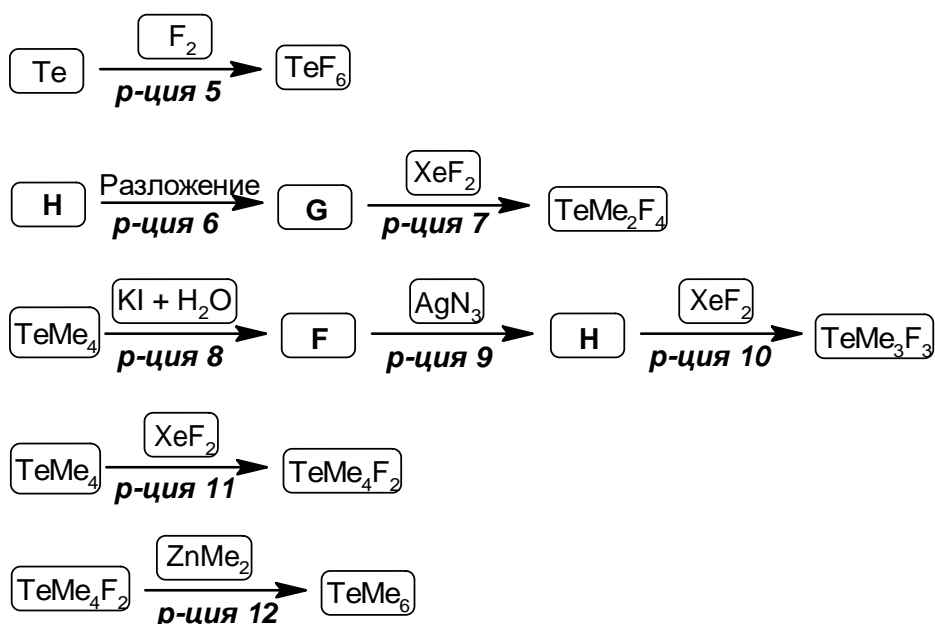
Пронумеруем пропуски:



Начнём расшифровку с вещества **Z**. По условию оно такое же как **Y**, но вместо **Li** содержит **Zn**. Значит **Z** – ZnMe_2 . При реакции TeMe_4 с XeF_2 получится **V** – TeMe_4F_2 , который с ZnMe_2 даст **VII** – TeMe_6 . Так как вещества **II** – **VI** имеют одинаковый качественный состав и массовая доля **Te** в них возрастает, то можно однозначно идентифицировать вещества **II**, **III**, **IV**, **VI**: **II** – TeMeF_5 , **III** – TeMe_2F_4 , **IV** – TeMe_3F_3 , **VI** – TeMe_5F . Тогда можно предположить, что вещество **I** – TeF_6 , что сходится с возрастанием массовой доли **Te** в ряду **I** – **VII**.

В реагентах, которые находятся на месте пропусков, есть **KI** и AgN_3 . Можно предположить, что AgN_3 используется сразу после **KI**, чтобы заменить в реагенте иодид на азид-ион. Следовательно, для этих двух реагентов нужно две подряд идущих реакции, а значит они будут использоваться в 3 строчке схемы. Если $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}$ и AgN_3 будут использоваться в пропусках **8** и **9**, то полученное вещество **IV** должно содержать азот, что не удовлетворяет найденной ранее формуле. Значит $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}$ и AgN_3 занимают **6** и **8** пропуски соответственно. Найдем пропуск для **Te**. Он не может быть в **3** пропуске, так как **Te** не может вступать в реакции разложения. Также **Te** не будет реагировать с раствором **KI** и AgN_3 , поэтому он не стоит в пропусках **5** и **7**. Остаётся единственный пропуск не над стрелкой – **1**. В реакции 5 TeF_6 -

единственный продукт, поэтому на **2** пропуске может стоять только F_2 . Тогда из веществ, не содержащих Te осталось только XeF_2 . Значит он занимает пропуски **4** и **9**. Вещество **Н** нельзя поставить на **5** и **7** пропуски, потому что оно уже есть в этой схеме, и в этом не было бы синтетической необходимости. Значит **Н** занимает **3** пропуск. $TeMe_4$ не может получаться в результате действия KI и затем реагировать с AgN_3 , поэтому $TeMe_4$ стоит на **5** пропуске, а оставшееся вещество **F** – на **7**. Получаем схему с заполненными пропусками:



Вещество, получаемое на 3 строчке схемы, содержит 3 метильные группы. Значит после реакции $TeMe_4$ с KI и водой их должно остаться 3, так как при реакции с AgN_3 или XeF_2 их количество не должно измениться. Подходит вещество **F** – $[TeMe_3]I$. Далее иодид-ион заменяется на азид с образованием **Н** – $[TeMe_3]N_3$. При разложении вещества **Н** по 6 реакции в продукте с Te должно остаться 2 метильные группы. Атом теллура, соединённый с двумя метильными группами, не может быть ни катионом, ни анионом. Значит вещество **G** – $TeMe_2$, которое при фторировании даст нужный продукт.

Уравнения реакций 5 – 12:

- 5) $Te + 3F_2 = TeF_6$
- 6) $[TeMe_3]N_3 = TeMe_2 + MeN_3$
- 7) $TeMe_2 + 2XeF_2 = TeMe_2F_4 + 2Xe$

- 8) $\text{TeMe}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} = [\text{TeMe}_3]\text{I} + \text{KOH} + \text{CH}_4$
- 9) $[\text{TeMe}_3]\text{I} + \text{AgN}_3 = [\text{TeMe}_3]\text{N}_3 + \text{AgI}$
- 10) $2[\text{TeMe}_3]\text{N}_3 + 3\text{XeF}_2 = 2\text{TeMe}_3\text{F}_3 + 3\text{N}_2 + 3\text{Xe}$
- 11) $\text{TeMe}_4 + \text{XeF}_2 = \text{TeMe}_4\text{F}_2 + \text{Xe}$
- 12) $\text{TeMe}_4\text{F}_2 + \text{ZnMe}_2 = \text{TeMe}_6 + \text{ZnF}_2$

Система оценивания:

1	Вещества A, C-H – по 1 баллу Вещества B₁, B₂, Y, Z по 0.5 балла Вещества I – VII – по 1 балла	16 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 12 по 0.5 балла	6 баллов
3	Соответствующий каждому пику ион – по 0.5 балла	3 балла
Итого: 25 баллов		

Список литературы:

1. Н. Гринвуд, А. Эрншо, Химия элементов.
2. Неорганическая химия в трёх томах под редакцией Ю. Д. Третьякова.
3. Robert W., Gedridge Jr., Kelvin T. Higa, Robin A. Nissan, Organometallics, **1991**, 10, 1, 286–291.
4. Latif Ahmed, John A. Morrison, J. Am. Chem. Soc. **1990**, 112, 20, 7411–7413.
5. Ingo Schwab, Beiträge zur Chemie der Pseudohalogenide des Tellurs. Dissertation, LMU München: Faculty of Chemistry and Pharmacy.
6. Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, Peter Mayer, Holger Piotrowski, Ingo Schwab, Martin Vogt, Synthesis and Structures of Triorganotelluronium Pseudohalides.

Решение задачи Н-5 (автор: Костромитин В.С.)

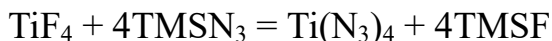
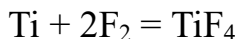
1. Из всех простых веществ, образующих двухатомные молекулы, лучше всего подходит азот (в кислороде, водороде или галогенах энергия связи значительно ниже). **X** – это азот. Необычная кислота **A**, «насыщенная» азотом – азидоводородная HN_3 . Тогда соединение **B** имеет вид $\text{Y}(\text{N}_3)_n$ или просто YN_n . Бинарное соединение с одним известным элементом удобно находить, пользуясь массовой долей, рассчитаем сначала её:

$$\omega(\text{N}) = \frac{m(\text{N})}{m(\text{B})} = \frac{\frac{0.623}{22.4} \cdot 28}{1} = 0.7788$$

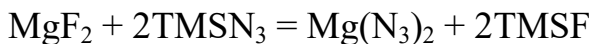
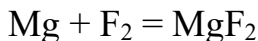
Теперь рассчитаем атомную массу металла в формуле $\text{Y}(\text{N}_3)_n$:

$$A_r(\text{Y}) = \frac{42n}{0.7788} - 42n = 12n$$

Что при $n = 4$ соответствует титану, а при $n = 2$ магнию. Уравнения реакций:

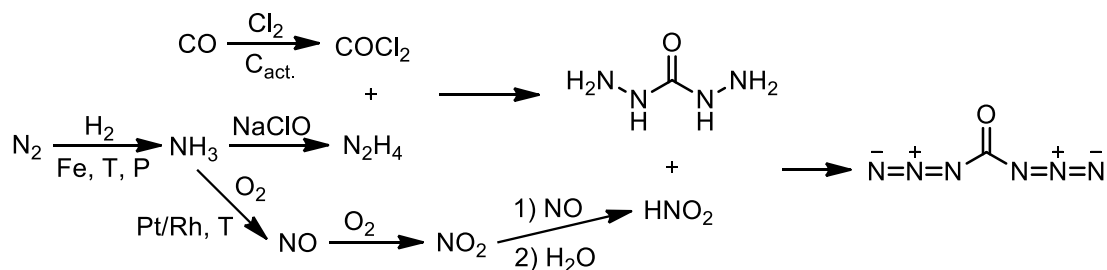


или



Вторая реакция – обмен, движущей силой которого является высокое сродство кремния со фтором. Однако, из-за высокой энергии решетки с MgF_2 эта реакция не пойдет.

2. Газ, образующийся при разложении азидсодержащих соединений – азот, а изоэлектронный ему газ – угарный. Учитывая их соотношение и необходимость наличия азидной группы, исходное соединение может иметь брутто-формулы простейшего состава N_6CO или $\text{N}_6\text{C}_9\text{O}_9$. Первый вариант выглядит значительно проще и химически более осмысленным, поэтому рассмотрим его. **D** – карбонилдiazид $(\text{N}_3)_2\text{CO}$. Возможная схема его синтеза:



Чтобы сделать этот синтез, требуется вспомнить, как обычно получают HN_3 . Самый известный способ – конденсация гидразина с азотистой кислотой, и участник должен предложить использовать дигидразид угольной кислоты (или его соль) и азотистую кислоту (или нитрит металла). В свою очередь синтез гидразида угольной кислоты может быть предложен по аналогии с известным методом получения мочевины из фосгена. Синтез из фосгена и Na_3N также можно рассматривать в качестве верного ответа.

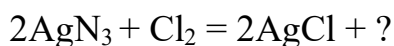
3. Начнем с расчёта состава соли **E**, снова представив её в виде $\text{M}(\text{N}_3)_n$:

$$M(M) \approx \frac{42n}{1 - \omega(M)} - 42n = 107.9n,$$

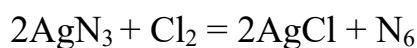
Что при $n = 1$ соответствует серебру. Теперь, зная металл, можно найти соединение **G**. Вычислим остаток молярной массы, приходящийся на второй элемент, если формула содержит n атомов серебра:

$$\frac{107.9 n}{0.7524} - 107.9n = 35.5 n ,$$

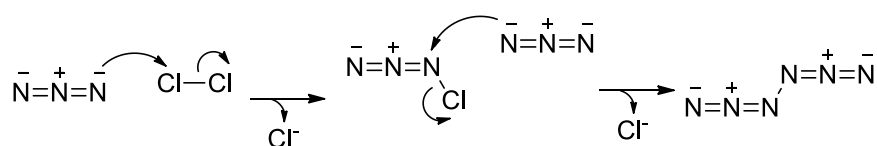
Что при $n = 1$ соответствует хлору. Итак, **E** = AgN_3 , **F** = Cl_2 , **G** = AgCl . Описанное уравнение реакции выглядит следующим образом:



Исходя из материального баланса, на месте оставшегося продукта может быть 2N_3 или N_6 . Второй вариант молекулы содержит чётное число электронов, поэтому более предпочтителен.



Механизм выглядит следующим образом (изображать с помощью изогнутых стрелок необязательно, достаточно написать два уравнения):

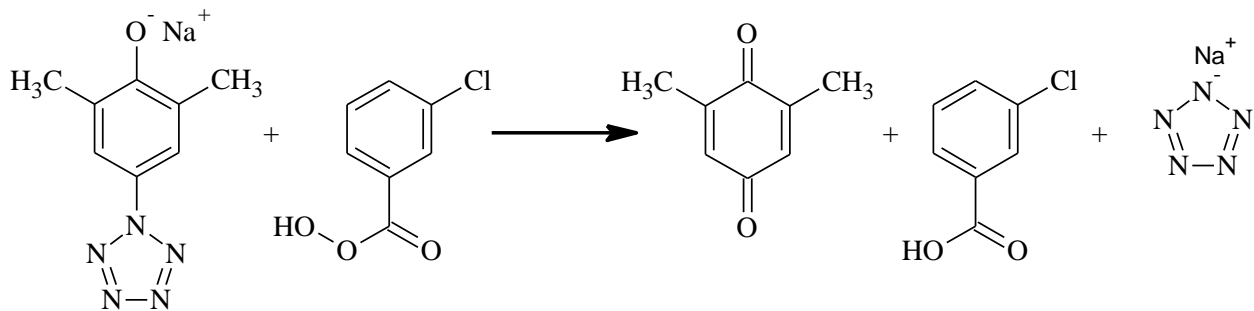


Радикальный механизм не годится, так как нет нагрева или облучения

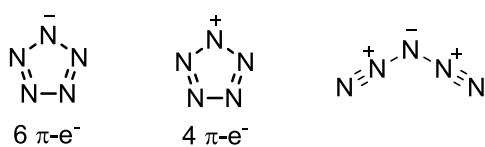
4. Гомологичным азиду анионом может быть N_4^- , однако в нём будет нечётное число электронов, что позволяет усомниться в его стабильности. Следующий вариант – N_5^- , который таких сомнений не допускает. Формула NaN_5 не соответствует приведённой в условии массовой доле, поэтому можно рассмотреть варианты сольвата. Начнём с гидрата вида $\text{NaN}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Составим уравнение для нахождения n :

$$0.4762 = \frac{14 \cdot 5}{23 + 14 \cdot 5 + 18n} ,$$

Откуда $n = 3$. Состав **H** – $\text{NaN}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Уравнение реакции (RCO_3H и RCO_2H означают перкарбоную и карбоновую кислоту):



5. Циклический анион N_5^- является полностью азотным аналогом циклопентадиенил-аниона, известного своей ароматичностью (6 π -электронов в сопряжении). Такой же катион будет уже антиароматичным, поэтому катион пентазениума N_5^+ является ациклическим:



6. Азотсодержащие основания – это гидразин и аммиак, поэтому можно предположить что бинарное соединение **I** является азидом аммония или гидразиния. Рассчитаем его формулу, представив его в виде N_xH_y :

$$x : y = \frac{93.33}{14} : \frac{6.67}{1} = 6.67 : 6.67 = 1 : 1 ,$$

Что соответствует азиду аммония N_4H_4 или NH_4N_3 , и азиду гидразиния N_5H_5 или $N_2H_5N_3$. Попробуем таким же образом рассчитать состав катиона, а затем и всей соли **J**, предполагая его также бинарным:

$$x : y = \frac{77.78}{14} : \frac{22.22}{1} = 5.55 : 22.22 = 1 : 4$$

$$x : y = \frac{87.5}{14} : \frac{12.5}{1} = 6.25 : 12.5 = 1 : 2$$

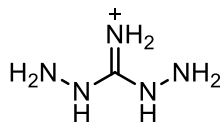
Состав катиона соответствует аммонiu, однако это нарушает условие о трёх типах атомов азота. Кратные формулы просто не могут существовать. Значит, данное соединение содержит еще как минимум один элемент вместе или вместо водорода. На ум приходит катион гидросиламмония, но под числа он также не подходит. Предположим, что катион в соли **J** однозарядный, и представим ее формулу следующим образом – $[N_nM][N_5]$. Справедливы следующие уравнения:

$$0.875 = \frac{70 + 14n}{70 + 14n + M}$$

150

$$0.7778 = \frac{14n}{14n + M}$$

Решение этой системы даёт $n = 5$, $M = 20$. Одна из возможных формул, подходящих под это число – CH_8 . Таким образом, $\mathbf{J} = [\text{CN}_5\text{H}_8]^+[\text{N}_5]^-$. Катион представляет собой диаминозамещённое производное гуанидина.



Система оценивания:

1	X и Y (Ti/Mg) по 0.5 балла, A (HN_3), B ($\text{Ti}(\text{N}_3)_4 / \text{Mg}(\text{N}_3)_2$) и C ($\text{TiF}_4 / \text{MgF}_2$) по 1 баллу Уравнения реакций по 1 баллу	6 баллов
2	Состав D – 1 балл, структурная формула – 2 балла, рациональная схема синтеза – 4 балла	7 баллов
3	E – 0.75 балла; F – 0.5 балла, G – 0.75 балла верный механизм – 2 балла. <i>если не приведен механизм, но указан продукт N_6 – 1 балл</i>	4 балла
4	H – 1 балл, уравнение реакции – 1 балл,	2 балла
5	Объяснение цикличности и ароматичности – 1 балл Объяснение строения N_5^+ – балл Структуру N_5^+ или N_5^- – 1 балл	3 балла
6	По 1 баллу за любую формулу вещества I	1 балла
7	Состав J – 1 балл Структурная формула вещества J – 1 балл	2 балла
		25 баллов

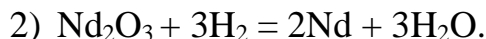
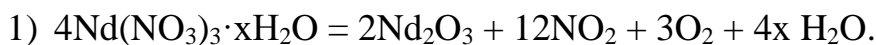
Решение задачи Н-6 (авторы: Демидов В.А., Гаркуль И.А.)

1. Название задачи и наличие у металла в **Y** единственной устойчивой степени окисления намекают на редкоземельные элементы. Проще всего проверить это предположение двигаясь по вопросам задачи. Масса полученного металла после реакции оксида элемента с водородом 1.2603 г. Масса вошедшего в реакцию оксида $(58.2670 - 56.7230) \cdot (1 - 0.0479) = 1.4700$ г. Отсюда массовая доля металла в оксиде $1.2603 / 1.470 = 85.735\%$. Перебором степеней окисления металлов, способных образовывать устойчивые нитраты (+1, +2, +3) получаем: металл **M** – **Nd**, оксид – Nd_2O_3 . Перебор также даёт химически неподходящие варианты: Ti_2O , NbO . Посчитаем количество воды в **Y** – $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,

$$M(Y) = 330.2511 + 18.015x. \quad M(\text{Nd}_2\text{O}_3) = 336.477. \quad \frac{1.544}{4.013} = \frac{336.477}{2 \cdot M(Y)}. \quad \text{Отсюда}$$

$$M(Y) = 437.267 \Rightarrow x = \mathbf{5.94}. \quad (\text{принимаются также } 5.92 - 5.96).$$

2. Уравнения реакций:



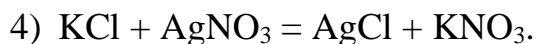
$$3. \text{ Белый осадок вероятнее всего } \text{AgCl}. \quad v(\text{AgCl}) = \frac{1.3509}{107.868 + 35.453} = 9.4256 \text{ мкмоль}.$$

$$\text{Тогда на один хлор в хлориде } M(Z) = \frac{0.5093}{9.4256 \cdot 1000} = 54.034 \text{ г/моль}. \text{ Значит на металл}$$

N в хлориде приходится $54.034 - 35.453 = 18.58$ г/моль на один хлорид. Перебором получаем FeCl_3 и NbCl_5 . Если бы это был FeCl_3 , наблюдалось бы выпадение осадка гидроксида железа(III), значит **Z** – NbCl_5 .



также допускается написание $\text{K}_8\text{Nb}_6\text{O}_{19}$ или KNbO_3



4. Пентахлорид ниобия быстро гидролизуется на воздухе: $\text{NbCl}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{NbOCl}_3 + 2\text{HCl}$. Одним из способов сохранить **Z** для дальнейшего синтеза – запаять порошок в стеклянную ампулу.

$$5. v(\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5.94\text{H}_2\text{O}) = \frac{4.1146}{437.267} = 9.410 \text{ ммоль}. \quad m(\text{NbCl}_5) = \frac{8.474}{250} \cdot 25 = 0.8474 \text{ г}.$$

$v(\text{NbCl}_5) = 3.137$ ммоль. $v(\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5.94\text{H}_2\text{O})/v(\text{NbCl}_5) = 3:1$. В щелочной среде будет выпадать смешанный гидроксид который при прокаливании даст смешанный оксид. Состав **X** – Nd_3NbO_7 .

Прокаливание смеси оксидов для получения Nd_3NbO_7 можно использовать, но время протекания твердофазных реакций сильно зависит от размера частиц. Поэтому для снижения температуры синтеза и уменьшения времени синтеза используют различные методы гомогенизации (получение мелких частиц, либо соединений содержащих компоненты в заданном соотношении).

6. Воспользуемся законом Вульфа-Брегга из справочных данных: $2d \cdot \sin\theta = n\lambda$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, $n = 1$. Зная 2θ находим d :

$$d(26.32) = 3.383 \text{ \AA}; \quad d(28.50) = 3.129 \text{ \AA}; \quad d(47.49) = 1.913 \text{ \AA}.$$

Обозначим $1/a^2 = x$; $1/b^2 = y$; $1/c^2 = z$,

$$\text{тогда } 4y + z = (3.383)^{-2}; 4x + 4z = (3.129)^{-2}; 16x + 4y + 4z = (1.913)^{-2}.$$

Решая систему уравнений получаем:

$$x = 8.408 \cdot 10^{-3}, y = 0.01758, z = 0.01709.$$

$$\mathbf{a = 10.906 \text{ \AA}; b = 7.542 \text{ \AA}; c = 7.649 \text{ \AA}.}$$

7. Рассчитаем массу вытесненной воды: $10.00 - 8.53 = 1.47$ г, тогда объем вытесненной воды, он же объем образца, равен $V = 1.47 \text{ г}/(1 \text{ г/мл}) = 1.47$ мл. Откуда плотность \mathbf{X} равна $\rho = 10 \text{ г}/1.47 \text{ мл} = 6.8 \text{ г/мл}$

Рассчитаем количество формульных единиц в элементарной ячейке

$$z = \frac{\rho \cdot V \cdot N_A}{M} = \frac{6.8 \cdot 10.906 \cdot 7.649 \cdot 7.542 \cdot 6.02}{637.619 \cdot 10} = 4.0.$$

8. Для определения индексов Миллера необходимо подобрать такие h, k и l , которые дают межплоскостные расстояния, соответствующие приведенным в условии углам 2θ .

Вычислим d по закону Вульфа-Брегга:

2θ	d	$Q = 10000/d^2$
28.76	3.102	1040
32.85	2.724	1347
33.34	2.685	1386

Умножим ранее вычисленные x, y и z на 10000 для удобства:

$$10000/d^2 = h^2 \cdot (10000 x) + k^2 (10000 y) + l^2 (10000 z) = 84.08 h^2 + 175.8 k^2 + 170.9 l^2$$

Для начала разделим Q на 84.08, 175.8 и 170.9. $1347 \approx 84.08 \cdot 16$, значит, рефлексу 32.85° соответствуют индексы Миллера (4 0 0).

Рефлекс 28.8 близок к 28.5 (2 0 2), при этом b и c имеют близкие значения, проверим индексы (2 2 0): $84.08 \cdot 4 + 175.8 \cdot 4 + 170.9 \cdot 0 = 1039.5$, что близко к найденному 1040.

Для определения индексов Миллера последнего рефлекса вычислим произведения квадратов индексов Миллера на x, y, z :

1	84.08	175.8	170.9
4	336.32	703.2	683.6
9	756.72	1582.2	1538.1
16	1345.28	2812.8	2734.4

Зачеркнутые числа не подходят, т.к. или больше искомого или уже использованы.

$1386 \approx 703 + 684$, т.е. индексы Миллера последнего рефлекса (0 2 2)

Система оценивания:

1	Определение неодима – 2 балла, количество воды в Y – 1 балл (за другую точность штраф 0.5 балла)	3 балла
2	Уравнения реакций 1 и 2 по 1 баллу	2 балла
3	Определение Z – 2 балла Уравнения реакций 3 и 4 по 1 баллу	4 балла
4	Указание гидролиза 0.5 балла. За уравнение реакции 1 балл, за идею как сохранить 0.5 балла	2 балла
5	Определение X – 1 балл, Объяснение необходимости гомогенизации – 1 балл	2 балла
6	Определение параметров ячейки по 2 балла <i>из них 1 балл за нахождение d (хотя бы одного)</i> <i>2 балла за правильно составленную систему уравнений</i>	6 баллов
7	Определение плотности – 1 балл, определение Z – 2 балла	3 балла
8	Определение hkl для указанных рефлексов по 1 баллу	3 балла
		ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи Н-7 (автор: Гаркуль И.А.)

1. Элемент, названный в честь нашей Родины, – рутений Ru.

Коммерческий реактив “гидрат RuCl_3 ” на самом деле представляет собой смесь соединений Ru(III) и Ru(IV) с координированными частицами Cl^- , OH^- и H_2O , поэтому намного важнее информация о том, какое массовое содержание рутения в растворе. На некоторых заводах можно купить препарат с массовой долей рутения 45.0%, что очень близко к формуле « $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$ ».

Начать решать задачу наиболее безболезненно с соединения I, так как его структура приведена на второй схеме. Это двухзарядный анион и два катиона, а поскольку получается I путем добавления хлорида калия, то при формальном вычитании двух молекул KCl из $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$, остается « $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3$ », а оставшиеся две позиции занимает вода. Фрагмент $(\text{RuNO})^{3+}$ характерен и встречается часто, о чем отмечено в условии. Именно он получается сразу на первой стадии и как раз будет фигурировать почти во всех соединениях (кроме двух). Значит A – это $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_3]$, а при добавлении NH_4Cl будет образовываться B – $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$. Это подтверждается тем, что в A есть три типа лигандов – один двухатомный (NO), два трехатомных (H_2O) и три одноатомных (Cl), а также подтверждается расчетом по массовой доле:

$$\frac{M(\text{Ru})}{M((\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5])} = \frac{101.1 \text{ г/моль}}{344.4 \text{ г/моль}} = 0.294 \text{ или } 29.4\%$$

Соединение **C** – это осевой изомер, притом без внешней сферы. При нагревании аммонийные соли без окислителя разлагаются с образованием аммиака, но если убрать NH_3 из $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$, то на атом хлора посадить протон будет проблематично, а фрагмент $(\text{RuNO})^{3+}$ по условию должен сохраниться. Единственный вариант – если NH_3 будет входить в координационную сферу рутения, замещая хлор, который с протоном будет удаляться в виде HCl . И для того, чтобы NH_3 был в *транс*-конфигурации (а по условию именно те лиганды, которых два, должны быть в *транс*-конфигурации), необходимо заместить два хлора на одной координате. Соединение **C** - *транс, ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$, *транс* относительно аммиака и *ос* относительно хлора.

Взаимодействие *транс, ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ с нитритом натрия позволяет заместить два хлорид-иона на одной координате на нитрогруппы из-за сильного *транс*-влияния последней. Хлорид в *транс*-положении к группе NO будет замещаться на гидроксид-ион из-за щелочной среды нитрита натрия. При этом аммиак замещаться не будет для выполнения условия электронейтральности (**D** состоит только из внутренней сферы). Но если вам не кажется это очевидным, можно использовать подсказку в условии о том, что *транс*- $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]$ с концентрированным раствором аммиака приводит к замене двух нитрит-ионов и образованию изомерного для **D** соединения – **D'**, что связано с сильным *транс*-влиянием координированных нитрит-ионов. То есть будет замещаться лиганд в *транс*-положении к нитрогруппе, что приведет к образованию *цис*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})]$ (**D'**). Тогда **D** – *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})]$. В таком ключе замена всех анионных лигандов (NO_2^- и OH^-) на NO_3^- приведет к образованию **E** - *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$.

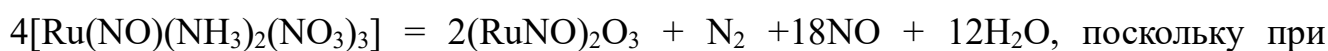
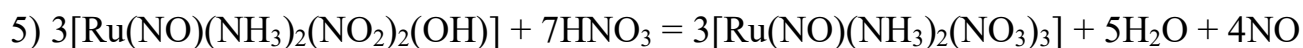
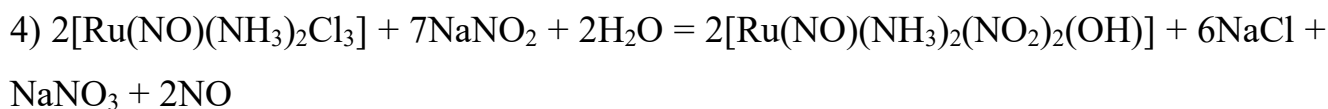
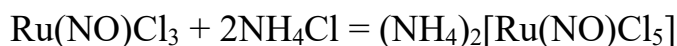
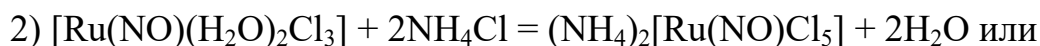
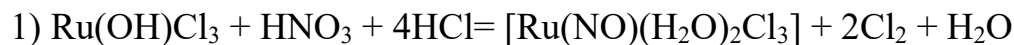
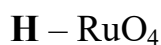
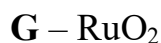
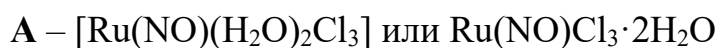
В ходе термоллиза *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$ в инертной атмосфере образуется соединение **F**, состоящего из 3 элементов. При увеличении температуры **F** разлагается далее до наиболее устойчивого оксида рутения RuO_2 (**G**), который окисляется сильными окислителями до газообразного RuO_4 (**H**). Таким образом, RuO_2 и RuO_4 и есть те два соединения, не имеющие группу NO , а значит, эта группа

по-прежнему сохраняется в **F** – $(\text{RuNO})_2\text{O}_3$, который иногда называют оксидом нитрозорутения или нитрозооксид рутения, настолько фрагмент $(\text{RuNO})^{3+}$ устойчив и твердо закрепился в научной литературе. Подтвердим расчетом:

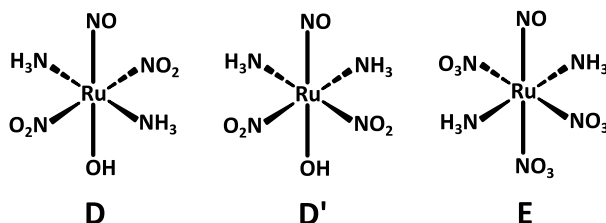
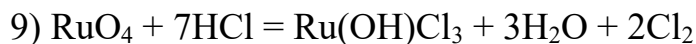
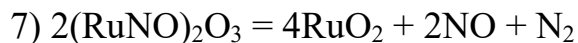
$$\frac{M[(\text{RuNO})_2\text{O}_3]}{2M[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]} = \frac{310.2 \text{ г/моль}}{2 \cdot 351.2 \text{ г/моль}} = 0.442 \text{ или } 44.2\%$$

$$\frac{M[\text{RuO}_2]}{M[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]} = \frac{133.1 \text{ г/моль}}{351.2 \text{ г/моль}} = 0.379 \text{ или } 37.9\%$$

Всё же RuO_4 является сильным окислителем и окисляет хлорид-ионы при взаимодействии с концентрированной соляной кислотой. В этих условиях образуются различные хлорокомплексы, поэтому необходимо снизить концентрацию хлорида, разбавив раствор, для образования $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$. При этом, как было сказано в начале решения задачи, эта формула не до конца отражает истинную природу получающегося соединения.



повышенной температуре протекает процесс разложения закиси азота:

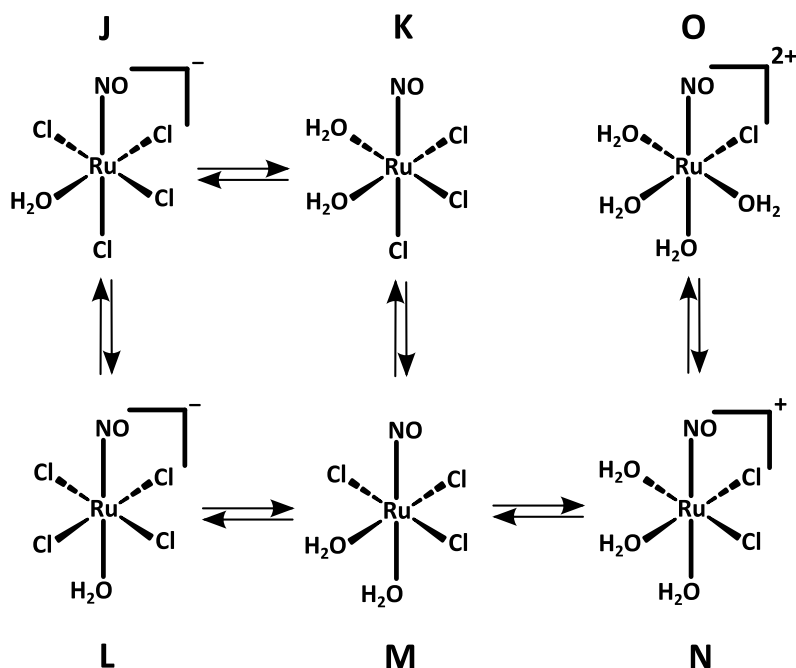


2. Изначально рутений находился в степени окисления +8. Если он полностью восстановится до +4 и перейдет в форму $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$, то хлорид-ионы окисляться уже не будут. Если же часть рутения останется в высоких степенях окисления (от +5 до +8), то он продолжит окислять хлорид-ионы и при пропускании CO_2 будет наблюдаться активное выделение хлора. Стоит отметить, что обсуждаемый процесс не быстрый и без дополнительного воздействия (пропускание CO_2) молекулярный хлор может не наблюдаться в количестве, необходимом для органолептического обнаружения.

3. В соединениях **I – К** есть общая координата с 4 атомами, которой нет в **L – O**. Фрагмент (RuNO) очень близок к линейному строению (угол $\text{Ru-N-O} \sim 178^\circ$) из-за π -сопряжения. В этом случае NO выступает не только σ -донором, но и π -акцептором, то есть оттягивает электронную плотность с d -орбитали рутения. Следовательно, координата из 4 атомов – это Cl-Ru-N-O , которая наблюдается в соединениях **I – К**. Тогда в **J** будет одна молекула воды в *цис*-положении к NO , а **L** будет изомером, где вода будет уже в *транс*-положении к NO . Переход из **L** в **M** протекает по любому из 4 хлорид-ионов, так как они эквивалентны.

В **K** должна сохраниться координата Cl-Ru-NO , значит вода будет замещать хлорид-ион в *цис*-положении к NO -группе и имеющий в *транс*-положении другой хлорид-ион, что обусловлено более сильным *транс*-эффектом хлорида по отношению к воде. Аналогичная ситуация при образовании **N** из **M**, а так как в **N** оба хлорид-иона эквивалентны, то замещение любого из них приводит к одинаковому продукту **O**. Стоит отметить, что *транс*-влияние NO -группы сильнее,

чем у хлорид-иона, что подтверждается константами K_{JL} и K_{KM} , значение которых больше единицы.



4. В этом пункте при написании концентраций имеется ввиду концентрация комплексной частицы.

$$K_{LM} = \frac{[M][Cl^-]}{[L]}; \quad K_{JL} = \frac{[L]}{[J]}; \quad K_{JK} = \frac{[K][Cl^-]}{[J]},$$

откуда можно выразить $[M]$ через $[K]$:

$$[M] = \frac{[K_{LM}][L]}{[Cl^-]} = \frac{[K_{LM}][K_{JL}][J]}{[Cl^-]} = \frac{[K_{LM}][K_{JL}][K][Cl^-]}{[Cl^-][K_{JK}]} = \frac{[K_{LM}][K_{JL}][K]}{[K_{JK}]}$$

$$\text{Тогда } K_{KM} = \frac{[M]}{[K]} = \frac{[K_{LM}][K_{JL}][K]}{[K_{JK}][K]} = \frac{[K_{LM}][K_{JL}]}{[K_{JK}]} = \frac{0.23 \cdot 83}{0.79} = 24.2$$

Иными словами, альтернативный путь из $K \rightarrow M$ это путь $K \rightarrow J \rightarrow L \rightarrow M$.

Для перехода из I в O с точки зрения термодинамики не важен путь (через K или через L). Рассмотрим путь $I \rightarrow J \rightarrow L \rightarrow M \rightarrow N \rightarrow O$,

$$\text{тогда } K_{IO} = K_{IJ} \cdot K_{JL} \cdot K_{LM} \cdot K_{MN} \cdot K_{NO} = 0.31 \cdot 83 \cdot 0.23 \cdot 0.072 \cdot 0.045 = 0.02.$$

Аналогичный ответ получится при пути $I \rightarrow J \rightarrow K \rightarrow M \rightarrow N \rightarrow O$:

$$K_{IO} = K_{IJ} \cdot K_{JK} \cdot K_{KM} \cdot K_{MN} \cdot K_{NO} = 0.31 \cdot 0.79 \cdot 24.2 \cdot 0.072 \cdot 0.045 = 0.02.$$

5. При постоянной концентрации $[Cl^-] = 1 \text{ M}$ легко определить какой формы больше всего, сравнив константы равновесия. Методом пристального взглядывания приведенных на схеме констант, можно заметить, что $K_{JL} = 83$ в разы больше всех остальных. И формы L в таком растворе будет больше всего.

Литература: Емельянов В.А. Образование и превращения нитрозокомплексов

рутения в хлоридных, нитритных, нитратных и аммиачных растворах: дис. д-ра хим. наук. Новосибирск, 2013.

Система оценивания

1	Металл X – 0.5 балла Соединения A – H по 1 баллу Реакции 1 – 9 по 1 баллу Структурные формулы D и E по 0.5 балла	0.5 балла 8 баллов 9 баллов 1 балл
2	Объяснение необходимости использования CO_2 – 0.5 балла	0.5 балла
3	Структурные формулы J – O по 0.5 балла	3 балла
4	Расчет K_{KM} и $K_{\text{Ю}}$ по 1 баллу	2 балла
5	Выбор L с обоснованием – 1 балл	1 балл
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи Н-8 (автор: Крысанов Н.С.)

Одним из способов идентификации простого вещества **X**, представленного в условии задачи, является расчёт его молярной массы исходя из кристаллографических данных. Однако ситуация осложнена тем, что в условии не дано число формульных единиц и плотность данного простого вещества. Последнюю можно вычислить исходя из содержания сплава и изменения объёма при его образовании. Предположим, что мы решили получить 100.00 г упомянутого сплава. Для этого необходимо взять 9.11 г **металла 1**, 53.92 г **металла 2** и 36.97 г простого вещества **X**. Вычислим объём сплава и суммарный объём простых веществ, взятых для сплавления:

$$V_{\text{сплава}} = \frac{m_{\text{сплава}}}{\rho} = \frac{100.00 \text{ г}}{8.80 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}} = 11.364 \text{ см}^3;$$

$$V_{\text{сумм}} = \frac{V_{\text{сплава}}}{1 - 0.05505} = \frac{11.364 \text{ см}^3}{0.94495} = 12.026 \text{ см}^3.$$

Для установления плотности **X** необходимо вычислить объём взятого простого вещества, используя данные о плотностях **металлов 1 и 2**:

$$V(\text{X}) = V_{\text{сумм}} - V_1 - V_2 = 12.026 \text{ см}^3 - \frac{9.11 \text{ г}}{8.90 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}} - \frac{53.92 \text{ г}}{5.90 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}} = 1.863 \text{ см}^3;$$

$$\rho(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{V(\text{X})} = \frac{36.97 \text{ г}}{1.863 \text{ см}^3} = 19.844 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}.$$

Столь высокая плотность простого вещества обычно характерна для переходных металлов *5d*-ряда и актинидов. Исходя из кристаллографических данных и рассчитанной плотности простого вещества **X**, вероятно являющегося металлом, вычислим его молярную массу:

$$V = abc \cdot \sin \beta = 0.6183 \cdot 0.4822 \cdot 1.0964 \cdot \sin(101.79^\circ) \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$$

$$= 3.200 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3;$$

$$M = \frac{\rho \cdot V \cdot N_a}{Z} = \frac{19.844 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot 3.200 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{Z}$$

$$= \frac{3824.02 \text{ г}}{Z \text{ моль}}.$$

Согласно условию задачи, число формульных единиц в элементарной ячейке металла **X** равно некоторой степени двойки, поэтому рассмотрим возможные варианты:

x	Z = 2 ^x	M(X), $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$	X	x	Z = 2 ^x	M(X), $\frac{\text{г}}{\text{моль}}$	x
4	16	239.00	U, Np, Pu	7	128	29.88	–
5	32	119.50	–	8	256	14.94	–
6	64	59.75	–	9	512	7.47	–

Поскольку для **урана, нептуния и плутония** в Периодической системе приведены молярные массы наиболее долгоживущих изотопов, то данный расчёт может указывать на любой из них. Элементы дальше плутония рассматривать не рационально, поскольку они не встречаются в природе. Более того, даже плутоний находится в основном в следовых количествах в урановых рудах, поскольку образуется при распаде ²³⁹U.

Вещество **A**, в виде которого в основном применяется элемент **X**, образуется в ходе термического разложения соли **I** и при окислении кислородом воздуха бинарного вещества **C**. Логично предположить, что он представляет собой один из оксидов элемента **X**, который кристаллизуется в структурном типе флюорита CaF₂, то есть представляет собой диоксид элемента **X**. Однако диоксиды известны для всех трёх упомянутых выше элементов – урана, нептуния и плутония.

В условии задачи сказано, что лишь в одном из веществ элемент **X** находится в своей максимальной степени окисления. Логичным кандидатом на эту роль

является вещество **К**, образующееся при длительной обработке смеси диоксида XO_2 и оксида лития с помощью кислорода. Оно содержит в своём составе атомы лития, **X** и кислорода, поэтому его простейшая формула может быть записана в виде Li_aXO_b . Определим высшую степень окисления этого элемента с помощью массовой доли лития в веществе **К**:

$$\omega(Li) = \frac{6.94a}{6.94a + 239 + 16.00b} = 0.0939;$$

$$6.94a + 239 + 16.00b = 73.91a;$$

$$66.97a - 16.00b = 239;$$

$$4.185a - b = 14.938.$$

Поскольку b является натуральным числом, дробная часть числа 4.185a должна быть записана в виде $**.938$ с учётом небольшой погрешности. Наименьший возможный вариант – $a = 5$, которому соответствует $b = 6$. Таким образом, состав вещества **К** описывается формулой Li_5XO_6 , то есть степень окисления **X** в нём равна +7. Данная степень окисления невозможна для урана, поэтому **X** может быть нептунием или плутонием.

Обратим внимание на бинарное соединение **С**, кристаллизующееся в структурном типе галита. Поскольку оно, согласно описанному механизму реакции, образуется при растворении полученного *in situ* мелкодисперсного **X** в жидком аммиаке, то помимо атома металла **X** вещество **С** может содержать один атом азота. Таким образом, формула вещества **С** может быть XN . Поскольку атом азота содержит нечётное число протонов, то в ядре **X** их должно быть чётное число. Этому условию соответствует **плутоний** ($Z = 94$). Поэтому **X** – Pu, **A** – PuO_2 , **K** – Li_5PuO_6 . Также на плутоний как элемент **X** в задаче указывает эпиграф, представляющий собой довольно известный диалог между Гленном Сиборгом, первооткрывателем плутония и научным советником президента США, и одним из сенаторов. Однажды во время жаркого спора последний спросил учёного: «Да что вы вообще знаете о плутонии?». Ответ был весьма прост: «Я открыл плутоний».

Поскольку вещество **В** образуется при обработке диоксида плутония с помощью иодида алюминия, оно может представлять собой бинарное соединение иода и плутония с формулой PuI_n , где $n \leq 3$ в силу ограничения молярной массы сверху. Поскольку **реакция 2** протекает без изменения степени окисления плутония, вещество **С** имеет состав $\text{С} - \text{PuN}$, тогда **В** – PuI_3 . Продукт растворения нитрида плутония в соляной кислоте представляет собой трихлорид **Д** – PuCl_3 . При добавлении к его раствору жёлтой кровяной соли образуется осадок гидрата гексацианоферрата(II) калия-плутония $\text{KPu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, аналогичный берлинской лазури. Исходя из массовой доли азота определим, что $x = 7$, тогда **Е** – $\text{KPu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Поскольку **реакция 9** протекает без изменения степени окисления плутония, а **реакция 8** представляет собой обычный ионный обмен, то **И** – $\text{Pu}(\text{IO}_3)_4$, а **Н** – $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$. При упаривании смеси нитратов таллия(I) и плутония(IV) из азотнокислого раствора образуется гексанитратоплутонат(IV) таллия(I) **Ж** – $\text{Tl}_2[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$, построенный аналогично церий-аммоний нитрату (CAN) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$.

Вещество **Ф**, образующееся в ходе реакции ионного обмена, представляет собой комплекс плутония(III) с замещённым циклопентадиенил-анионом: **Ф** – PuCp^*_3 . Продукт его восстановления с помощью KC_8 содержит аналогичный анион двухвалентного плутония **Г** – $[\text{K}(\text{crypt-2.2.2})][\text{PuCp}^*_3]$.

X	A	B	C	D	E	
Pu	PuO_2	PuI_3	PuN	PuCl_3	$\text{KPu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	
F	G		H	I	J	K
PuCp^*_3	$[\text{K}(\text{crypt-2.2.2})][\text{PuCp}^*_3]$		$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$	$\text{Pu}(\text{IO}_3)_4$	$\text{Tl}_2[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$	Li_5PuO_6

Уравнения реакций 1 – 11:

- 7) $6\text{PuO}_2 + 8\text{AlI}_3 \rightarrow 6\text{PuI}_3 + 3\text{I}_2 + 4\text{Al}_2\text{O}_3$
- 8) $2\text{PuI}_3 + 6\text{Na} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{PuN}\downarrow + 6\text{NaI} + 3\text{H}_2\uparrow$
- 9) $2\text{PuN} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{PuO}_2 + \text{N}_2$
- 10) $\text{PuN} + 4\text{HCl} \rightarrow \text{PuCl}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$
- 11) $\text{PuCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KPu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}\downarrow + 3\text{KCl}$
- 12) $\text{PuI}_3 + 3\text{KCp}^* \rightarrow \text{PuCp}^*_3 + 3\text{KI}$

- 13) $\text{PuCp}^*_3 + \text{KC}_8 + \text{crypt-2.2.2} \rightarrow [\text{K}(\text{crypt-2.2.2})][\text{PuCp}^*_3] + 8\text{C}$
- 14) $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 + 4\text{NaIO}_3 \rightarrow \text{Pu}(\text{IO}_3)_4\downarrow + 4\text{NaNO}_3$
- 15) $\text{Pu}(\text{IO}_3)_4 \rightarrow \text{PuO}_2 + 2\text{I}_2 + 5\text{O}_2$
- 16) $2\text{TlNO}_3 + \text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \rightarrow \text{Tl}_2[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$
- 17) $10\text{Li}_2\text{O} + 4\text{PuO}_2 + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{Li}_5\text{PuO}_6$

Плутоний получил своё название в честь карликовой планеты Плутон. Англоязычная версия термина «карликовая планета» – “*dwarf planet*”.

Система оценивания:

1	Определение простого вещества X – 2 балла; Установление формул веществ A-K – по 1 баллу; <i>Если ответ не подтверждён логически или расчётом – 0 баллов.</i>	13 баллов
2	Уравнение реакций 1-11 с верными коэффициентами – по 1 баллу; <i>Если в уравнении хотя бы 1 из коэффициентов неверный – 0,5 балла;</i> <i>Если в уравнении хотя бы 1 вещество неверное – 0 баллов.</i>	11 баллов
3	Заполнение пропуска в словосочетании – 1 балл.	1 балл
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи Н-9 (автор: Ляпишев К.М.)

1. Найдем функциональную зависимость плотности раствора (*SG*) от коэффициента преломления (*RI*), для этого возьмем крайние точки:

$$\begin{cases} 4.233 = k \cdot 1.6954 + b \\ 2.157 = k \cdot 1.4561 + b \end{cases}$$

$$k = 8.6753; b = -10.475$$

$$SG = 8.6753 \cdot RI - 10.475$$

Теперь по данным зависимости найдем плотности минералов **A-D**

$$A: SG = 8.6753 \cdot 1.7207 - 10.475 = 4.453 \frac{\text{Г}}{\text{мл}}$$

$$B: SG = 8.6753 \cdot 1.6318 - 10.475 = 3.681 \frac{\text{Г}}{\text{мл}}$$

$$C: SG = 8.6753 \cdot 1.5200 - 10.475 = 2.711 \frac{\text{Г}}{\text{мл}}$$

$$D: SG = 8.6753 \cdot 1.6133 - 10.475 = 3.520 \frac{\text{Г}}{\text{мл}}$$

Посчитав Z для каждой ячейки (**A**: $Z = 4$, **B**: $Z = 2$, **C**: $Z = 6$, **D**: $Z = 8$), найдем молярные массы структурных единиц:

$$M_A = \frac{\rho \cdot V_{\text{яч}} \cdot N_A}{Z} = \frac{4.453 \cdot 8.306 \cdot 8.524 \cdot 6.043 \cdot 10^{-24} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{4} = 286.7 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$M_B = \frac{3.681 \cdot 6.643 \cdot 6.643 \cdot 9.766 \cdot 10^{-24} \cdot \sin 120^\circ \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{2} = 413.5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$M_C = \frac{2.711 \cdot 4.990 \cdot 4.990 \cdot 17.06 \cdot 10^{-24} \cdot \sin 120^\circ \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{6} = 100.1 \text{ г/моль}$$

$$M_D = \frac{3.520 \cdot 3.567 \cdot 3.567 \cdot 3.567 \cdot 10^{-24} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{8} = 12.0 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Проще всего определить **D** – простое вещество с молярной массой 12 г/моль – это **C (Diamond)**.

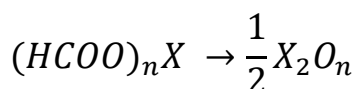
В **C** соотношение частиц (зеленых шариков и «треугольников» из серого шарика и трех атомов кислорода) 1:1. Частицы, содержащие кислород, имеют плоско-треугольную геометрию, подходит карбонат-анион (кремний обычно образует тетраэдр с атомами кислорода), тогда по молярной массе подходит **CaCO₃ (Calcite)**.

В минерале **B** найдем отношение атомов: $3\text{СТ}_3\text{O}_9$ (З – зеленый, С – серый, Т – телесный, О – кислород). Если вычесть массу атомов кислорода, то $M(3\text{СТ}_3) = 413.5 - 16 \cdot 9 = 269.5$ г/моль. Средняя молярная масса оставшихся атомов $269.5 / 3 = 89.8$ г/моль, суммарный заряд +18, то есть, хотя бы один из оставшихся атомов должен иметь заряд +4 или больше. Если учесть, что желто-зеленый цвет пламени придают обычно ионы бария, то расчет дополняется: суммарная молярная масса 4-х оставшихся атомов составляет $269.5 - 137.3 = 132.2$ г/моль. Средняя молярная масса оставшихся атомов $132.2 / 4 = 33.05$ г/моль, заряд +16. Подходят KР_3 , TiSi_3 . Наличие люминесценции и синего окраса (сапфир) указывает на титан. Поэтому, **B** – **BaTiSi₃O₉ (Benitoite)**.

В минерале **A** можно выделить тетраэдры фиолетовых (Ф) шаров с кислородом, столько же группировок ОН (красные и белые шары), в 2 раза больше серых (С) шаров, то есть $\text{C}_2(\text{FO}_4)\text{OH}$. Если из молярной массы **A** вычесть известные элементы, то останется $286.7 - 16 \cdot 5 - 1 = 205.7$ г/моль на 2 атома серого цвета и один атом фиолетового цвета. Суммарный заряд этих трех атомов должен быть +9 (+1,+1,+7; +2,+2,+5; +3,+3,+3; +4,+4,+1). Средняя молярная масса 3-х атомов

$205.7 / 3 = 68.57$ г/моль, значит, молярные массы этих элементов лежат в пределах от 54.8 до 82.3 г/моль ($\pm 20\%$). Единственным подходящим вариантом является Zn_2As , поэтому **A** – $Zn_2AsO_4(OH)$ (Adamite).

2. Данные 1H -ЯМР указывают на то, что в **F** и **M** либо один атом водорода, либо их несколько, но они все эквивалентны. По химическому сдвигу можно сделать вывод, что водород в **F** соседствует с сильно электроотрицательной группой (группами) – альдегидной, карбоксильной, ароматическим фрагментом, а у **M** сдвиг не такой сильный, но больше, чем дает обычный метиловый или метиленовый углерод. Данные ^{13}C -ЯМР в **F** указывает на атом углерода карбоксильной или карбонильной групп, в **M** один атом карбоксильный/карбонильный, второй тип атомов – вторичный/третичный или спиртовой. Таким образом, в **F** и **M** есть углерод, водород, очень вероятно кислород, возможно, какие-то другие элементы. Данные ТГА указывают на то, что есть достаточно термостойкая часть в веществах **F** и **M**, например, металл. Это согласуется с ЯМР для углеродов с большим химическим сдвигом. Проще определить вещество **F** – в нем вероятен карбоксильный фрагмент, а наличие водорода со сдвигом 8.5 ppm указывает, что это формиат (учитывая, что все атомы углерода одинаковые). Проведем расчет по данным ТГА, вероятно, остаток после нагревания – это оксид металла, потеря массы составила 14.84 %.



$$\frac{1}{2}(2x + 16n) = 0.8516(x + 45n)$$

$$x = 204.4n$$

Ближе всего получается таллий. **F** – $Tl(HCOO)$, формиат таллия (thallium Formate). Действительно, только один тип атомов углерода, один тип атомов водорода, подходят по химическому сдвигу.

Следовательно, **M** тоже состоит из атомов углерода, водорода, кислорода и таллия. Рассчитаем молярную массу **M** на один атом таллия, с учетом того, что при разложении **M**, остается оксид таллия(I):

$$\frac{204.4 \cdot 2 + 16}{0.8316 \cdot 2} = 255.4; \quad 255.4 - 204.4 = 51 \text{ г/моль}$$

Нечетная молярная масса остатка из углеродов, кислородов и водородов указывает на то, что либо водородов нечетное количество, либо надо взять четное количество атомов таллия. Например, 2 таллия дадут молярную массу остатка 102 г/моль, что соответствует малонат-иону. Проверим по данным ЯМР: действительно 2 типа атомов углерода, один из них карбоксильный, второй метиленовый, что соответствует величинам химических сдвигов. Типов атомов водорода только один, с несколько большим отклонением, чем у обычных водородов при вторичных атомах углерода из-за наличия рядом электроноакцепторных групп. **М** – **Tl₂(OOCCH₂COO)**, малонат таллия (thallium Malonate).

3. Так как нагревание происходит на воздухе (можно увидеть на графике), то логично предположить, что происходит частичное окисление оксида таллия(I) до оксида таллия (III).

4. По данным ТГА после 800 °С происходит резкая потеря массы, если учесть, что к этому моменту остаются только оксиды таллия, то можно сделать вывод, что начинается испарение оксидов с соответствующим уменьшением массы твердых/жидких веществ.

5. Рассчитаем молярную массу **Н** на 1 моль **М**:

$$510.8 \cdot 0.0901 = 46 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

что соответствует молярной массе муравьиной кислоты. **Н** – **НСООН** (Hydrogenecarboxylic acid). Тогда остается вещество **О** – **Tl₂(CO)₂** или **Tl₂C₂O₂**.

Источник: R. H. Jahns (1939). "Clerici solution for the specific gravity determination of small mineral grains" (PDF). American Mineralogist. 24: 116.

Система оценивания:

1.	Нахождение функциональной зависимости плотности раствора (<i>SG</i>) от коэффициента преломления (<i>RI</i>)	1 балл
	Расчет плотности минералов A – D по 1 баллу	4 балла
	Расчет молярных масс A – D по 2 балла	8 баллов
	Формула веществ A – D по 1 баллу	4 балла
2.	Формула веществ F и M по 2 балла	4 балла
3.	Указание на образование Tl₂O₃	1 балл
4.	Указание на испарение	1 балл
5.	Формула вещества Н	1 балл
	Формула вещества О	1 балл
	Итого	25 баллов

Физическая химия

Решение задачи ФХ-1 (автор: Болматенков Д.Н.)

1. Если все энергетические величины выражены в эВ, то χ_M также будет измеряться в эВ, χ_{II} будет иметь размерность эВ^{1/2}, а χ_O будет безразмерной.

2. При движении слева направо внутри периода электроотрицательность растёт, что можно связать с ростом заряда атомного ядра и, как результат, его способности притягивать электроны; при движении сверху вниз внутри группы – падает, потому что происходит существенное увеличение радиуса атома, сопровождающееся убылью энергии взаимодействия между ядром и валентными электронами.

3. Чтобы перевести кДж моль⁻¹ в эВ, необходимо умножить значение на 10³ и разделить на 1.602·10⁻¹⁹ и на число Авогадро:

$$IE (C) = 1086.4 \cdot 10^3 / (6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}) = 11.26 \text{ эВ};$$

$$EA (C) = 121.6 \cdot 10^3 / (6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}) = 1.26 \text{ эВ};$$

Тогда χ_M составит $(11.26 + 1.26)/2 = 6.26$ эВ

4. Изменение энтальпии реакции может быть найдено как разность энергий разрывающихся и образующихся связей:

$$\Delta_r H^\circ (a) = E_{Cl-F} + E_{Br-I} - E_{I-F} - E_{Br-Cl}$$

Если выразить каждую энергию связи через формулу Полинга, то полусуммы, связанные с энергиями связи гомоядерных молекул E_{A-A} , сократятся, и останется только вклад, обусловленный электроотрицательностью атомов:

$$\Delta_r H^\circ (a) = (\chi_{II}(F) - \chi_{II}(Cl))^2 + (\chi_{II}(Br) - \chi_{II}(I))^2 - (\chi_{II}(F) - \chi_{II}(I))^2 - (\chi_{II}(Br) - \chi_{II}(Cl))^2$$

Заметим, что квадратичный характер члена $(\chi_{II}(A) - \chi_{II}(B))^2$ делает его вклад в энергетику незначительной при малой разнице в электроотрицательностях, однако он значительно возрастает, когда связь образуют заметно различающиеся по электроотрицательности элементы. Элементы-соседи (F и Cl, Br и I, Br и Cl) будут иметь не такую большую разницу в электроотрицательности, как далеко расположенные друг от друга F и I. Тогда вклад $(\chi_{II}(F) - \chi_{II}(I))^2$ в энтальпию реакции будет наибольшим, что сделает $\Delta_r H^\circ (a)$ отрицательной.

Аналогично стоит рассуждать и в оставшихся трёх случаях, учитывая следующий характер изменения электроотрицательностей:

б) $\chi_{\text{п}}(\text{F}) > \chi_{\text{п}}(\text{Cl}) > \chi_{\text{п}}(\text{Li}) > \chi_{\text{п}}(\text{Na})$, поэтому $\Delta_r H^\circ (\text{б}) > 0$;

в) $\chi_{\text{п}}(\text{F}) > \chi_{\text{п}}(\text{C}) > \chi_{\text{п}}(\text{H})$, поэтому $\Delta_r H^\circ (\text{в}) > 0$;

г) $\chi_{\text{п}}(\text{F}) > \chi_{\text{п}}(\text{I}) > \chi_{\text{п}}(\text{Ca}) > \chi_{\text{п}}(\text{K})$, поэтому $\Delta_r H^\circ (\text{б}) > 0$;

5. Энтальпия реакции в эВ составит:

$$\Delta_r H^\circ(\text{HF}) = -273.3 \cdot 10^3 / (6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}) = -2.83 \text{ эВ}$$

Для процесса $1/2\text{H}_2 + 1/2\text{F}_2 = \text{HF}$ эта энтальпия может быть выражена через энергии связи:

$$\Delta_r H^\circ(\text{HF}) = 0.5E_{\text{H-H}} + 0.5E_{\text{F-F}} - E_{\text{H-F}}$$

Сопоставляя это выражение с уравнением 2, заметим, что это взятый с обратным знаком квадрат разности электроотрицательностей $(\chi_{\text{п}}(\text{F}) - \chi_{\text{п}}(\text{H}))^2$.

Тогда $\chi_{\text{п}}(\text{F}) - \chi_{\text{п}}(\text{H}) = 1.68$, а $\chi_{\text{п}}(\text{H}) = 4.00 - 1.68 = 2.32 \text{ эВ}^{1/2}$.

6. Согласно уравнению 3:

$$E_{\text{H-F}} = \frac{E_{\text{F-F}} + E_{\text{H-H}}}{2} [1 + (4.00 - 3.04)^2] = 1.92 \frac{E_{\text{F-F}} + E_{\text{H-H}}}{2}$$

С другой стороны, из закона Гесса следует, что:

$$\frac{E_{\text{F-F}} + E_{\text{H-H}}}{2} - E_{\text{H-F}} = \Delta_r H^\circ = -2.83$$

Объединяя эти выражения, получим:

$$E_{\text{H-F}} = 0.92 \frac{E_{\text{F-F}} + E_{\text{H-H}}}{2} = 1.92(-2.83 + E_{\text{H-F}})$$

$$\text{Откуда } E_{\text{H-F}} = 5.91 \text{ эВ} = 570 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

7. Выразим k из уравнения и используем известные разности электроотрицательностей фтора и водорода ($1.68 \text{ эВ}^{1/2}$ для шкалы Полинга, 0.96 для шкалы Оганова):

$$k = -\frac{\ln(1 - \text{СИ}_{\text{H-F}} / 100\%)}{(\chi(\text{A}) - \chi(\text{B}))^2}$$

$$k_{\text{п}} = -\frac{\ln(1 - 50.71 / 100)}{1.68^2} = 0.25 \text{ эВ}^{-1}$$

$$k_{\text{о}} = -\frac{\ln(1 - 45.9 / 100)}{0.96^2} = 0.67$$

8. Рассчитаем разности электроотрицательностей элементов X и Y, а также Y и Z:

$$(\chi(X) - \chi(Y)) = \left[-\frac{\ln(1 - \text{СИ}_{X-Y} / 100\%)}{k_0} \right]^{1/2} = \pm 0.46$$

$$(\chi(Y) - \chi(Z)) = \left[-\frac{\ln(1 - \text{СИ}_{Y-Z} / 100\%)}{k_0} \right]^{1/2} = \pm 1.33$$

Сумма полученных значений есть разность $\chi(X) - \chi(Z)$, которая может равняться ± 1.79 или ± 0.87 . Первая величина довольно значительная и соответствует более полярному соединению, чем YZ. Тогда $\chi(X) - \chi(Z) = \pm 0.87$. Поскольку величина возводится в квадрат, знак не важен. Рассчитаем степень ионности:

$$\text{СИ}_{X-Z} = (1 - \exp[-0.67 \cdot (0.87)^2]) \cdot 100\% = 39.78\%$$

Использование неверного значения даёт результат 88.31%.

Система оценивания:

1	По 0.5 б за размерность в каждом случае	1.5 балла
2	По 0.5 б за характер изменения и по 0.5 б за объяснение в каждом случае	2 балла
3	Расчёт электроотрицательности	1.5 балла
4	Объяснение принципа оценки – 3 б Верный знак в каждом случае – по 0.5 б	5 баллов
5	Величина электроотрицательности	3 балла
6	Величина энергии связи (в эВ или кДж моль ⁻¹)	4 балла
7	Расчёт двух констант – по 2 б	4 балла
8	Расчёт степени ионности (их них расчёт модулей разностей электроотрицательностей – по 1 б)	4 балла
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи ФХ-2 (автор: Росляков С. Н.)

1. Так как реакция лимитируется диффузией, которая прямо пропорциональна площади контакта двух фаз, найдем площади контакта двух фаз в явном виде. В неподвижном химическом стакане площадь контакта равна площади основания этого стакана:

$$S_1 = \pi R^2 = 3.14 \cdot \left(\frac{0.06}{2}\right)^2 = 2.826 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2.$$

При взбалтывании в воронке капли хлороформа образуют эмульсию, поэтому площадь контакта определяется суммарной площадью сферических капель хлороформа. Найдём количество капель:

$$V_{\text{капли}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3.14 \cdot \left(\frac{50 \cdot 10^{-6}}{2}\right)^3 = 6.541 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3.$$

$$N_{\text{капель}} = \frac{V_{\text{CHCl}_3}}{V_{\text{капли}}} = \frac{10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3}{6.541 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3} = 1.529 \cdot 10^8.$$

Площадь поверхности одной капли:

$$S_{\text{капли}} = 4\pi R^2 = 4 \cdot 3.14 \cdot \left(\frac{50 \cdot 10^{-6}}{2}\right)^2 = 7.850 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2.$$

$$S_2 = S_{\text{капли}} \cdot N_{\text{капель}} = 1.200 \text{ м}^2.$$

Площадь контакта увеличилась в $1.2 / (2.826 \cdot 10^{-3}) = 425$ раз, поэтому начальная скорость реакции увеличилась в 425 раз.

2.

а) Начальная скорость реакции $S_{\text{N}2}$ -замещения:

$$r_0 = k_2 [\text{NBu}_4^+ \text{CN}^-]_{(\text{орг.})} [\text{RBr}]_{(\text{орг.})},$$

где $[\text{NBu}_4^+ \text{CN}^-]_{(\text{орг.})}$ и $[\text{RBr}]_{(\text{орг.})}$ – концентрации составляющих после смешения двух фаз и установления межфазных равновесий, до того момента, как в заметной степени начинает протекать реакция $S_{\text{N}2}$ -замещения. Таким образом, для расчёта начальной скорости нам необходимо найти эти концентрации.

Составим систему уравнений, основанную на приведённых константах равновесия и материальных балансах.

$$K_1 = \frac{[\text{NBu}_4^+ \text{CN}^-]_{(\text{орг.})}}{[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}}; K_3 = \frac{[\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-]_{(\text{орг.})}}{[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})}}$$

Материальный баланс по NBu_4^+ :

$$C_0^{\text{NBu}_4^+} = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} + [\text{NBu}_4^+ \text{CN}^-]_{(\text{орг.})} + [\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-]_{(\text{орг.})}$$

Материальный баланс по CN^- :

$$C_0^{\text{CN}^-} = [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} + [\text{NBu}_4^+ \text{CN}^-]_{(\text{орг.})}$$

Материальный баланс по Br^- :

$$C_0^{\text{Br}^-} = [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} + [\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-]_{(\text{орг.})}$$

Данные материальные балансы справедливы только для п. 2(а), так как объёмы двух фаз в этом случае равны.

$$\begin{cases} 0.02 = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} + K_1[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})}[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} + K_3[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}[\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} \\ 0.04 = [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} + K_1[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})}[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} \\ 0.02 = [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} + K_3[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}[\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} \end{cases}$$

$$\begin{cases} 0.02 = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}(1 + K_1[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} + K_3[\text{Br}^-]_{(\text{вод.})}) \\ [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.04}{1 + K_1[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} \\ [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.02}{1 + K_3[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} \end{cases}$$

Таким образом, получаем уравнение:

$$0.02 = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} \left(1 + \frac{0.04K_1}{1 + K_1[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} + \frac{0.02K_3}{1 + K_3[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} \right)$$

Откуда $[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} = 1.313 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, тогда $[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.04}{1 + K_1[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} = 0.02217 \text{ М}$

$$[\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})} = K_1[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})}[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} = 0.01784 \text{ М}$$

Так как алкилбромид в этот момент времени не успевает в заметной степени прореагировать, а в водную фазу он не переходит, его концентрация остается равной начальной. Таким образом:

$$r_0 = k_2[\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})}[\text{RBr}]_{(\text{орг.})} = 3.25 \cdot 10^{-2} \cdot 0.01784 \cdot 0.01 = 5.798 \cdot 10^{-6} \text{ М/с}$$

б) Разные объёмы органической и водной фаз вносят лишь небольшое изменение в материальные балансы:

$$n_0^{\text{NBu}_4^+} = n_{(\text{вод.})}^{\text{NBu}_4^+} + n_{(\text{орг.})}^{\text{NBu}_4^+\text{CN}^-} + n_{(\text{орг.})}^{\text{NBu}_4^+\text{Br}^-}$$

$$n_0^{\text{CN}^-} = n_{(\text{вод.})}^{\text{CN}^-} + n_{(\text{орг.})}^{\text{NBu}_4^+\text{CN}^-}$$

$$n_0^{\text{Br}^-} = n_{(\text{вод.})}^{\text{Br}^-} + n_{(\text{орг.})}^{\text{NBu}_4^+\text{Br}^-}$$

$$\begin{cases} C_0^{\text{NBu}_4^+} V_{(\text{вод.})} = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} V_{(\text{вод.})} + [\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})} V_{(\text{орг.})} + [\text{NBu}_4^+\text{Br}^-]_{(\text{орг.})} V_{(\text{орг.})} \\ C_0^{\text{CN}^-} V_{(\text{вод.})} = [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} V_{(\text{вод.})} + [\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})} V_{(\text{орг.})} \\ C_0^{\text{Br}^-} V_{(\text{вод.})} = [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} V_{(\text{вод.})} + [\text{NBu}_4^+\text{Br}^-]_{(\text{орг.})} V_{(\text{орг.})} \end{cases}$$

Учитывая, что $\frac{V_{(\text{орг.})}}{V_{(\text{вод.})}} = 3$, получим:

$$\left\{ \begin{array}{l} 0.02 = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} (1 + 3K_1[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} + 3K_3[\text{Br}^-]_{(\text{вод.})}) \\ [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.04}{1 + 3K_1[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} \\ [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.02}{1 + 3K_3[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} \end{array} \right.$$

Откуда $[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} = 4.734 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, тогда $[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.04}{1 + 3K_1[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} = 0.02139 \text{ M}$

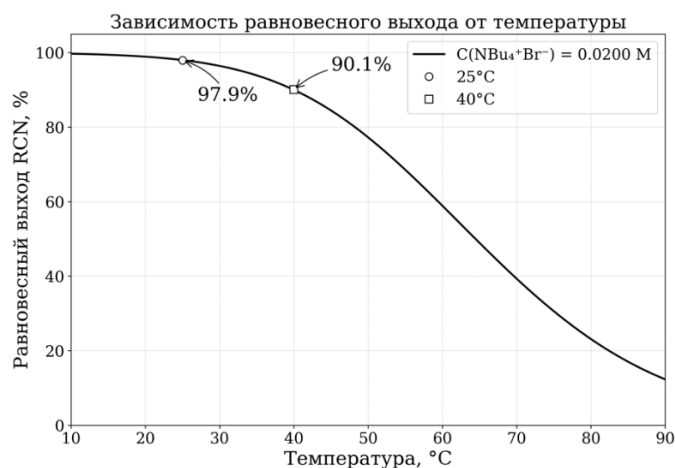
$$[\text{NBu}_4^+ \text{CN}^-]_{(\text{орг.})} = K_1[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})}[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} = 6.204 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Тогда:

$$\begin{aligned} r_0 &= k_2[\text{NBu}_4^+ \text{CN}^-]_{(\text{орг.})}[\text{RBr}]_{(\text{орг.})} = 3.25 \cdot 10^{-2} \cdot 6.204 \cdot 10^{-3} \cdot 0.01 = \\ &= 2.016 \cdot 10^{-6} \text{ M/c} \end{aligned}$$

В сравнении с п. 2(а) начальное относительное количество нуклеофила уменьшилось в 3 раза. Так как в п. 2(а) объёмы фаз относились как 1 : 1, а в п. 2(б) как 1 : 3, следовательно, можно было ожидать понижения начальной скорости примерно в 3 раза, то есть до $\frac{5.798}{3} \cdot 10^{-6} = 1.933 \cdot 10^{-6} \text{ M/c}$. Такая оценка скорости реакции оценивается только половиной баллов, так как она не учитывает изменения положения равновесий.

3. Процесс межфазного переноса цианид-иона происходит в большей степени при повышенной температуре, так как реакция эндотермическая. Тем не менее, несмотря на более эффективный перенос цианид-иона, равновесный выход реакции нуклеофильного замещения понижается, что указывает на экзотермический характер реакции S_N2 -замещения. Зависимость равновесного выхода RCN от температуры представлена на графике:



4. Известно, что реакция S_N2-замещения в данных условиях приходит в равновесное состояние спустя 40 минут интенсивного перемешивания, поэтому через полторы минуты после смешения степень превращения алкилбромида всё ещё незначительна. В таком случае концентрация продукта реакции пренебрежимо мала, как и скорость обратной реакции, которую при малых степенях превращения алкилбромида можно не учитывать. Таким образом, для расчёта концентрации алкилбромида через полторы минуты будем учитывать только прямую реакцию:

$$-\frac{d[\text{RBr}]_{(\text{орг.})}}{dt} = k_2[\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})}[\text{RBr}]_{(\text{орг.})}$$

Ввиду быстрых равновесий межфазного переноса, концентрация $[\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})}$ в ходе реакции остаётся постоянной, поэтому в данном случае S_N2-замещение подчиняется кинетике 1-го порядка. Тогда:

$$[\text{RBr}]_{(\text{орг.})} = [\text{RBr}]_{(\text{орг.}),0} \cdot e^{-k_2[\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})}t}$$

$$[\text{RBr}]_{(\text{орг.})} = 0.01 \cdot e^{-3.25 \cdot 10^{-2} \cdot 0.01784 \cdot 90} = 9.491 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Таким образом, степень превращения алкилбромида составила 5 %. Если для расчёта использовать значение $[\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})} = 0.01 \text{ М}$, степень превращения составит 2.9 %.

5. Для определения k_{-2} необходимо рассчитать константу равновесия реакции S_N2-замещения:

$$K_2 = \frac{[\text{NBu}_4^+\text{Br}^-]_{(\text{орг.})}[\text{RCN}]_{(\text{орг.})}}{[\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})}[\text{RBr}]_{(\text{орг.})}} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

Поэтому необходимо узнать равновесные концентрации участников данной реакции. Так как равновесная степень превращения алкилбромида в данных условиях составила 98 %, то:

$$[\text{RBr}]_{(\text{орг.})} = 0.01 \cdot 0.02 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

$$[\text{RCN}]_{(\text{орг.})} = 0.01 \cdot 0.98 = 9.8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Для нахождения остальных равновесных концентраций необходимо решить систему уравнений, похожую на использованную в п. 2, но с учётом произошедшей реакции:

$$\begin{cases} C_0^{\text{NBu}_4^+} = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} + [\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})} + [\text{NBu}_4^+\text{Br}^-]_{(\text{орг.})} \\ C_0^{\text{CN}^-} = [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} + [\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})} + [\text{RCN}]_{(\text{орг.})} \\ C_0^{\text{Br}^-} = [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} + [\text{NBu}_4^+\text{Br}^-]_{(\text{орг.})} + [\text{RBr}]_{(\text{орг.})} \end{cases}$$

Также изменяется начальное количество бромид-иона, для которого теперь нужно учитывать то, что он также поступает из алкилбромида в ходе реакции.

$$\begin{cases} 0.02 = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}(1 + K_1[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} + K_3[\text{Br}^-]_{(\text{вод.})}) \\ 0.04 = [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} + K_1[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})}[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} + 9.8 \cdot 10^{-3} \\ 0.02 + 0.01 = [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} + K_3[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}[\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} + 2 \cdot 10^{-4} \end{cases}$$

$$\begin{cases} 0.02 = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}(1 + K_1[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} + K_3[\text{Br}^-]_{(\text{вод.})}) \\ [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.0302}{1 + K_1[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} \\ [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.0298}{1 + K_3[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} \end{cases}$$

Откуда $[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} = 1.910 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} = 0.01392 \text{ М}$, $[\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} = 0.02799 \text{ М}$, тогда

$$[\text{NBu}_4^+\text{Br}^-]_{(\text{орг.})} = K_3[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}[\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} = 1.807 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$[\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})} = K_1[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})}[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} = 0.01629 \text{ М}$$

$$K_2 = \frac{[\text{NBu}_4^+\text{Br}^-]_{(\text{орг.})}[\text{RCN}]_{(\text{орг.})}}{[\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})}[\text{RBr}]_{(\text{орг.})}} = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{1.807 \cdot 10^{-3} \cdot 9.8 \cdot 10^{-3}}{0.01629 \cdot 2 \cdot 10^{-4}} = 5.435$$

$$k_{-2} = \frac{k_2}{5.435} = \frac{3.25 \cdot 10^{-2}}{5.435} = 5.980 \cdot 10^{-3} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Для определения энергии активации нам нужно определить тепловой эффект реакции S_N2 -замещения, так как:

$$\Delta_r H_{S_N2}^0 = E_{a,2} - E_{a,-2}$$

Сперва пересчитаем все константы равновесия на $40 \text{ }^\circ\text{С}$. В целом, для K_1 и K_3 это не обязательно, потому что тепловые эффекты соответствующих реакций малы по модулю, а значит, значения K почти не зависят от температуры в малом диапазоне. Такое решение (с обоснованием) засчитывается полным баллом. Тем не менее:

$$K_{1,40^\circ\text{C}} = 642.4; \quad K_{3,40^\circ\text{C}} = 37.4$$

Для определения теплового эффекта реакции S_N2 -замещения необходимо найти константу равновесия K_2 при $40 \text{ }^\circ\text{С}$. Так как изменился лишь равновесный выход:

$$[\text{RBr}]_{(\text{орг.})} = 0.01 \cdot 0.1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$[\text{RCN}]_{(\text{орг.})} = 0.01 \cdot 0.9 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} 0.02 = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} (1 + K_1 [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} + K_3 [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})}) \\ [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.031}{1 + K_1 [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} \\ [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.029}{1 + K_3 [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} \end{array} \right.$$

Откуда $[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} = 1.760 \cdot 10^{-3}$, $[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} = 0.01455 \text{ M}$, $[\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} = 0.02721 \text{ M}$, тогда

$$[\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-]_{(\text{орг.})} = K_3 [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} = 1.791 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NBu}_4^+ \text{CN}^-]_{(\text{орг.})} = K_1 [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} = 0.01645 \text{ M}$$

$$K_{2,40^\circ\text{C}} = \frac{[\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-]_{(\text{орг.})} [\text{RCN}]_{(\text{орг.})}}{[\text{NBu}_4^+ \text{CN}^-]_{(\text{орг.})} [\text{RBr}]_{(\text{орг.})}} = 0.98$$

Таким образом,

$$\Delta_r H_{SN2}^0 = \frac{R \cdot \ln\left(\frac{K_{2,40^\circ\text{C}}}{K_{2,25^\circ\text{C}}}\right)}{\frac{1}{298} - \frac{1}{313}} = -88.56 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$E_{a,-2} = E_{a,2} - \Delta_r H_{SN2}^0 = 74.26 + 88.56 = 162.82 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

6. Катализатор межфазного переноса $\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-$ является полноценным участником обратной реакции (2) и расходуется в её ходе. Таким образом, изменение его концентрации будет влиять на $\Delta_r G$ (не $\Delta_r G^\circ$). В зависимости от положения равновесий, выход реакции может как повышаться с увеличением концентрации $\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-$ (более эффективный перенос цианид-иона), так и уменьшаться (смещение равновесия K_2). Ответ “не влияет на положение равновесия” без аргументации не засчитывается.

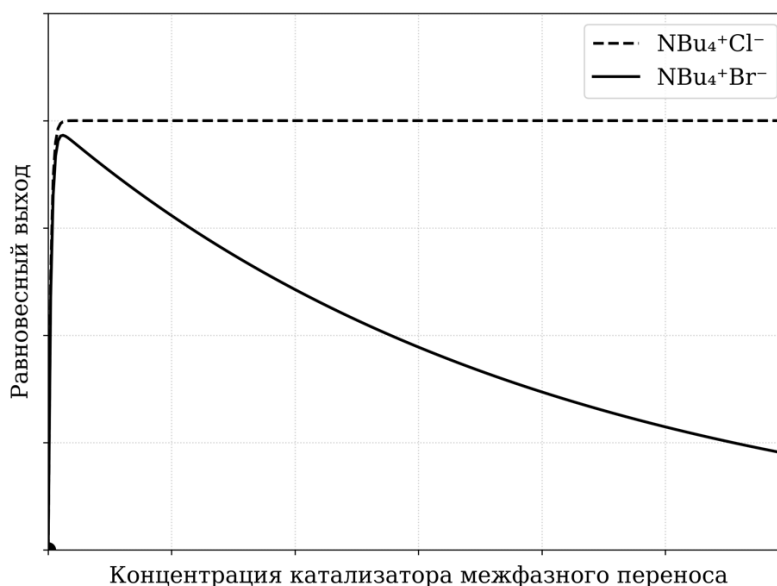
Замена катализатора на $\text{NBu}_4^+ \text{Cl}^-$ аналогичной концентрации будет повышать выход реакции за счёт того, что изначально в водной фазе Br^- будет отсутствовать, поэтому равновесие будет более смещено в сторону переноса $\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-$ из органической фазы в водную. Ответ “не влияет на положение равновесия” без аргументации не засчитывается.

В отсутствие межфазного катализатора реакция практически не протекает, поэтому выход реакции стремится к нулю. При повышении концентрации $\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-$ равновесный выход реакции повышается за счет того, что начинает происходить межфазный перенос цианид-иона и почти сразу достигает максимума. При большой концентрации $\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-$ выход будет понижаться, потому что $\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-$ является

участником обратной реакции (2) и будет смещать равновесие в сторону реагентов. Количество цианид-иона в органической фазе при этом не может превысить его начальное количество в воде, поэтому эффект улучшенного переноса цианида ограничен, а эффект смещения равновесия влево за счёт увеличения концентрации $\text{NBu}_4^+\text{Br}^-$ при этом ограничен лишь его растворимостью. **Зависимость с экстремумом. Величина экстремума зависит от температуры и концентраций других составляющих.**

При замене катализатора на $\text{NBu}_4^+\text{Cl}^-$ равной концентрации равновесный выход реакции будет выше, так как изначально в водной фазе Br^- будет отсутствовать, поэтому равновесие будет более смещено в сторону переноса $\text{NBu}_4^+\text{Br}^-$ из органической фазы в водную. Максимальное количество образующегося в ходе реакции $\text{NBu}_4^+\text{Br}^-$ при этом не превысит начального количества алкилбромида, поэтому дальнейшее увеличение концентрации $\text{NBu}_4^+\text{Cl}^-$ будет сказываться лишь на улучшенной эффективности переноса цианид-иона, что будет повышать равновесный выход. **Монотонно возрастающая зависимость, на всей области лежащая выше зависимости для $\text{NBu}_4^+\text{Br}^-$, асимптотически приближающаяся к некоторому предельному значению, зависящему от температуры и концентрации других составляющих.**

Таким образом, зависимость равновесного выхода от концентрации катализатора межфазного переноса имеет следующий вид:



Система оценивания:

1	Верный расчёт отношения скоростей реакций – 2 балла. (<i>арифметические ошибки – штраф 1 балл, но не меньше 0 баллов за пункт</i>)	2 балла
2	Расчёт начальной скорости реакции в пункте (а) – 3 балла, из которых: материальный баланс по NBU_4^+ – 0.5 балла, материальный баланс по CN^- – 0.5 балла, материальный баланс по Br^- – 0.5 балла, решение системы уравнений – 1 балл, начальная скорость реакции – 0.5 балла. Расчёт начальной скорости реакции в пункте (б) – 2.5 балла, из которых: верный учёт соотношения объёмов фаз в материальном балансе – 1 балл, решение системы уравнений – 1 балл, начальная скорость реакции – 0.5 балла. (<i>арифметические ошибки – штраф 1 балл, логические ошибки – штраф 2 балла, но не меньше 0 баллов за пункт</i>)	5.5 баллов
3	Вывод о повышении эффективности переноса цианид-иона при повышенной температуре (с упоминанием эндотермического характера реакции) – 1 балл. Объяснение снижения равновесного выхода с указанием на экзотермический характер реакции замещения или бóльшую величину $E_{a,-2}$ – 2 балла.	3 балла
4	Степень превращения алкилбромидов (%) – 4 балла, из которых: Обоснование применимости уравнения для реакции псевдопервого порядка – 1 балл, пренебрежение обратной реакцией ввиду малой степени превращения – 1 балл, расчёт степени превращения – 2 балла. (<i>арифметические ошибки – штраф 1 балл, логические ошибки – штраф 2 балла, неправильные единицы измерения ответа (не %) – 1 балл, но не меньше 0 баллов за пункт</i>)	4 балла
5	Расчёт k_{-2} – 3 балла, из которых: расчёт равновесных концентраций составляющих системы – 2 балла, использование K_2 для расчёта k_{-2} – 1 балл. Расчёт $E_{a,-2}$ – 3.5 балла, из которых пересчёт $K_{1,40^\circ\text{C}}$ и $K_{3,40^\circ\text{C}}$ – 1 балл (отсутствие пересчёта без обоснования – штраф 1 балл), расчёт равновесных концентраций – 1 балл, расчёт $K_{2,40^\circ\text{C}}$ – 0.5 балла и расчёт $E_{a,-2}$ – 1 балл. (<i>арифметические ошибки – штраф 1 балл, логические ошибки – штраф 2 балла, но не меньше 0 баллов за пункт</i>)	6.5 баллов
6	Объяснение влияния концентрации катализаторов на равновесный выход – по 1 баллу, правильный вид графика – 2 балла.	4 балла
Итого: 25 баллов		

Решение задачи ФХ-3 (автор: Качмаржик А.Д.)

1. Исходя из условия задачи, интермедиатами, к которым необходимо применить принцип стационарных концентраций, являются все вещества, кроме четырех перечисленных продуктов, а также, очевидно, исходных реагентов – алкена и озона. По условию стационарности скорость образования таких интермедиатов должна быть равна скорости их расходования. Запишем данные условия для всех интермедиатов:

Озонид A	$r_1 = r_{-1} + r_2$
Цвиттер-ион B	$r_2 = r_3 + r_4 + r_5$
C_3H_5OOH	$r_5 = r_6$
$AcCH_2 \cdot$	$r_6 = r_8 + r_9$
$HO \cdot$	$r_6 = r_7 + r_8$
$H \cdot$	$r_7 = r_9$

Выразим концентрацию **B** через концентрации других веществ. По условию квазистационарности концентрации **B**, получаем:

$$k_2 \cdot [A] = [B] \cdot (k_3 \cdot [\text{ацетон}] + k_4 + k_5)$$

Так как требуется получить начальную скорость образования гидроксиацетона, начальная концентрация ацетона $[\text{ацетон}]_0 \approx 0$, тогда

$$[B] = \frac{k_2 \cdot [A]}{k_3 \cdot [\text{ацетон}] + k_4 + k_5}$$

Концентрацию озонида **A** также можно выразить с помощью условия $\frac{d[A]}{dt} = 0$:

$$k_1 \cdot [\text{алкен}] \cdot [O_3] = (k_{-1} + k_2) \cdot [A]$$

$$[A] = \frac{k_1 \cdot [\text{алкен}] \cdot [O_3]}{k_{-1} + k_2}$$

Начальная скорость образования всех стабильных продуктов озонлиза дается выражением:

$$\begin{aligned} r_c &= r_2 - r_3 + r_3 + r_4 - r_7 + r_7 + r_8 + r_9 = r_2 + r_4 + r_8 + r_9 = r_2 + r_4 + r_6 \\ &= r_2 + r_4 + r_5 = k_2 \cdot [A] + (k_4 + k_5) \cdot [B] \end{aligned}$$

Подставляя выражения для концентраций **A** и **B**, полученные ранее, получаем:

$$r = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{алкен}] \cdot [O_3] (k_3 \cdot [\text{ацетон}] + 2k_4 + 2k_5)}{(k_{-1} + k_2)(k_3 \cdot [\text{ацетон}] + k_4 + k_5)}$$

На скорость реакции не влияют концентрации диметилдиоксирана, гидроксиацетона, озонида С.

2. В приближении [ацетон] = 0:

$$r = \frac{2 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{алкен}] \cdot [\text{O}_3]}{k_{-1} + k_2}$$

Реакция имеет **первый порядок по алкену и первый по озону**.

3. Согласно приведенной кинетической схеме, смесь ацетона и интермедиата В, образующаяся из моль-озонида А, частично превращается в озонид С, а оставшаяся часть идет на образование прочих продуктов, причем ацетон в данных превращениях, согласно схеме, формально не расходуется. Тогда суммарное количество вещества гидроксиацетона и диметилдиоксирана численно равно количеству вещества ацетона. Тогда, если обозначить количество вещества диметилдиоксирана за x , 1 моль продуктов будет соответствовать суммарному количеству ацетона и озонида С, т.е. $61x$. Следовательно, $n(\text{ацетон}) = 11/61 = 0.18$ моль, $n(\text{С}) = 50/61 = 0.82$ моль, $n(\text{гидроксиацетон}) = 0.18 \cdot (10/11) = 0.164$ моль, $n(\text{диоксиран}) = 0.18 \cdot (1/11) = 0.016$ моль.

Оценивается и иное решение с верным ответом (например, с записью материальных балансов по углероду и кислороду).

4. Простейшим способом оценки радиуса внешней сферы r_3 является расчет длины проекции связи С–Н на высоту тетраэдра, суммируемой с длиной связи С–С и половиной длины связи С=C:

$$r_3 = 1.09 \cdot \cos(70.5^\circ) + 1.54 + \frac{1.34}{2} = 2.574 \text{ \AA}$$

Точное значение, полученное с помощью квантовомеханической оптимизации геометрии молекулы, составляет около 2.65 \AA . Таким образом, полученное ранее значение можно считать достаточно близким к истинному. Тогда объем внешней сферы:

$$V_{\text{внеш}} = \frac{4}{3} \pi r_3^3 = 71.423 \text{ \AA}^3$$

Радиус внутренней сферы рассчитывается аналогичным образом ($r_1 = \frac{1}{2} l(\text{C}=\text{C}) = 0.67 \text{ \AA}$):

$$V_{\text{внутр}} = \frac{4}{3} \pi r_1^3 = 1.260 \text{ \AA}^3$$

Тогда общий стерический фактор S равен:

$$S = 4s = \frac{4}{\Delta V} = \frac{4}{70.163} = 0.057$$

Общий индуктивный эффект, согласно условию, равен $I = 4i = 0.196$.

Тогда $x = I - S = 0.196 - 0.057 = 0.139$.

Примечание: при решении оценивается любой разумный вариант оценки внешнего радиуса, приводящий к значению, близкому к истинному.

5. Согласно значениям i и s , добавление каждой новой метильной группы к кратной связи увеличивает скорость реакции присоединения озона к кратной связи, поскольку электронный фактор доминирует над стерическим.

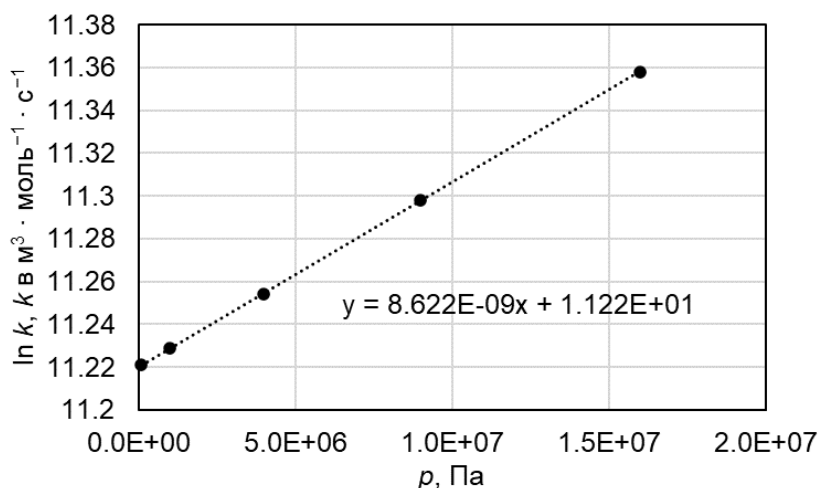
6. Поскольку перед частной производной в формуле для расчета объема активации стоит знак «-», можно сделать вывод, что при отрицательных значениях объема активации реакция будет ускоряться с ростом давления и наоборот; для процессов с положительным объемом активации будет наблюдаться обратное влияние.

7. Для начала пересчитаем значения скорости реакции в величины логарифмов констант скоростей, используя единицы СИ:

r_0 , моль · м ⁻³ · с ⁻¹	$1.244 \cdot 10^8$	$1.254 \cdot 10^8$	$1.286 \cdot 10^8$	$1.343 \cdot 10^8$	$1.426 \cdot 10^8$
$\ln k$, k в м ³ · моль ⁻¹ · с ⁻¹	11.221	11.229	11.254	11.298	11.358
p , Па	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^6$	$9 \cdot 10^6$	$16 \cdot 10^6$

Величины k получены как $k = r/[O_3][\text{алкен}]$, при этом $[O_3] = 0.196$ моль/м³, $[\text{алкен}] = 8500$ моль/м³.

Построим график зависимости в координатах $\ln k - p$ и найдем значение тангенса угла наклона:



Полученное значение, согласно уравнению для расчета объема активации, соответствует величине $-\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}$, откуда

$$\begin{aligned}\Delta V^\ddagger &= -(8.3145 \cdot 298.15) \cdot 8.622 \cdot 10^{-9} = -2.137 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \\ &= -21.37 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}\end{aligned}$$

8. При введении в систему дихлорметана объем активации будет уменьшаться (увеличиваться по модулю), поскольку дихлорметан обладает свойствами полярного растворителя и стабилизирует переходное состояние диполярного циклоприсоединения; данное явление также известно как *эффект электрострикции*.

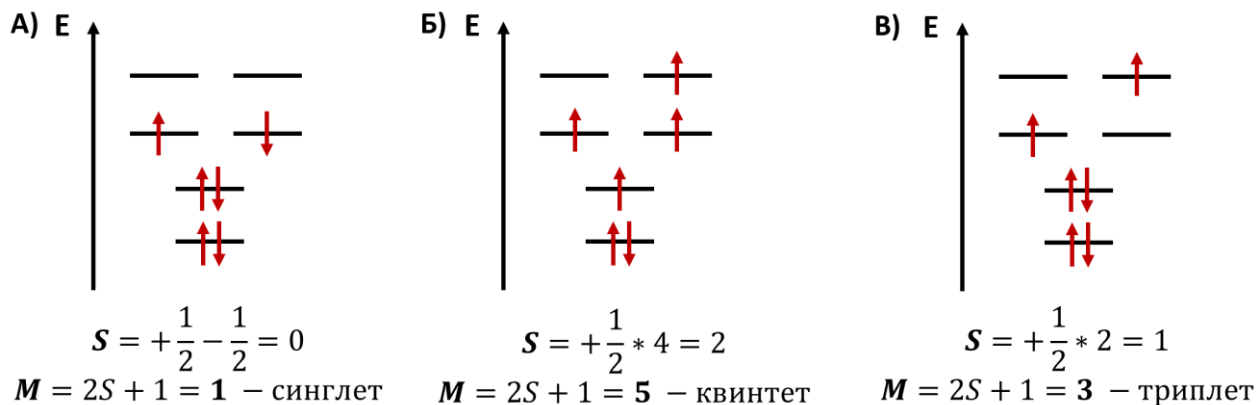
Добавление к алкену гексана, напротив, приведет к увеличению объема активации, поскольку он является неполярным растворителем, не обладает специфической сольватацией по отношению к реагентам и переходному состоянию и действует исключительно как разбавитель.

Система оценивания:

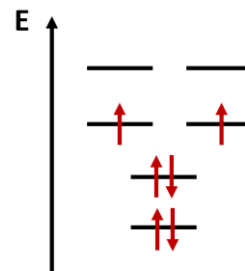
1	Выражение для скорости – 3 балла Концентрации, не влияющие на скорость – 1 балл	4 балла
2	Упрощенное выражение – 2 балла Порядки реакции – 1 балл	3 балла
3	Верный расчет – 3 балла	3 балла
4	Оценка внешнего радиуса адекватным способом – 3 балла Значения S и x – по 0.5 баллу	4 балла
5	Ответ с объяснением – 1 балл	1 балл
6	Ответ с объяснением – 2 балла	2 балла
7	Верный переход к единицам СИ в скорости – 1 балл Учет верных концентраций озона и алкена – по 1 баллу Построение графика или использование МНК – 1 балл Значение объема активации – 2 балла	6 баллов
8	Ответ с объяснением для каждого из растворителей – по 1 баллу	2 баллов
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи ФХ-4 (автор: Аристов М. В.)

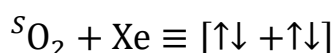
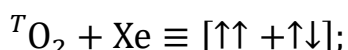
1. Для начала необходимо определить суммарный спин S каждого из состояний (с учетом проекций), после чего рассчитать мультиплетность по формуле $2S + 1$. Спаренные электроны в расчете можно автоматически не учитывать, поскольку их суммарный вклад в спин равен 0.



Для изображения основного состояния необходимо придерживаться правил минимума энергии – электроны должны лежать как можно ниже на орбиталях, а в спорных ситуациях выбирается состояние с максимальным спином (правило Хунда), имеющее наибольшую обменную энергию. Данным условиям удовлетворяет распределение электронов, изображенное справа.



2. Общий способ поиска ответа на вопрос «разрешена или запрещена реакция» представлен в условии на примере взаимодействия $\text{CH}_3\cdot$ и $\text{OH}\cdot$: необходимо рассмотреть не изолированные спиновые состояния взаимодействующих молекул, а общее состояние в момент взаимодействия – в так называемой контактной радикальной паре. Если в рамках этой пары мы можем согласовать спины реагентов и продуктов, то реакция является разрешенной.



Все электроны ксенона спарены, то есть он свое состояние не меняет, поэтому мультиплетность кислорода за время протекания реакции тоже не должна поменяться. Реакция **запрещена**.

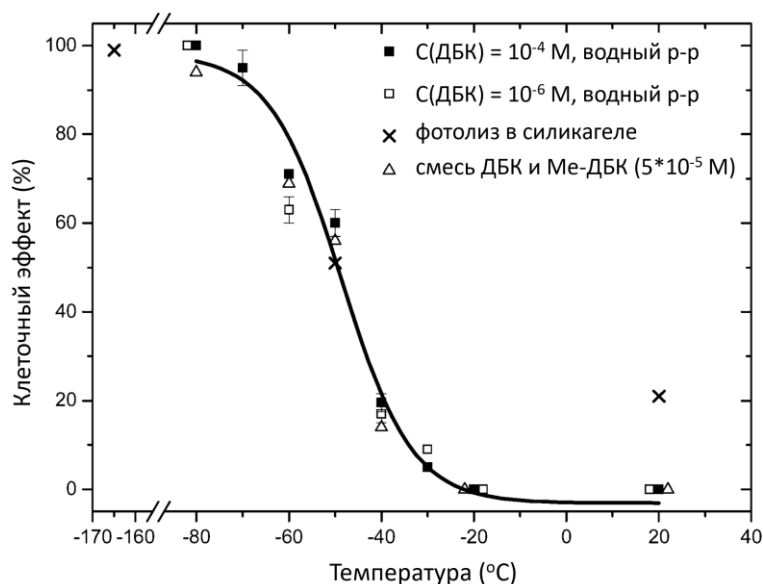
$\text{N}_2\text{O} \equiv [\uparrow\downarrow]$ $\text{N}_2 + \text{O} \equiv [\uparrow\downarrow + \uparrow\uparrow]$	<p>В молекуле N_2O все электроны спарены (синглетное состояние). В основном состоянии атома кислорода два электрона на $2p$ орбитали не спарены и имеют одинаковые проекции (по правилу Хунда) – триплетное состояние; наличие азота на триплетное состояние не влияет. Реакция запрещена.</p>
$2\text{CH}_3 \cdot \equiv [\uparrow + \downarrow];$ $\text{C}_2\text{H}_6 \equiv [\uparrow\downarrow]$	<p>У этана все электроны спарены; если мы возьмем спины метильных радикалов с противоположными проекциями, то они так же будут давать синглетное состояние. Реакция разрешена.</p>
${}^s\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_3 \rightarrow \text{Cyclopropane}$	<p>В продукте все электроны спарены, состояние синглетное. В обоих реагентах все электроны так же спарены, поэтому состояние тоже синглетное. Реакция разрешена и идет именно с синглетным карбеном.</p>
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H} + {}^T\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OOH}$	<p>В продукте все электроны спарены, состояние синглетное. Реагент состоит из комбинации синглетного и триплетного реагента $[\uparrow\downarrow + \uparrow\uparrow]$, которые не могут дать синглетного состояния. Реакция запрещена.</p>

3. Доля синглетного кислорода по определению рассчитывается как отношение количества атомов синглетного кислорода N_S к количеству всех молекул кислорода (синглетных N_S и триплетных N_T):

$$\frac{N_S}{N_S + N_T} = \frac{\text{const} \cdot M_S \cdot e^{-\frac{E_S}{kT}}}{\text{const} \cdot M_S \cdot e^{-\frac{E_S}{kT}} + \text{const} \cdot M_T \cdot e^{-\frac{E_T}{kT}}} = \frac{M_S \cdot e^{-\frac{E_T - E_S}{kT}}}{M_S \cdot e^{-\frac{E_T - E_S}{kT}} + M_T} \approx \frac{M_S \cdot e^{-\frac{-\Delta E}{kT}}}{M_T}$$

$$\frac{N_S}{N_S + N_T} = \frac{(2 \cdot 0 + 1) \cdot \exp\left(\frac{-0.96 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}\right)}{2 \cdot 1 + 1} = 2.0 \cdot 10^{-17} \equiv 2.0 \cdot 10^{-15} \%$$

4. При высокой температуре молекулы растворителя являются достаточно подвижными, поэтому «клетка» быстро разрушается, то есть образующиеся радикалы будут быстро расходиться в разные стороны, «расталкивая» молекулы растворителя. Клеточный эффект при этом будет стремиться к нулю. При очень низкой температуре, наоборот, растворитель (матрица) будет находиться в твердом состоянии и тепловой энергии будет недостаточно, чтобы «разрушить» клетку, поэтому радикалы будут по большей степени превращаться в рамках клетки. То есть, клеточный эффект при низких температурах будет стремиться к единице. Падение клеточного эффекта при увеличении температуры в первом приближении можно считать монотонным. Теоретическая кривая, являющаяся ответом на данный вопрос, приведена на картинке ниже сплошной черной линией, нанесенные точки – результаты экспериментов в разных условиях.



5. Поглощенная энергия, а точнее количество поглощенных фотонов, позволяет оценить количество первичных триплетных радикальных пар, которые получают при облучении. Далее они могут превратиться по трем параллельным путям – вернуться в ДБК, потерять СО и димеризоваться (до VnVn) либо потерять СО и выйти из клетки, окисляясь до VnCl. Можно считать все синглетные и триплетные радикальные пары достаточно реакционноспособными, а значит к ним можно применить квазистационарное приближение. Тогда на любом этапе реакции соотношение продуктов будет просто равно соотношению соответствующих

Для проверки первой развилки необходимо найти количество образующихся первичных триплетных радикальных пар. Зная энергию одного фотона

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{300 \cdot 10^{-9}} = 6.626 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

и суммарное количество поглощенной энергии, можно найти количество молей образующихся триплетных радикальных пар с учетом квантового выхода:

$$n(\text{BnCO} \uparrow \uparrow \text{Bn}) = \frac{E}{6.626 \cdot 10^{-19} \cdot N_A} \cdot \varphi = 1.328 \cdot 10^{-6} \cdot E$$

Разделив на объем раствора (0.01 л) и переведя концентрацию в мМ, запишем в таблицу:

Поглощенная энергия, Дж	1.89	3.77	5.66	15.09
$C(\text{BnCO} \uparrow \uparrow \text{Bn})$, мМ	0.251	0.501	0.752	2.004
$C(\text{BnBn} + \text{BnCl})$, мМ	0.113	0.230	0.340	0.900
$\frac{C(\text{BnCO} \uparrow \uparrow \text{Bn})}{C(\text{BnBn} + \text{BnCl})}$	2.22	2.18	2.21	2.23

Предположение о параллельных путях для первой развилки также хорошо работает. Полученное отношение, в свою очередь, можно связать с p_1 :

$$\frac{C(\text{BnCO} \uparrow \uparrow \text{Bn})}{C(\text{BnBn} + \text{BnCl})} = 2.21 = \frac{1}{1 - p_1}$$

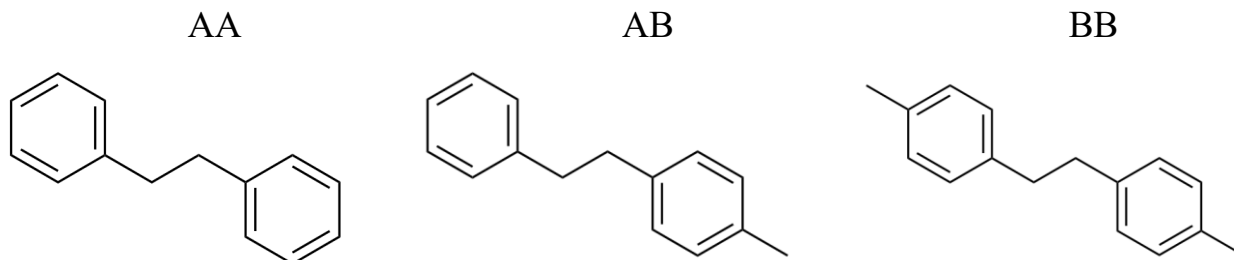
$$p_1 = 0.548 \approx 0.55$$

6. Ответ на этот пункт напрямую связан с пунктом 4 – при низкой температуре в пределе можно считать, что все реакции протекают в «клетке», в то время как при высокой температуре все радикалы быстро выходят в раствор и перемешиваются. При длительном облучении можно считать, что все молекулы метил-ДБК превратились в продукты.

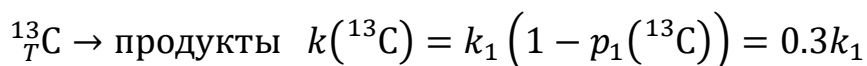
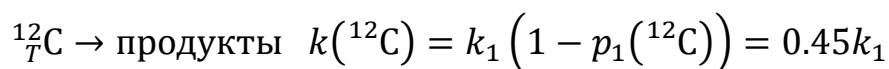
При низкой температуре образовавшиеся в рамках клетки $\text{Bn}\cdot(\text{A})$ и $(p\text{-Me})\text{Bn}$ (B) рекомбинируют, давая несимметричный продукт АВ и только его.

При высокой температуре в растворе возникают равные концентрации частиц А и В, при этом возможны как симметричные, так и несимметричные продукты. Поскольку наличие метильной группы не влияет на константу скорости взаимодействия радикалов, будет образовываться просто статистическая смесь с

соотношением $AA : AB : BB = 1 : 2 : 1$. Откуда взялась 2? С точки зрения статистики возможны 4 набора взаимодействующих частиц (AA, AB, BA, BB) с одинаковыми константами скорости образования, пары AB и BA приводят к одному и тому же продукту.



7. Изотопное обогащение происходит на стадии разложения триплетной радикальной пары $[VnCO \uparrow \uparrow Vn]^T$, дальнейшие превращения необратимы. Схематически процесс превращения радикальной пары в продукты можно описать следующей схемой:



Разложение ДБК с разными изотопами протекает неравномерно, поэтому необходим учет интегральных уравнений распада, которые по схеме описываются кинетикой реакции 1-ого порядка. Зависимость относительно содержания изотопов от времени:

$$\begin{cases} N(^{12}C) = N_0(^{12}C) \cdot e^{-0.45k_1t} = 0.99 \cdot e^{-0.45k_1t} \\ N(^{13}C) = N_0(^{13}C) \cdot e^{-0.30k_1t} = 0.01 \cdot e^{-0.30k_1t} \end{cases}$$

Конверсия 90% будет соответствовать следующему моменту времени:

$$0.1 = N(^{12}C) + N(^{13}C) = 0.99 \cdot e^{-0.45k_1t} + 0.01 \cdot e^{-0.30k_1t} = 0.99 \cdot x^{1.5} + 0.01 \cdot x$$

Приближенное решение дает величину $x = \exp(-0.30k_1t)$ примерно равной 0.214. Поскольку функция монотонно падает с уменьшением x , подобрать x не составляет большой проблемы даже без прямой подстановки уравнения в калькулятор.

Соотношение изотопов в этот момент времени составит

$$\frac{N(^{13}C)}{N(^{12}C)} = \frac{0.01 \cdot e^{-0.30k_1t}}{0.99 \cdot e^{-0.45k_1t}} = \frac{1}{99} \cdot \frac{x}{x^{1.5}} = 0.0218$$

Доля атомов ^{13}C в таком случае получается 2.1 %. Для более точного расчета необходимо учитывать, что атомы ^{13}C находятся в том числе в альфа-положении по отношению к карбонильной группе и также могут влиять на скорость превращения триплетной радикальной пары в синглетную.

Система оценивания:

1	Определение мультиплетности (3 значения) – 0.5 балла <i>Названия мультиплетов приводить не обязательно</i> Изображение распределения для основного состояния – 0.5 балла	2 балла
2	Вывод для реакции (5 штук) – 1 балл <i>неточное объяснение с правильным ответом – 0.5 балла</i> <i>отсутствие объяснения – 0 баллов</i>	5 баллов
3	Расчет доли синглетных молекул – 3 балла	3 балла
4	Правильное поведение графика при высоких и низких температурах – по 0.5 балла Общий вид графика (поведение в центре, оформление) – 1 балл	2 балла
5	Применение подхода для параллельных реакций одинакового порядка – 2 балла Расчет p_1 – 2 балла Расчет p_2 – 2 балла	6 баллов
6	Состав продуктов при низкой температуре – 2 балла Состав продуктов при высокой температуре – 2 балла <i>(при соотношении 1 : 1 : 1 ставится 1 балл)</i>	4 балла
7	Расчет доли ^{13}C – 3 балла	3 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Органическая химия

Решение задачи ОХ-1 (автор: Симонян Г.С.)

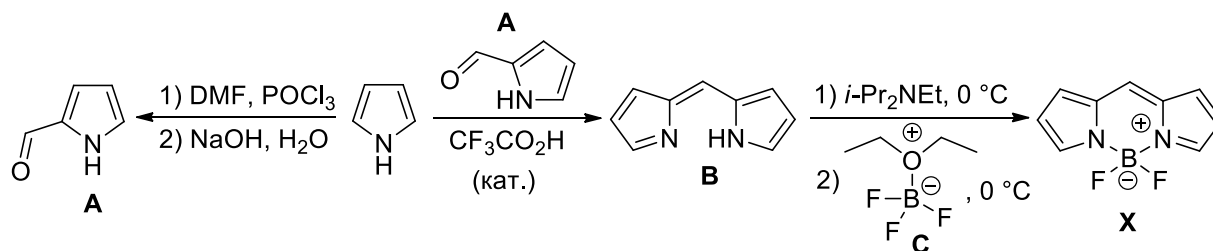
Полный переБОР

1. Так как вещество **C** горит зелёным пламенем, оно может содержать бор, медь или барий. С учётом образования бинарного газа **C₁** с правильным треугольным строением, подходит только бор. Кроме того, в названии задачи приводится подсказка на этот элемент. Тогда с учётом треугольного строения газ **C₁** имеет формулу BZ_3 (**Z** – галоген). Учитывая способность соединений трёхвалентного бора к координации с донорами пары электронов, можно предположить, что таким донором в **C** выступает кислород. То есть **C** можно представить как $BZ_3 \cdot O \dots$. Если предположить, что присутствует только один атом кислорода, то $M(C) = 15.999/0.1127 = 141.96$ г/моль. Если отсюда вычесть массу атомов бора и кислорода, остаётся 115.15 г/моль. Из галогенов под такую массу подходит только F. Тогда кроме трёх атомов фтора остаётся 58.16 г/моль, что соответствует C_4H_{10} (две этильные группы). Вещество **C** – $BF_3 \cdot OEt_2$.

Вещество **A** получается формилированием пиррола по Вильсмайеру-Хааку. Электрофильное замещение в пирроле в первую очередь идёт в α -положение, значит, **A** – 2-формилпиррол. Затем происходит кислотнo-катализируемая конденсация **A** с пирролом с образованием **B**. Молекула **B** должна содержать 9 атомов углерода. Тогда $M(B) = 12.011 \cdot 9/0.7498 = 144.17$ г/моль. Если вычесть массу 9 атомов C и 2 атомов N, остаётся 8.06 г/моль (8 атомов H). Вещество **B** – $C_9H_8N_2$. Его формальная степень неопределённости (сумма числа кратных связей и циклов) равна $9 + 2/2 - 8/2 + 1 = 7$, что соответствует 2 циклам и 5 двойным связям. Отсюда можно получить структуру 2,2'-дипиррометена **B**. Механизм его образования – электрофильное замещение в α -положении пиррола катионом, полученным при протонировании карбонильной группы 2-формилпиррола, с последующей дегидратацией. Молекула **X** также должна содержать 9 атомов углерода и 2 атома азота. Если вычесть их массы, остаётся:

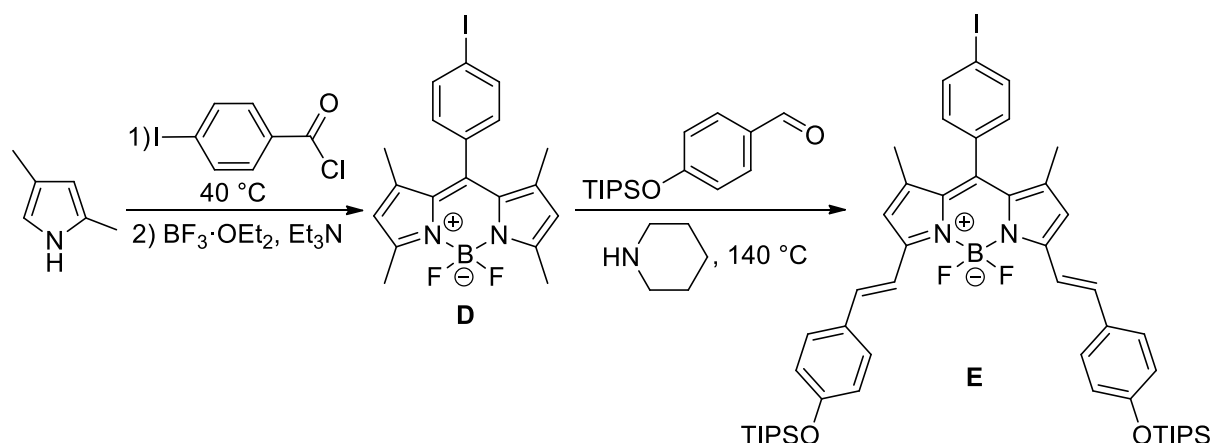
$$12.011 \cdot 9/0.5631 - 12.011 \cdot 9 - 14.007 \cdot 2 = 55.86 \text{ г/моль.}$$

По дробной части понятно, что в **X** есть один атом бора и не более двух атомов фтора, тогда остаётся лишь $55.86 - 10.811 - 18.998 \cdot 2 = 7.05$ г/моль, что отвечает 7 атомам водорода. Значит, **X** – $C_9H_7BF_2N_2$. Из этой брутто-формулы видно, что в реакции синтеза **X** атом водорода заменяется на BF_2 . Исходя из хелатного строения **X** можно сделать вывод о координации бора ко второму атому азота. **X** имеет тривиальное название BODIPY, из-за чего и все остальные красители этого семейства тоже называют BODIPY-красителями.

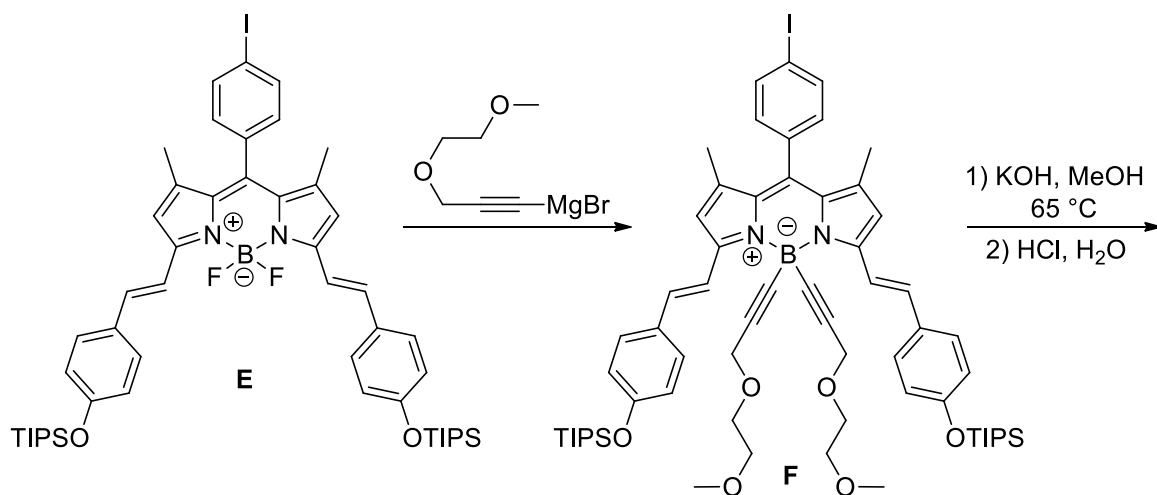


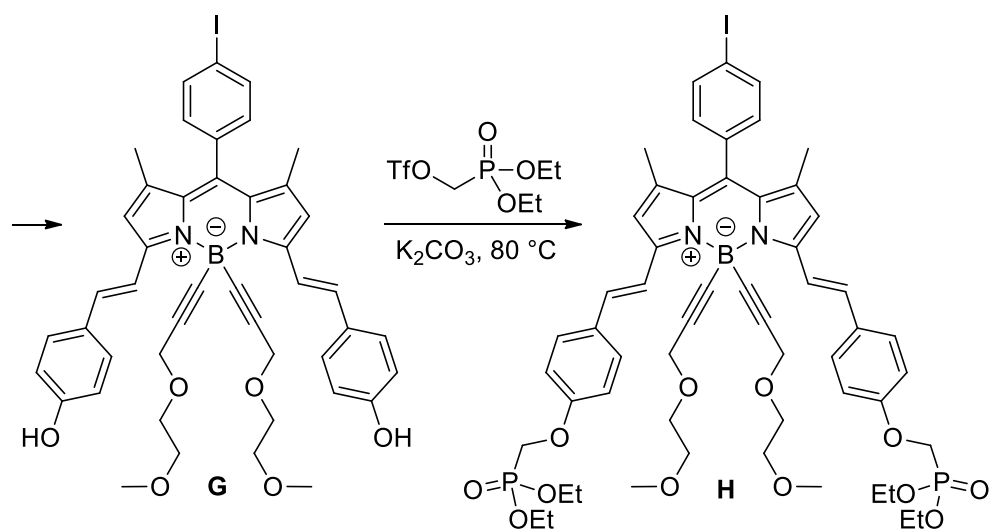
2. Синтез **D** похож на получение **X** в п. 1. Только в этом случае хлорангидрид вначале ацилирует одну молекулу 2,4-диметилпиррола, а затем полученный кетон конденсируется со второй молекулой гетероцикла. В обоих случаях реакции электрофильного замещения идут по α -положению. Из данных ЯМР 1H для **E** ясно, что реакция **D** с альдегидом идёт в соотношении 1 : 2 (так, сигнал от 36H при 1.14 м.д. явно соответствует шести изопропильным группам). Можно заметить, что в спектре есть только один сигнал от метильных заместителей в пиррольных циклах (синглет 6H при 1.52 м.д.). Значит, две из четырёх метильных групп прореагировали с альдегидом. С учётом использования основания пиперидина можно сделать вывод о протекании конденсации кротонового типа (так как в спектре нет иных алифатических сигналов, кроме групп TIPS и CH_3 -групп в пиррольных циклах). Большая константа спин-спинового взаимодействия ($J = 16.2$ Гц) для сигнала при 7.47 м.д. указывает на *транс*-конфигурацию двойных связей (что логично и с точки зрения термодинамической устойчивости стереоизомеров алкенов). Второй сигнал от протонов при $C=C$ связях, по-видимому, перекрывается с частью ароматических сигналов и входит в состав мультиплета при 7.63–7.57 м.д. Осталось понять, какая из двух пар метильных групп **D** будет вступать в реакцию конденсации. Метильные группы второго

положения ближе к электроотрицательному атому азота, значит, они будут более кислые.

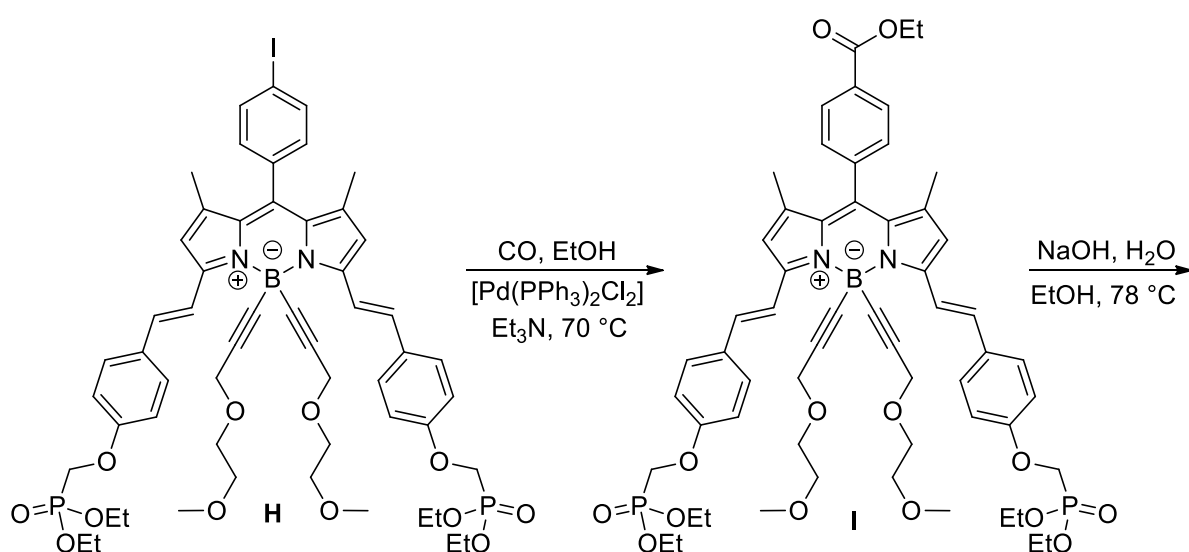


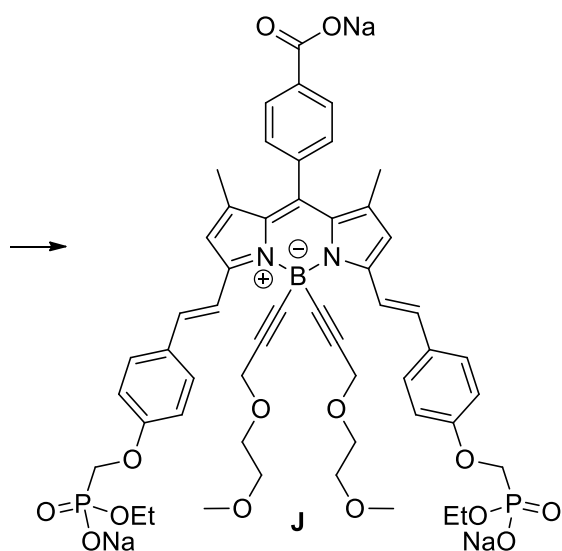
В реакции **E** с магнийорганическим соединением можно предположить нуклеофильное замещение атомов фтора (замещение иода в ароматическом кольце в таких условиях идти не может). Если предположить, что заместится только один атом F, то полученный конечный продукт **J** будет иметь иную молярную массу, чем задано в условии. Значит, идёт замещение обоих атомов F. На стадии получения **G** снимаются TIPS-защиты с OH-групп. На следующей стадии карбонат депротонирует фенольные группы, полученные анионы нуклеофильно замещают OTf в фосфонате, то есть по итогу за две стадии TIPS-группы заменяются на $\text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$.



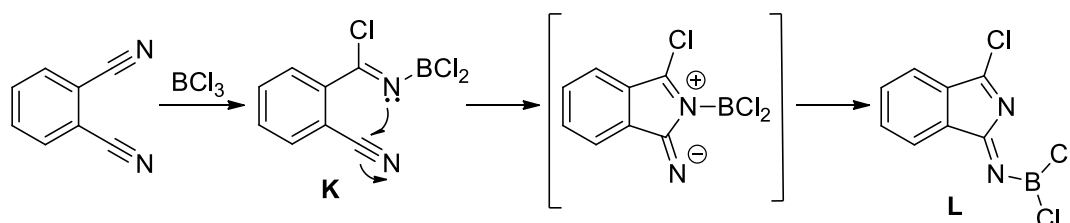


Реакция превращения **H** в **I** представляет собой Pd^{II}-катализируемое карбэтоксилирование, в результате чего атом иода заменяется на группу CO₂Et. Затем происходит щелочной гидролиз сложноэфирных групп. Исходя из молярной массы **J**, а также данных ЯМР ¹H, можно установить, что в гидролизе участвовали три сложноэфирные группы. Оставшиеся две группы эквивалентны по данным ЯМР ¹H (один триплет от 6H при 1.28 м.д.), значит, при гидролизе отщепилась группа OEt при карбонильном атоме углерода и по одной из групп OEt при каждом атоме фосфора (два этила также могут быть эквивалентными, если они останутся при одном атоме фосфора, однако негидролизованный атом фосфора является более предпочтительным электрофильным центром для гидролиза по сравнению с моногидролизованным).

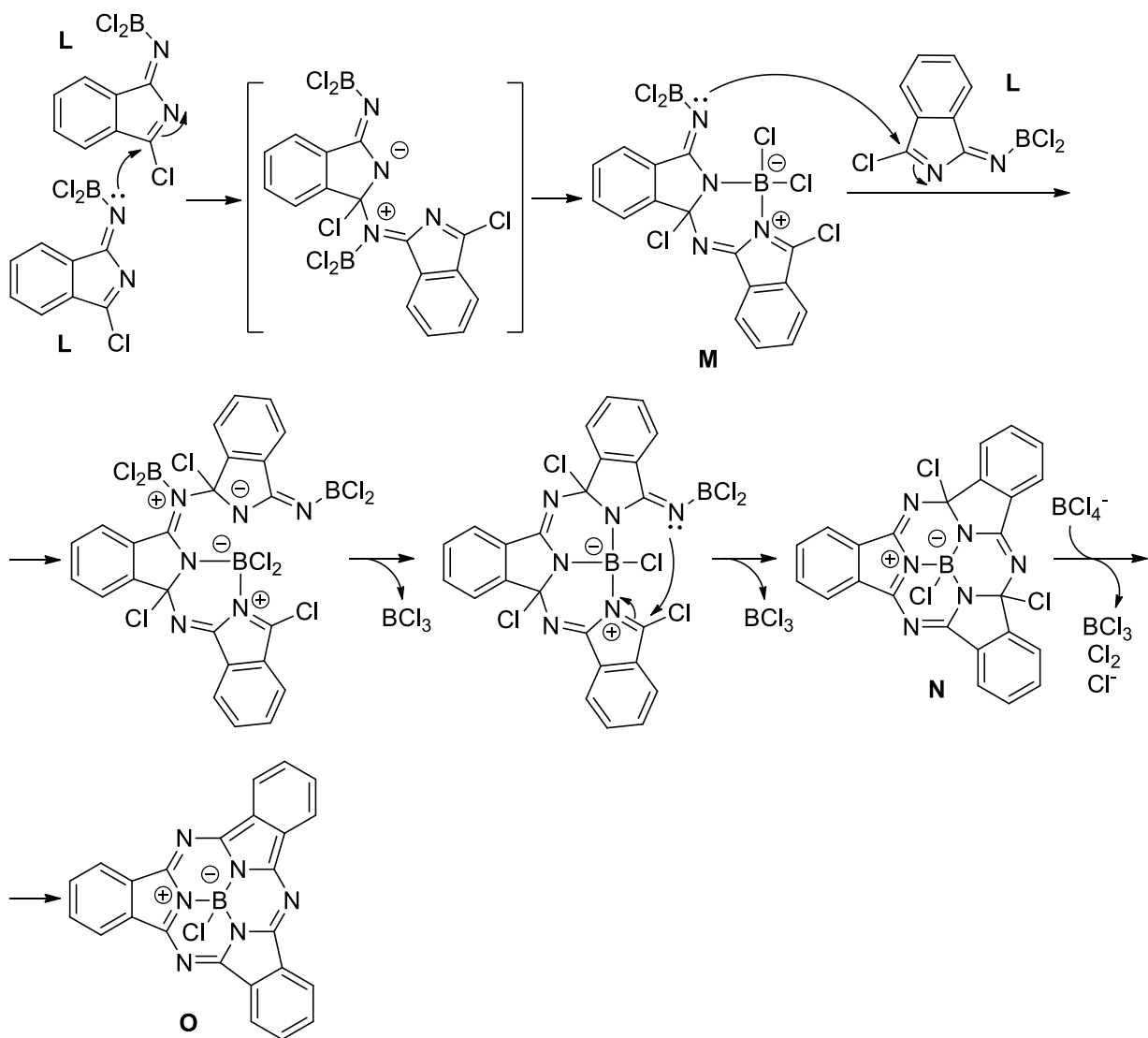




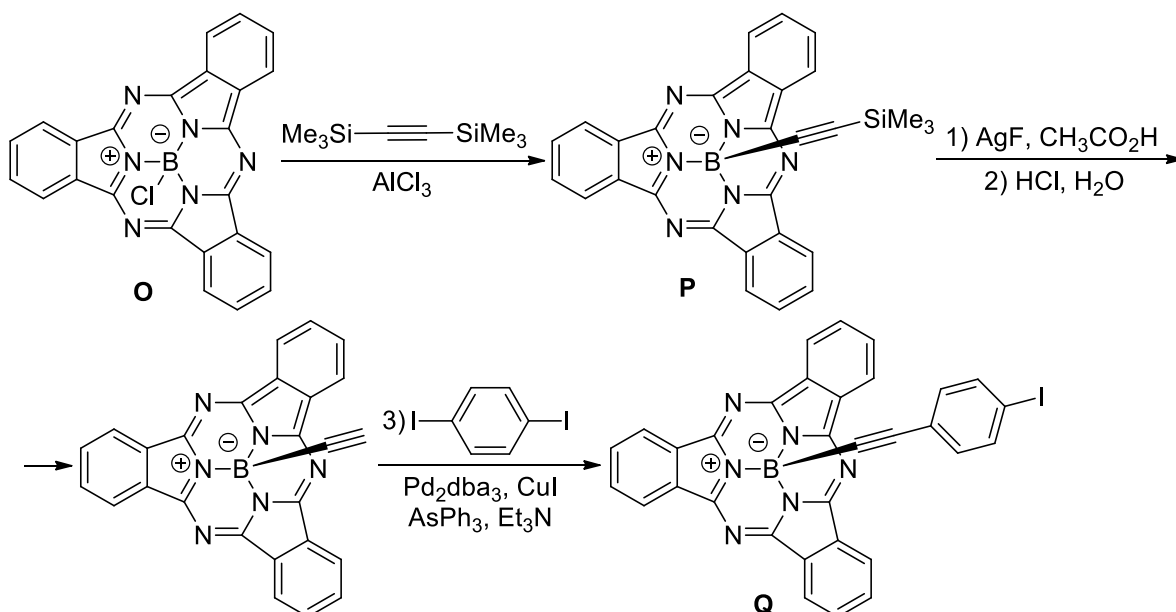
3. Так как **M** теряет BCl_3 при превращении в незашифрованный интермедиат, который образуется при тримеризации **L**, то **L** и **K** — продукты присоединения одной молекулы BCl_3 к фталонитрилу. Заметим, что незашифрованный интермедиат содержит 3 схожих индольных фрагмента, а, значит, **L** содержит один из них, следовательно стадия **K** \rightarrow **L** — циклизация.



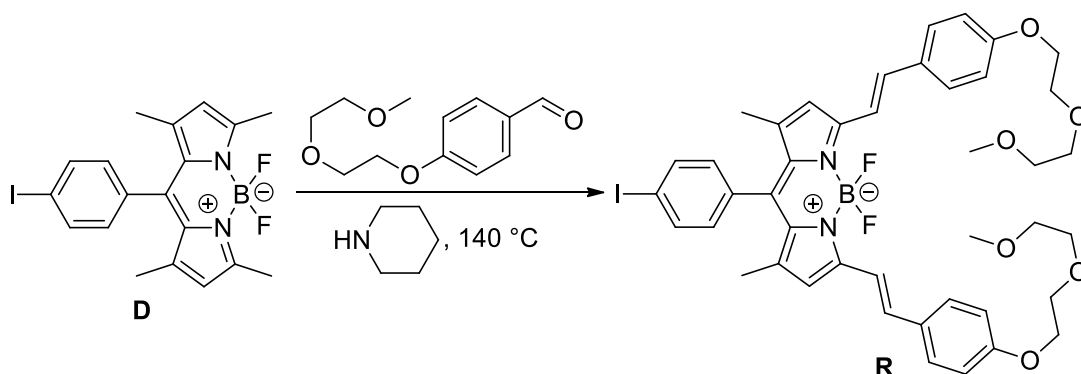
Далее происходит тримеризация **L**, в результате чего вокруг атома бора формируется окружение из атомов азота. При этом образуются связи $\text{N}-\text{C}$ по механизму нуклеофильного присоединения атомов азота, связанных с BCl_2 , по связям $\text{C}=\text{N}$. Так как **O** имеет ось симметрии 3 порядка, то каждый азот, с которым связан атом бора, эквивалентен, а значит и остальные 3 атома азота тоже эквивалентны (т.к. в **O** всего 2 типа атомов азота). Симметрия **O** также указывает на то, что единственный атом хлора в нём связан с атомом бора в центре молекулы.



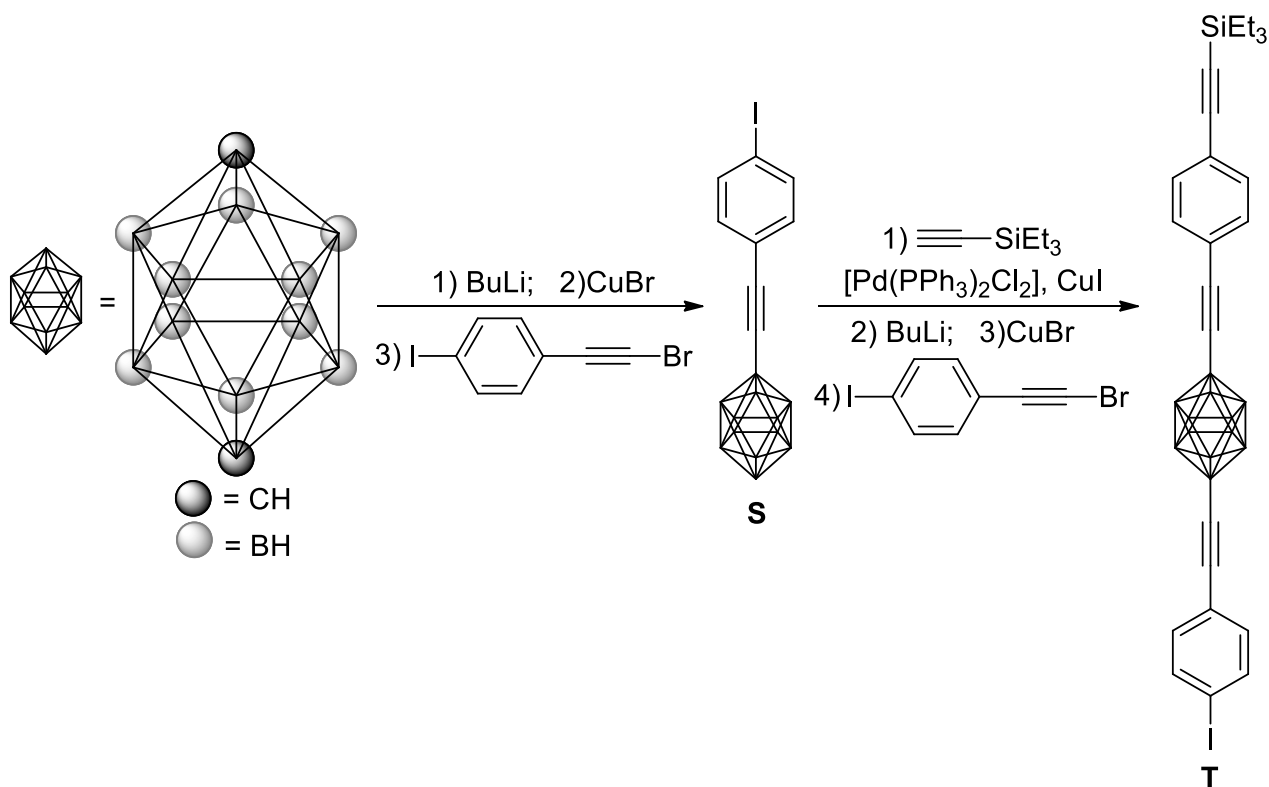
4. На первой стадии хлорид субфталоцианината бора **O** обрабатывают 1,2-бис(триметилсилил)ацетиленом в присутствии AlCl_3 . Поскольку продукт **P** даёт только три сигнала в спектре ЯМР ^1H , то логично предположить, что ароматические циклы в ходе реакции не затрагиваются, а происходит замещение атома хлора у бора на группу $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$. Механизм этого превращения, по видимому, включает отщепление хлорид-иона кислотой Льюиса AlCl_3 , электрофильное присоединение атома бора по связи $\text{C}\equiv\text{C}$ и затем нуклеофильное замещение хлорид-ионом при атоме кремния, которое снова создаёт в молекуле $\text{C}\equiv\text{C}$ связь. Для получения **Q** из **P** сначала под действием фторида серебра снимается триметилсилильная группа, затем проводится нейтрализация водным раствором HCl и кросс-сочетание по Соногашире. При этом в реакции кросс-сочетания замещается только один атом иода, поскольку иначе **Q** не сможет реагировать с **U** в последующей части синтеза.



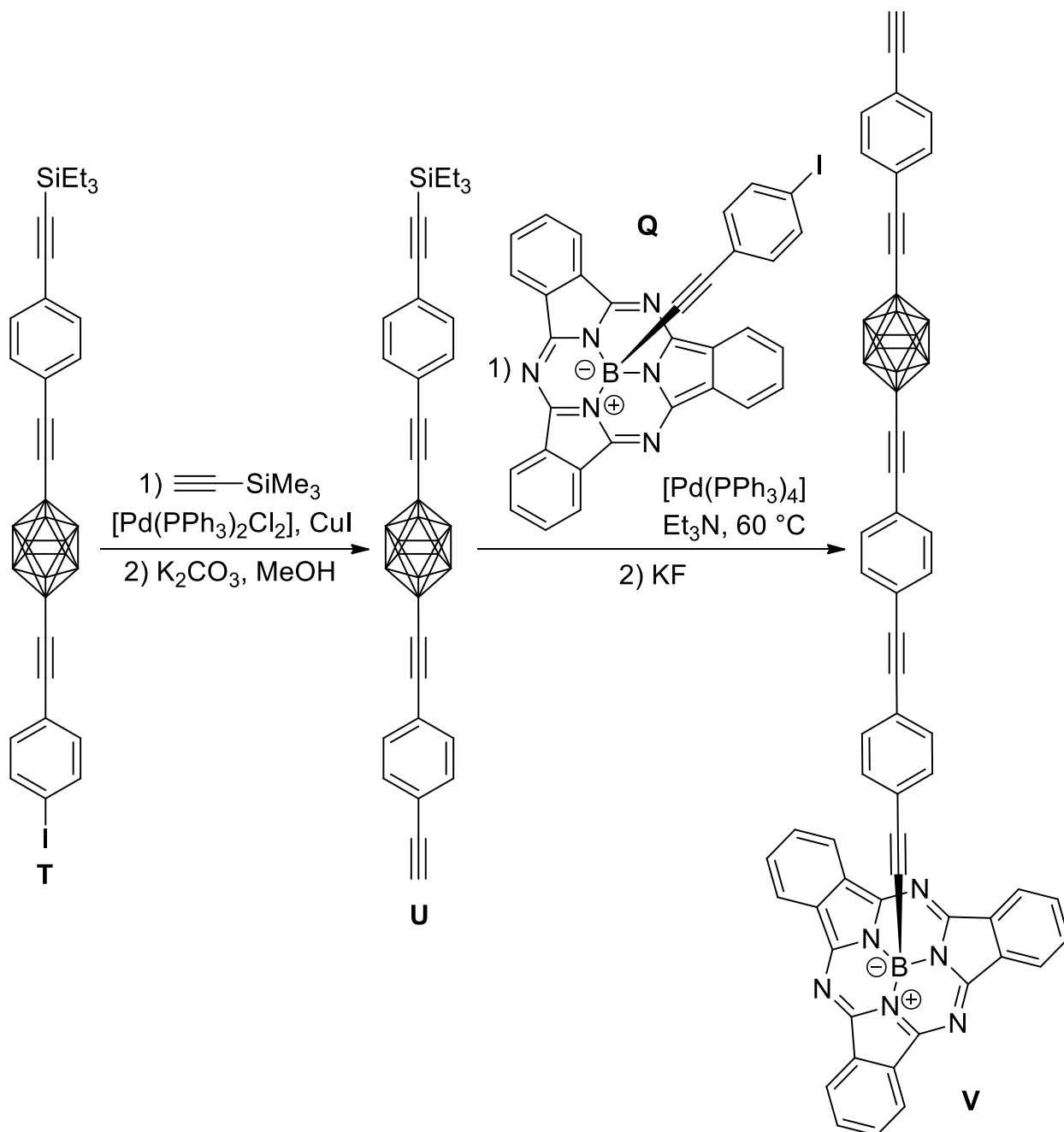
Стадия получения **R** из **D** полностью аналогична получению вещества **E**.



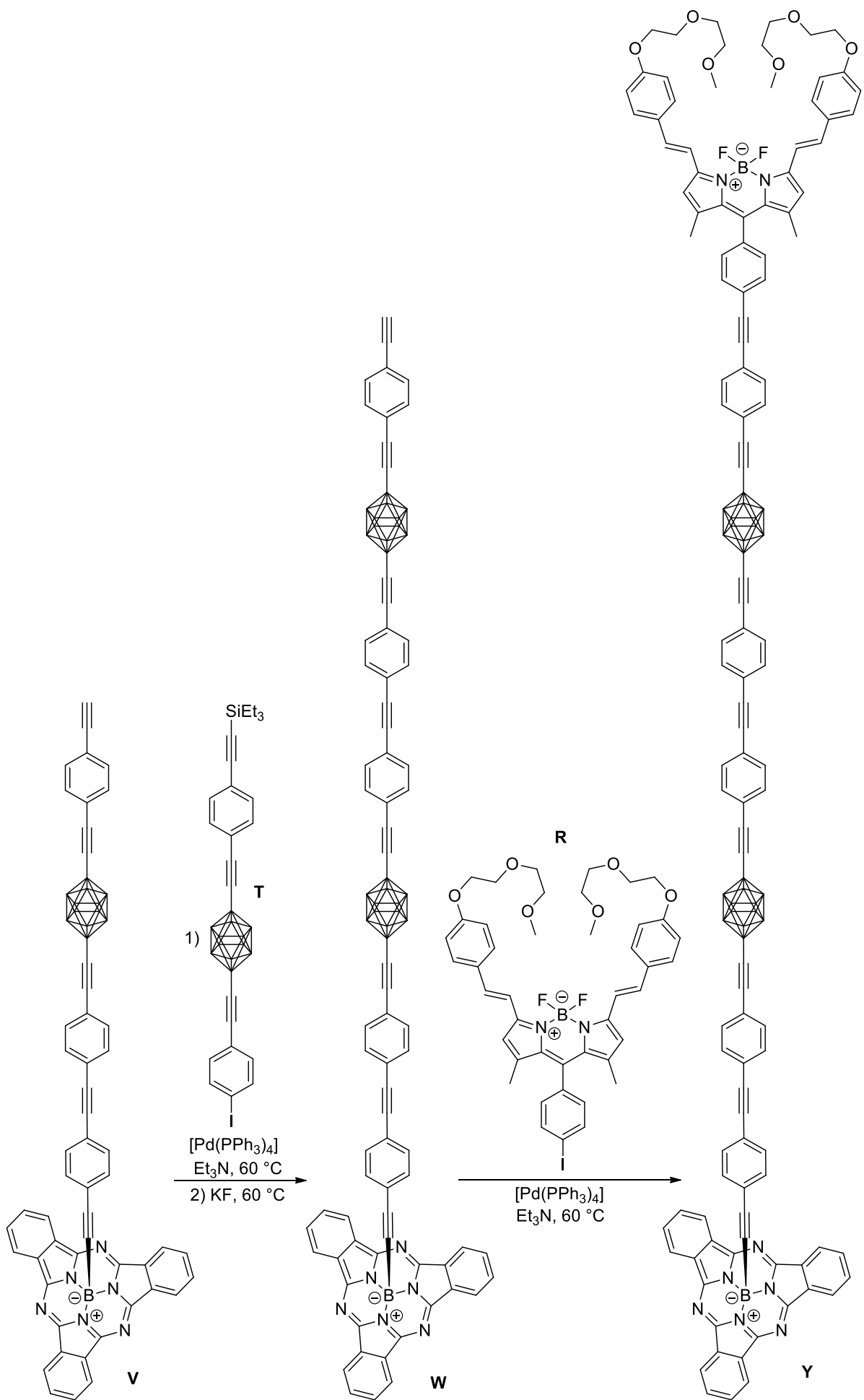
Теперь можем переходить к последней части синтеза. BuLi депротонирует *para*-карборан, после чего образующееся литийорганическое соединение при взаимодействии с CuBr даёт купрат. Далее он вступает в кросс-сочетание с 1-(бромэтинил)-4-иодбензолом. Поскольку в конечном продукте **Y** линкер линейный, то на первой стадии идёт депротонирование атома углерода, а не атома бора (в каркасе *para*-карборана атомы углерода как раз находятся друг напротив друга). Далее продукт **S** вступает в реакцию Соногаширы с триэтилсилил-ацетиленом (что также указывает на то, что на предыдущей стадии произошло замещение брома, а не иода), после чего проводят кросс-сочетание карборана с бромалкином, аналогичное предыдущей стадии.



Далее **T** вступает в кросс-сочетание по Соногашире, после чего при действии карбоната калия в метаноле снимается только SiMe_3 группа – наиболее лабильная из защитных групп силильного типа. Полученный терминальный алкин **U** вступает в кросс-сочетание с **Q**, после чего при действии KF снимается триэтилсилильная защита.



Далее **V** вступает в кросс-сочетание с ещё одной молекулой **T**, после чего вновь снимается триэтилсилильная защита. Наконец, завершающая стадия кросс-сочетания **W** с **R** даёт конечный продукт **Y**.



Литература:

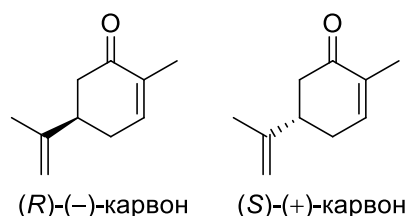
- 1) A. Schmitt, B. Hinkeldey, M. Wild, G. Jung, *J. Fluoresc.*, **2009**, 19, 755–758.
- 2) T. Bura, R. Ziessel, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 3072–3075.
- 3) J. Ordóñez-Hernández, J. G. Planas, R. Núñez, *Front. Chem.*, **2024**, 12, 1485301.
- 4) C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, C. M. McCallum, R. S. Nohr, H.-P. Schuchmann, T. Torres, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2007**, 11, 181–188.
- 5) H. Gotfredsen, M. Jevric, S. L. Broman, A. U. Petersen, M. B. Nielsen, *J. Org. Chem.*, **2016**, 81, 1–5.
- 6) E. Bukuroshi, A. U. Petersen, L. Broløs, T. P. Bender, M. B. Nielsen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 3481–3495.
- 7) D. Hablot, A. Sutter, P. Retailleau, R. Ziessel, *Chem. – Eur. J.*, **2012**, 18, 1890–1895.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы A–C и X – по 1 баллу	4 балла
2.	Структурные формулы D–J – по 1 баллу	7 баллов
3.	Структурные формулы K–N и O – по 1 баллу	5 баллов
4.	Структурные формулы P–W и Y – по 1 баллу	9 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

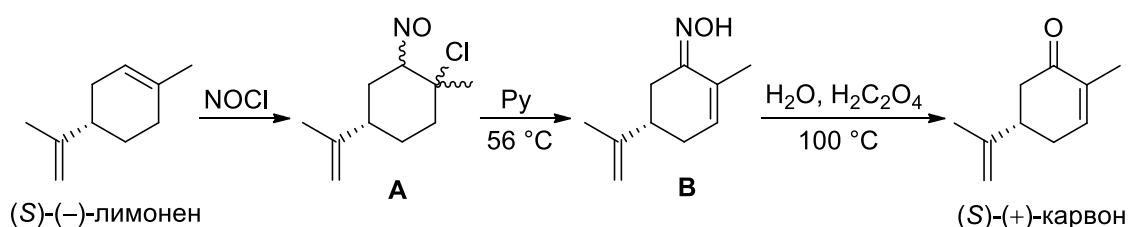
Решение задачи ОХ-2 (авторы: Анкудинов Н.М., Сальников О.Г.)

1. Структуры энантиомеров карвона несложно изобразить исходя из его систематического названия (2-метил-5-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-2-енон), правил *R,S*-номенклатуры для асимметрических атомов углерода, а также структур предшественников в синтезах карвона – лимонена и 2-метилциклогексанона.

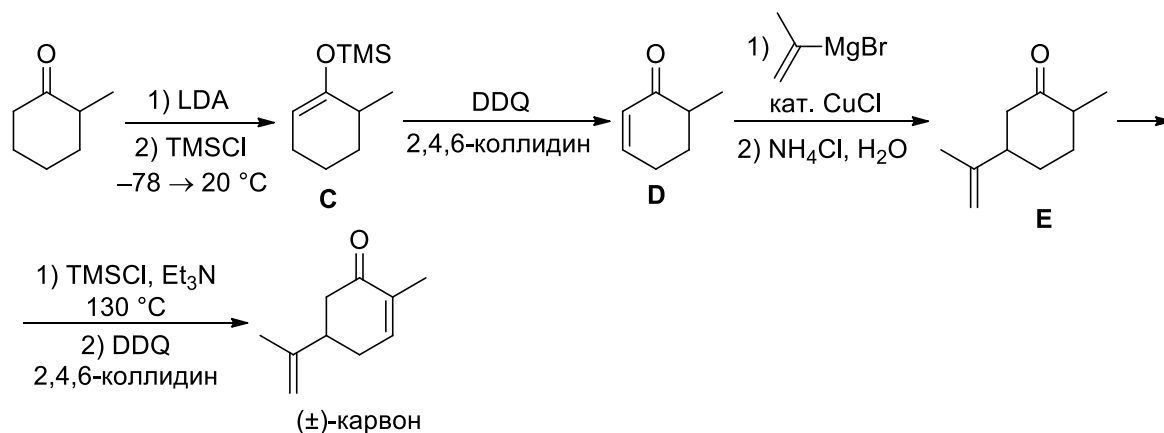


2. На первой стадии происходит электрофильное присоединение нитрозилхлорида к связи С=C в шестичленном цикле с образованием продукта **A**. Экзоциклическая связь С=C при этом не затрагивается, поскольку изопрופןильный (проп-1-ен-2-

ильный) фрагмент присутствует как в исходном лимонене, так и в конечном продукте карвоне. На следующей стадии при действии пиридина происходит дегидрогалогенирование, а также таутомеризация нитрозосоединения в оксим **B**, на что указывает наличие полосы при 3300 см^{-1} в ИК-спектре, характерной для валентных колебаний связей O–H или N–H. На последней стадии кислотный гидролиз оксимной группы даёт карвон.



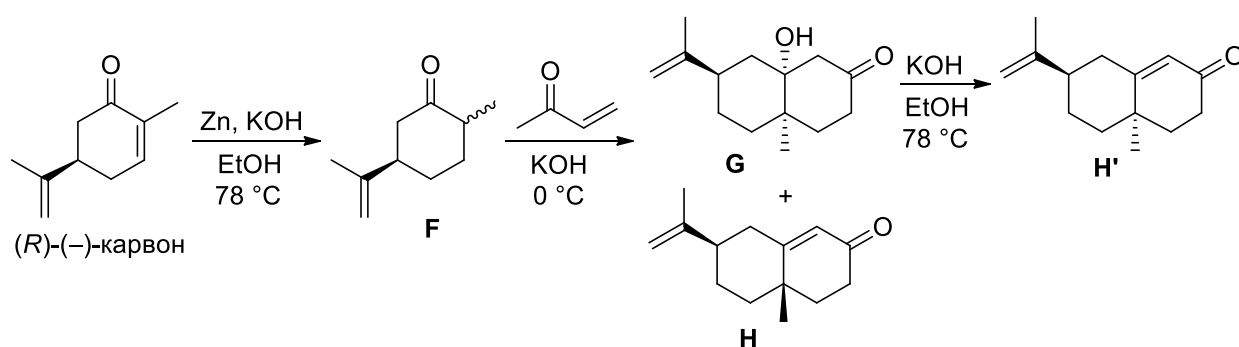
3. Первая стадия – образование енолят-иона под действием сильного ненуклеофильного основания (LDA) в условиях кинетического контроля. В этом случае образуется менее замещённый енолят-ион, который затем переводят в триметилсилильный енолят **C** (на направление енолизации исходного карбонильного соединения помимо природы реагентов указывает и структура конечного продукта карвона). Следующая стадия, по-видимому, является окислением (DDQ – довольно распространённый в органическом синтезе окислитель). Исходя из того, что продукт окисления **D** затем вступает в реакцию с образующимся из изопропенилмагнийбромида и CuCl медьорганическим соединением, можно предположить, что **D** – α,β -непределённый кетон. Тогда следующая стадия является сопряжённым присоединением медьорганического соединения по связи C=C (это классическая сфера применения таких реактивов). Следующая стадия похожа на первую стадию синтеза (енолизацию кетона), однако здесь используются более слабое основание (триэтиламин вместо LDA) и существенно более высокая температура. Эти условия соответствуют термодинамическому контролю, приводящему к образованию более замещённого енолят-иона. Его силилирование с последующим окислением DDQ даёт карвон в виде рацемической смеси.



4. Добавка каталитических количеств соли Cu(I) приводит к образованию *in situ* медьорганического соединения, которое является более мягким нуклеофилом, чем реактив Гриньяра, и поэтому селективно атакует более мягкий электрофильный центр π -системы субстрата – β -атом углерода (относительно карбонильной группы). Если же использовать реактив Гриньяра без добавок соли Cu(I) (более жёсткий нуклеофил), то могут идти оба конкурирующих процесса присоединения нуклеофила: по связи C=C и по связи C=O, при этом второй процесс будет преобладающим.

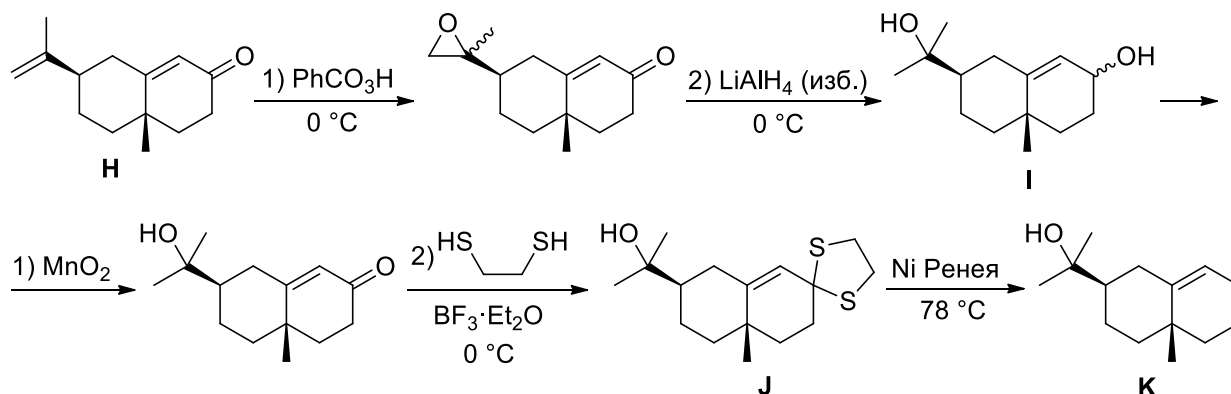
5–6. При действии цинком в спиртовом растворе щёлочи на (*R*)-(-)-карвон происходит восстановление связи C=C, сопряжённой с карбонильной группой, с образованием (+)-дигидрокарвона **F** в виде смеси диастереомеров. Вариант восстановления других функциональных групп не подходит, поскольку в этом случае последующие стадии не приведут к (+)- β -эвдесмолу (а именно, потенциальный продукт восстановления карбонильной группы не будет реагировать с винилметилкетонем, а при восстановлении экзоциклической связи C=C не получится ввести в соответствующее положение гидроксильную группу). Реакция **F** с винилметилкетонем в щелочной среде представляет собой аннелирование по Робинсону (комбинацию присоединения по Михаэлю с последующей альдольно-кетоновой конденсацией с замыканием шестичленного цикла). На это указывает наличие декалинового фрагмента в углеродном скелете (+)- β -эвдесмола, из которого также можно установить региоселективность реакции. Полоса при 3700 см^{-1} в ИК-спектре продукта **G** соответствует валентным колебаниям связи O–H. Из возможных продуктов аннелирования по Робинсону

гидроксильная группа содержится только в продукте альдольной конденсации. Значит, **G** – это альдоль, который при кипячении в спиртовом растворе щёлочи дегидратируется в непредельный кетон **H'** (структура которого дополнительно подтверждается данными спектра ЯМР ^1H). Структура продукта **H** идентична **H'**, за исключением конфигурации атома углерода (стереоцентра), подвергавшегося депротонированию на первой стадии аннелирования. Соотнесение стереохимии в **H** и **H'** устанавливается исходя из конфигурации стереоцентров в (+)- β -эвдесмоле. Конфигурация третьего хирального центра (спиртового атома углерода) в **G** дана в условии задачи.

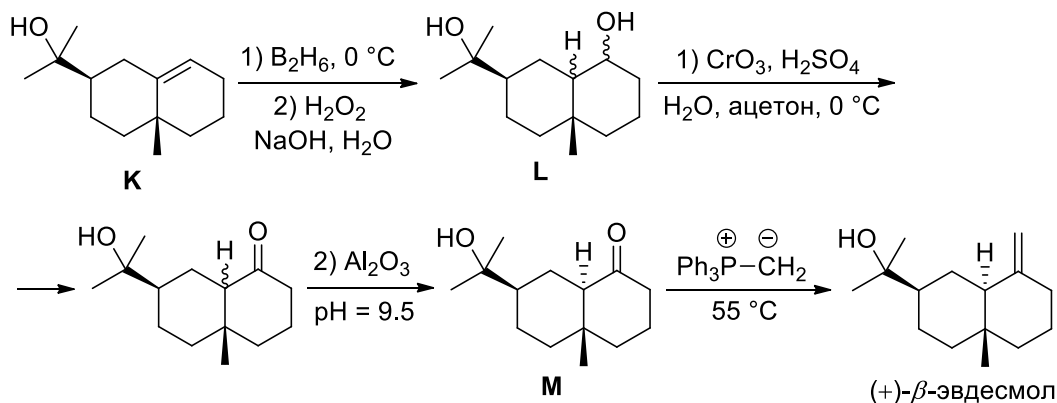


При действии на **H** пероксобензойной кислоты гипотетически может происходить эпексидирование одной из двух (либо обеих) связей $\text{C}=\text{C}$, либо реакция Байера-Виллигера с карбонильной группой. Последний вариант не подходит, так как при этом разрушится присутствующий в (+)- β -эвдесмоле декалиновый фрагмент. Вариант эпексидирования эндоциклической связи $\text{C}=\text{C}$ тоже не приведёт к нужному конечному продукту. В то же время эпексидирование экзоциклической связи $\text{C}=\text{C}$ в дальнейшем позволит ввести в структуру гидроксильную группу, присутствующую в (+)- β -эвдесмоле. Также предпочтительное эпексидирование экзоциклической двойной связи объясняется и исходя из электронных эффектов заместителей: донорно-замещённая связь $\text{C}=\text{C}$ будет реагировать быстрее, чем акцепторно-замещённая, поскольку данная реакция является электрофильным присоединением. На следующей стадии при действии избытка алюмогидрида лития происходит восстановление как эпексидной, так и карбонильной группы с образованием диола **I** в виде смеси диастереомеров. Далее аллильная спиртовая группа окисляется диоксидом

марганца до карбонильной. Полученный кетон при взаимодействии с этан-1,2-дитиолом даёт дитиолан **J**. Дальнейшая десульфуризация с помощью никеля Ренея приводит к продукту **K**.

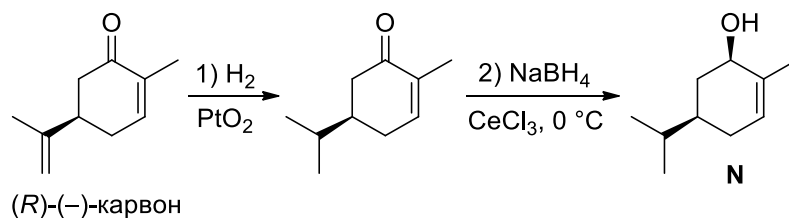


Соединение **K** подвергается гидроборированию, идущему региоселективно таким образом, что бор связывается со стерически более доступным атомом углерода. Дальнейшее окисление по Брауну даёт диол **L** в виде смеси диастереомеров. На следующей стадии вторичная спиртовая группа окисляется в карбонильную реагентом Джонса. Полученному продукту для превращения в (+)- β -эвдесмол не хватает замены карбонильной группы на $C=CH_2$ по реакции Виттига (происходит на последней стадии) и эпимеризации α -атома углерода относительно карбонильной группы (происходит при хроматографировании через слой основной окиси алюминия).

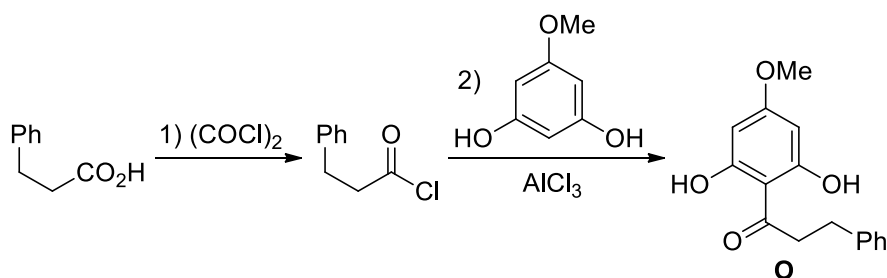


7. Гидрирование (*R*)-(-)-карвона на PtO_2 (катализаторе Адамса) приводит к восстановлению экзоциклической связи $C=C$, что можно установить исходя из наличия изопропильной группы в структуре (\pm)-адунктина **B** (других стадий восстановления $C=C$ связей в этом синтезе нет). Вариант восстановления на этой стадии обеих связей $C=C$ не подходит, поскольку в этом случае последующие

реакции не позволят прийти к нужному конечному продукту. На следующей стадии происходит восстановление карбонильной группы α,β -ненасыщенного кетона борогидридом натрия в присутствии CeCl_3 (по Луше) с образованием продукта **N**. Стереохимия восстановления следует из условия (*R*-конфигурация обоих хиральных центров).

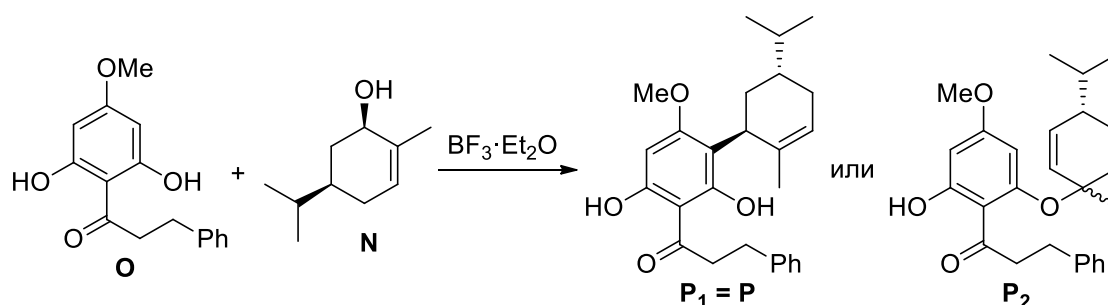


При действии на 3-фенилпропионовую кислоту оксалилхлоридом образуется соответствующий хлорангидрид, который затем ацилирует 5-метоксирезорцин по Фриделю-Крафтсу с образованием продукта **O**. Ацилирование именно ароматического кольца (а не фенольных групп) однозначно устанавливается исходя из структуры (\pm)-адунктина **B**, а также подтверждается данными спектроскопии ЯМР ^1H .



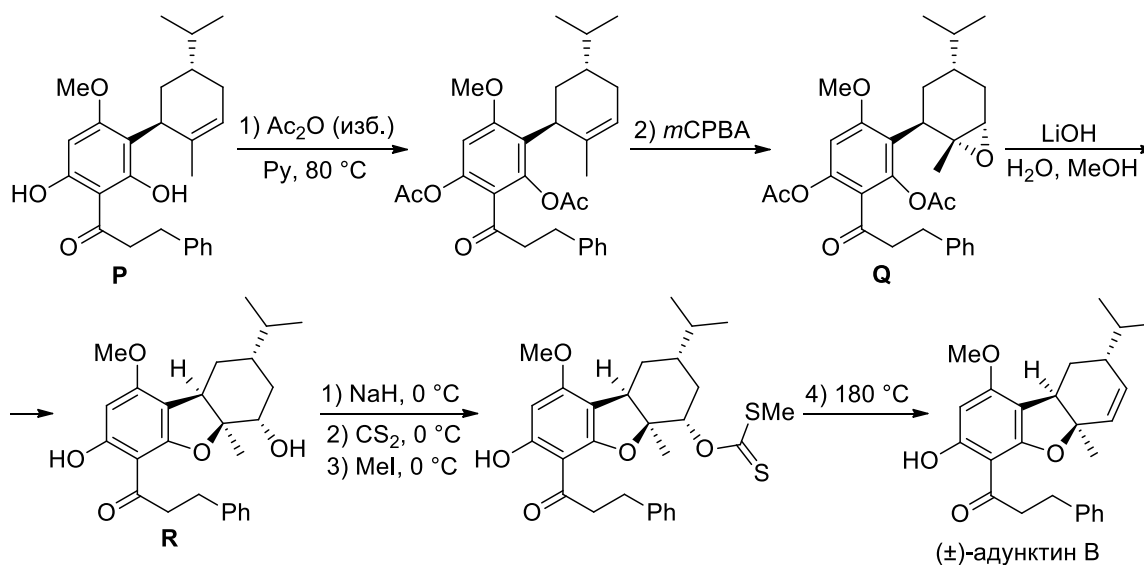
Соединение **P** содержит 76.44% углерода по массе. Исходя из структур предшественников **N** и **O** логично предположить, что оно содержит 26 атомов углерода, тогда его молярная масса $M(\mathbf{P}) = 26 \cdot 12.01 / 0.7644 = 408.5$ г моль, что соответствует брутто-формуле $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_4$. Значит, реакция **N** ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$) и **O** ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$) сопровождается выделением 1 молекулы воды. С учётом структуры (\pm)-адунктина **B** и условий реакции (катализ кислотой Льюиса VF_3) можно предположить алкилирование соединения **O** карбокатионом, образующимся из **N**, при этом алкилирование может идти либо по ароматическому кольцу, либо по фенольному атому кислорода. Учитывая расположение заместителей в (\pm)-адунктине **B**, для этих двух вариантов можно предложить структуры **P**₁ и **P**₂, соответственно. Структура **P**₁ полностью соответствует данным спектроскопии

ЯМР ^1H : мультиплет при 7.36–7.13 м.д. относится к протонам фенильной группы, синглеты при 13.79 и 7.98 м.д. – фенольным группам, синглет при 6.07 м.д. – единственному протону в замещённом ароматическом кольце, уширенный синглет при 5.93 м.д. – протону при тризамещённой связи $\text{C}=\text{C}$ (здесь, кроме общих знаний о типичных химических сдвигах в спектрах ЯМР ^1H полезно также сопоставить сигналы в спектре **P** и **O**). Что касается структуры **P**₂, то для неё в области химических сдвигов выше 4 м.д. должно быть на один сигнал больше (так как по сравнению с **P**₁ добавляется ещё два сигнала от ароматического кольца и от протона при связи $\text{C}=\text{C}$, при этом исчезает сигнал от одной из OH групп). Более того, химические сдвиги хуже соотносятся с таковыми для соединения **O**. Наконец, с точки зрения механизма реакции образование **P**₁ выглядит более логично, чем **P**₂, и, как будет показано ниже, этот механизм объясняет рацемизацию в ходе реакции. Таким образом, **P** представляет собой продукт алкилирования **O** по ароматическому кольцу аллильным катионом, образующимся из **N** при отщеплении OH -группы в результате электрофильной атаки кислотой Льюиса.

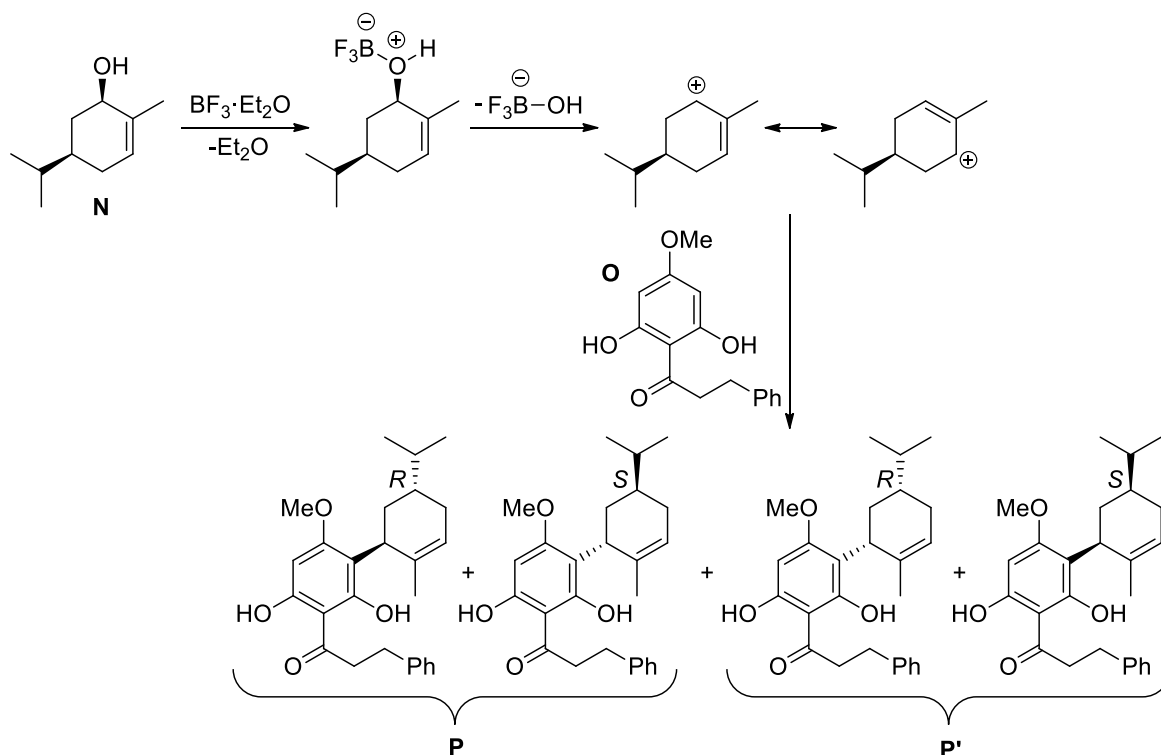


При действии на **P** уксусного ангидрида в присутствии избытка пиридина происходит ацилирование обеих фенольных групп. Далее проводят эпексидирование связи $\text{C}=\text{C}$ с помощью *m*CPBA. Конфигурация эпоксида **Q** устанавливается исходя из конфигурации хирального центра в (\pm)-адунктине **B** (связанного с атомом кислорода, см. далее). При действии на **Q** гидроксида лития в смеси вода/метанол вначале происходит гидролиз сложноэфирных групп, после чего фенолят-ион нуклеофильно раскрывает эпоксид с замыканием пятичленного цикла. Эта реакция идёт по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$, что позволяет соотнести конфигурации эпоксида **Q** и (\pm)-адунктина **B**. Наконец, последняя стадия представляет собой

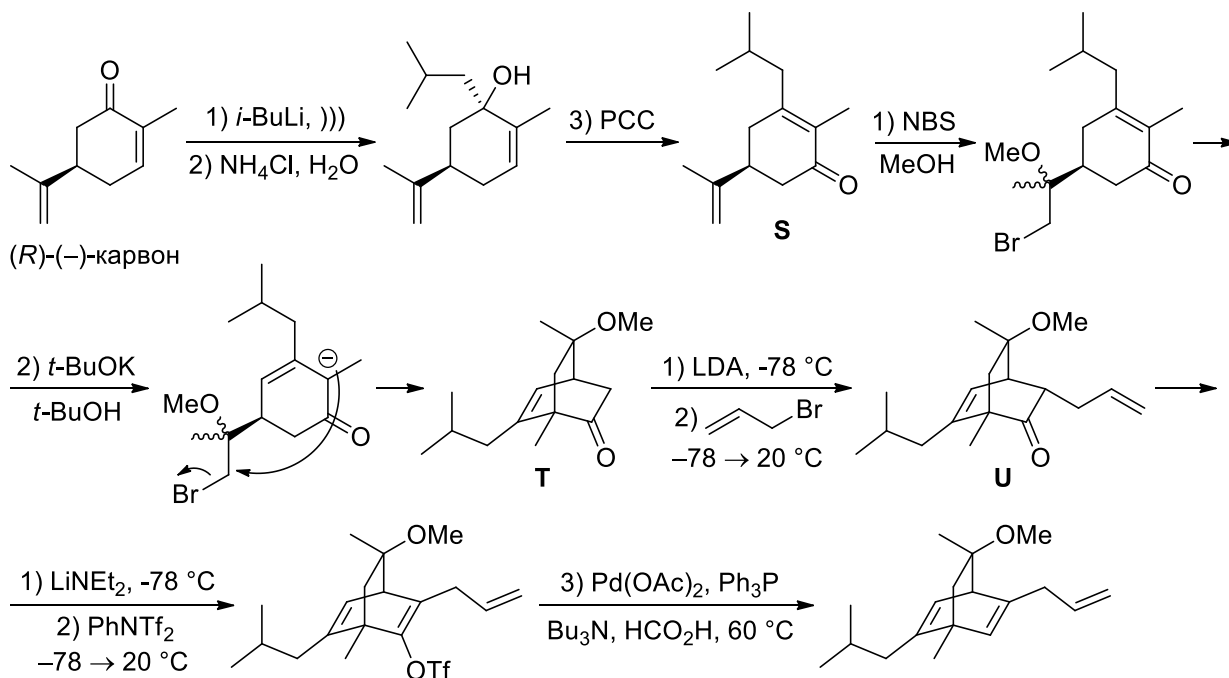
реакцию Чугаева, которая приводит к формальной дегидратации спирта **R** с образованием (\pm)-адунктина **B**.



8. Механизм образования **P** начинается с активации спирта **N** кислотой Льюиса. Отщепление $[\text{BF}_3(\text{OH})]^-$ даёт симметричный катион аллильного типа, который может с равной вероятностью электрофильно атаковать ароматическое кольцо в **O** любым из положительно заряженных атомов углерода. Можно условно сказать, что изображённая слева резонансная структура катиона «даёт» энантиомеры **P** и **P'** с *R*-конфигурацией атома углерода с изопропильной группой, а изображённая справа – энантиомеры с *S*-конфигурацией (см. схему ниже).



9. Первая стадия – 1,2-присоединение изобутиллития к карбонильной группе (*R*)-(-)-карвона, приводящее после гидролиза к третичному аллильному спирту. Хлорхромат пиридиния (PCC) – классический реагент для окисления спиртов в карбонильные соединения. Однако у третичного спирта нет возможности для такого окисления! Это противоречие можно объяснить протеканием в кислой среде аллильной перегруппировки третичного спирта во вторичный, который уже может окисляться PCC до енона **S**. Структура **S** подтверждается данными ЯМР ¹H (только два протона при связях C=C, причём в метиленовой группе =CH₂). При действии *N*-бромсукцинимиды в метаноле на **S** происходит электрофильное присоединение Br⁺ к экзоциклической связи C=C, после чего образующийся бромониевый ион нуклеофильно раскрывается метанолом со стороны более замещённого атома углерода, имеющего больший положительный заряд. При действии на продукт этой реакции *трет*-бутилата калия происходит енолизация еноновой системы по γ -положению с последующей нуклеофильной атакой α -атома углерода енолята по атому углерода, связанному с бромом. В результате замыкается бициклический каркас, присутствующий в конечном продукте. Стоит отметить, что эта реакция является весьма нетривиальной, и структура продукта **T** устанавливается в первую очередь исходя из структуры бициклической системы в конечном продукте (впрочем, с привлечением разумных соображений о механизме реакции). Следующая стадия – енолизация кетона **T** с дальнейшим алкилированием аллилбромидом. При действии на полученный продукт **U** LiNEt₂ и затем PhNTf₂ образуется винилтрифлат. Наконец, на последней стадии происходит каталитическое восстановление, формально приводящее к замещению трифлата на атом водорода. Данная реакция совсем не очевидна, однако её разгадывать не требуется, так как структура конечного продукта задана в условии.



Литература:

- 1) O. S. Rothenberger, S. B. Krasnoff, R. B. Rollins, *J. Chem. Educ.*, **1980**, 57, 741–742.
- 2) I. Fleming, I. Paterson, *Synthesis*, **1979**, 736–738.
- 3) D. C. Humber, A. R. Pinder, R. A. Williams, *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 2335–2340.
- 4) D. H. Dethe, B. D. Dherange, *J. Org. Chem.*, **2018**, 83, 3392–3396.
- 5) C. Defieber, J.-F. Paquin, S. Serna, E. M. Carreira, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 3873–3876.

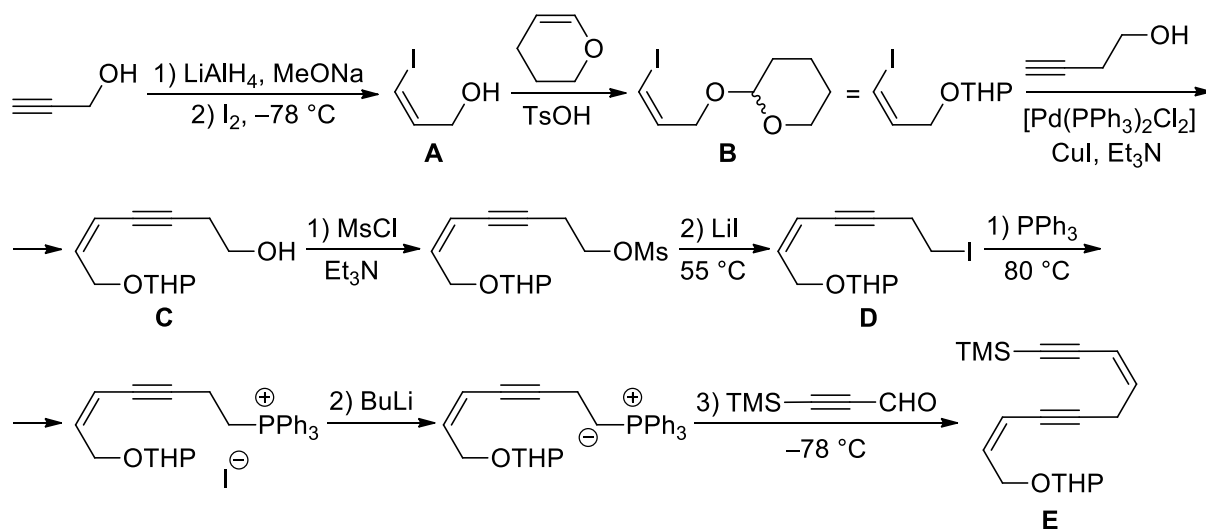
Система оценивания:

1.	Структуры энантиомеров карвона – 1 балл <i>Если перепутаны энантиомеры при правильной структуре – 0.5 балла. Если структура неверна, но правильно соотношены R- и S-энантиомеры – 0.5 балла.</i>	1 балл
2.	Структурные формулы веществ A и B – по 1 баллу	2 балла
3.	Структурные формулы веществ C–E – по 1 баллу	3 балла
4.	Объяснение роли соли меди(I) – 1 балл	1 балл
5.	Структурные формулы веществ F–M – по 1 баллу	8 баллов
6.	Роль хроматографирования через слой основной окиси алюминия – 1 балл	1 балл
7.	Структурные формулы веществ N–R – по 1 баллу	5 баллов
8.	Объяснение образования P в виде рацемата – 1 балл	1 балл
9.	Структурные формулы веществ S–U – по 1 баллу	3 балла
	ИТОГО:	25 баллов

При неверной или отсутствующей стереохимии в п. 5 и 7 – однократный штраф 0.25 балла за каждое вещество с ошибкой в конфигурации возникших на стадии его образования хиральных центров, либо за неправильный перенос конфигурации хиральных центров из предшественника. Указание определённой конфигурации для всех стереоцентров в соединениях **F**, **I** и **L** нарушает условие о том, что они представляют собой смесь диастереомеров, и также считается ошибкой.

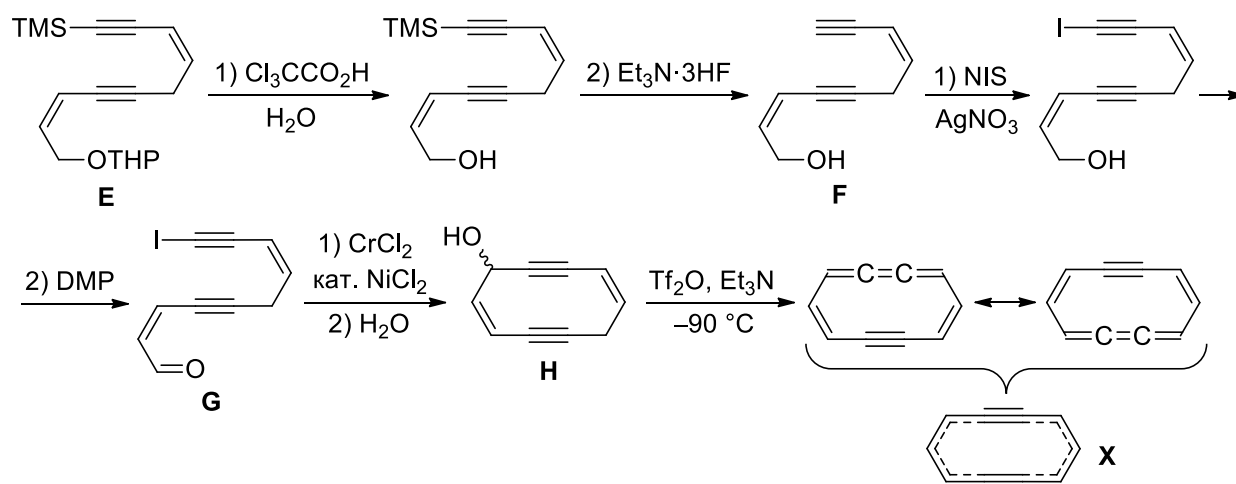
Решение задачи ОХ-3 (автор: Ефимов Н.Н.)

1. На первой стадии на пропаргиловый спирт действуют алюмогидридом лития в присутствии метилата натрия, а затем иодом. В спектре ЯМР ^1H полученного при этом продукта **A** присутствуют сигналы от 5 протонов. Нечётное количество протонов, а также использование иода позволяют сделать вывод о том, что **A** содержит 1 атом иода. С учётом того, что в пропаргиловом спирте 4 протона, можно предположить присоединение алюмогидрида к связи $\text{C}\equiv\text{C}$ с последующим замещением алюминия на иод, что в совокупности соответствует формальному присоединению HI . Осталось выяснить региоселективность и стереоселективность присоединения. Все три возможных продукта будут давать одинаковое количество сигналов в спектре ЯМР ^1H , однако константы спин-спинового взаимодействия (J) будут разные. Из данных ЯМР ясно, что между двумя протонами при $\text{C}=\text{C}$ связи (сигналы при 6.49 и 6.36 м.д.) $J = 7.6$ Гц. Эта величина находится в диапазоне типичных значений для вицинальной константы между *цис*-протонами (см. справочную информацию в условии задачи), таким образом, **A** – это *цис*-3-иодпроп-2-ен-1-ол. Следующая стадия – постановка тетрагидропиранильной (ТНР) защиты на спиртовую группу. Затем полученный винилиодид **B** вступает в реакцию Соногаширы (палладий-катализируемое кросс-сочетание) с 3-бутин-1-олом. Далее проводится мезилирование свободной спиртовой группы **C**, после чего мезилат замещается иодидом по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму. В полученном продукте **D** иод нуклеофильно замещают трифенилфосфином (ещё одна $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакция). Фосфониевая соль при действии сильного основания превращается в илид фосфора – субстрат, необходимый для дальнейшей реакции Виттига, приводящей к продукту **E**. Образовавшаяся при этом связь $\text{C}=\text{C}$ также имеет *цис*-конфигурацию, как будет показано ниже исходя из данных ЯМР ^1H для соединения **F** (стоит отметить, что это общая закономерность для реакции Виттига – в случае, когда илид фосфора не стабилизирован акцепторными заместителями, преимущественно образуются *цис*-продукты).

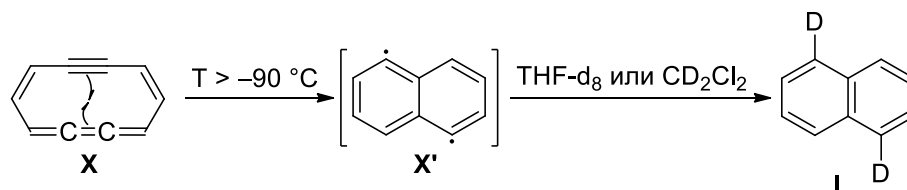


Далее в соединении **Е** последовательно удаляют защитные группы: вначале тетрагидропиранильную группу при действии трихлоруксусной кислоты в воде, а затем триметилсилильную группу при действии фторид-ионов. Проинтерпретируем данные ЯМР ^1H для полученного продукта **Г**. В спектре присутствуют 4 сигнала от протонов при связях $\text{C}=\text{C}$, образующих две пары в соответствии со своими константами спин-спинового взаимодействия ($J = 10.9$ Гц в паре сигналов при 5.84 и 5.43 м.д. и $J = 10.5$ Гц в паре сигналов при 5.70 и 5.29 м.д). Обе константы соответствуют *цис*-вицинальным протонам, что позволяет сделать вывод о стереоселективности реакции Виттига. Остальные данные ЯМР ^1H могут быть использованы для дополнительного подтверждения структуры. При действии на алкин **Г** *N*-иодсукцинимид и нитрата серебра происходит иодирование терминального атома углерода при тройной связи. Далее окисляют спиртовую группу до альдегидной под действием периодинана Десса-Мартина (DMP). Следующая стадия более сложна, однако для установления структуры продукта **Н** можно воспользоваться массовым содержанием углерода. Очевидно, **Н** содержит 10 атомов углерода, тогда $M(\text{H}) = 10 \cdot 12.01 / 0.8331 = 144.16$ г/моль, что соответствует брутто-формуле $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$. Брутто-формула предшественника – $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{IO}$, т.е. формально произошла замена I на H. С учётом того, что в итоге мы должны прийти к циклической системе, логично предположить на этой стадии циклизацию с получением спирта **Н** (вероятный механизм – образование хроморганического соединения и его нуклеофильное присоединение по карбонильной группе с последующей нейтрализацией в ходе

стандартной обработки). Образовавшийся спирт при действии ангидрида трифторметансульфокислоты даёт трифлат, который сразу же подвергается элиминированию триэтиламино. В результате получается 1,6-дидегидро-[10]аннулен **X**. Молекулу **X** можно представить в виде комбинации двух резонансных структур, либо в виде структуры с делокализованными π -связями (см. схему).

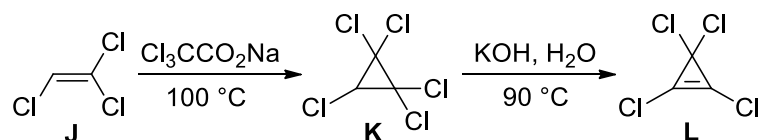


2. Молярная масса **X** – 126.15 г/моль; таким образом, в результате превращения **X** в **I** она увеличилась на 4 г/моль. С учётом того, что реакция проводится в дейтерированном растворителе, можно предположить, что **X** присоединяет два атома дейтерия из растворителя, давая продукт состава $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{D}_2$. Устойчивое соединение такого состава – это дидейтеронафталин. С учётом радикальной природы интермедиата **X'** можно предложить механизм циклизации и бирадикальную структуру **X'**, из которой следует, что ядра дейтерия в продукте **I** оказываются в положениях 1 и 5 нафталинового цикла.



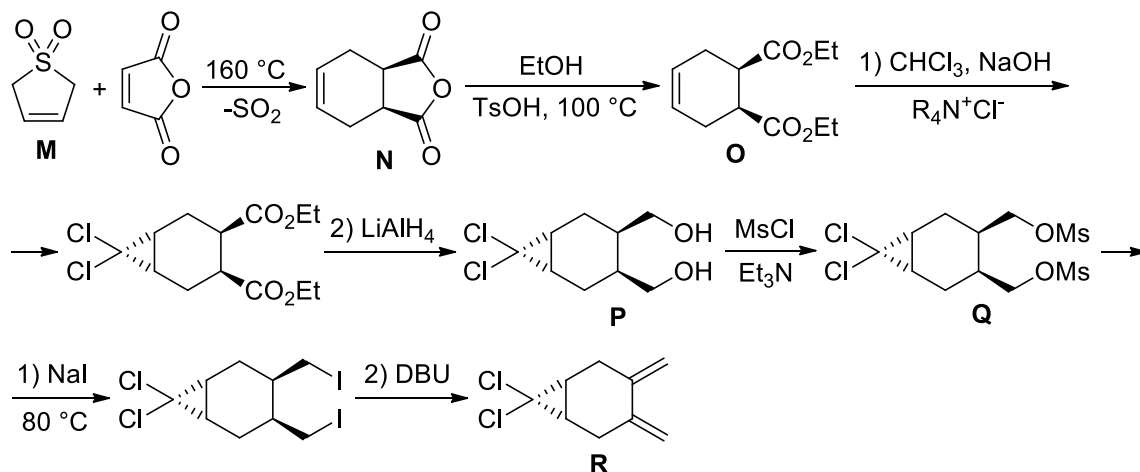
3. Исходя из схемы получения бинарного соединения **L**, вторым элементом в его составе может быть хлор. Обозначим формулу **L** как C_xCl_y , тогда можно составить уравнение $\frac{12.01x}{12.01x+35.45y} = 0.2026$, откуда $y = 1.333x$, т.е. простейшая формула **L** – C_3Cl_4 . Теперь рассмотрим масс-спектрометрические данные для **J**. Хлор в природе присутствует в виде изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl в соотношении примерно 3 : 1. Тогда

наблюдаемый набор пиков молекулярного иона можно объяснить наличием трёх атомов хлора. В самом деле, вероятности нахождения четырёх комбинаций изотопов $[^{35}\text{Cl}_3]$, $[^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}]$, $[^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2]$ и $[^{37}\text{Cl}_3]$ относятся как $0.75^3 : 3 \cdot 0.75^2 \cdot 0.25 : 3 \cdot 0.75 \cdot 0.25^2 : 0.25^3 = 0.422 : 0.422 : 0.1406 : 0.0156 = 100 : 100 : 33.3 : 3.7$, что близко к данным из условия для пиков с $m/z = 130, 132, 134$ и 136 . Слабоинтенсивные пики с $m/z = 131$ и 133 можно отнести к молекулам с одним изотопом ^{13}C (природное содержание 1.1%) и изотопным набором атомов хлора $[^{35}\text{Cl}_3]$ и $[^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}]$, соответственно. Из интенсивности этих двух пиков можно сделать вывод о том, что **J** содержит 2 атома углерода (тогда отношение интенсивностей пиков M и $M+1$ следующее: $0.989^2 : 2 \cdot 0.989 \cdot 0.011 = 0.978 : 0.0218 = 100 : 2.23$, что хорошо сходится с условием). Также можно воспользоваться массой молекулярного иона: 130 г/моль соответствует брутто-формуле $^{12}\text{C}_2^1\text{H}^{35}\text{Cl}_3$. Таким образом, **J** – трихлорэтилен. Далее логично предположить, что нагревание трихлорацетата натрия может дать дихлоркарбен (по реакции $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{Na} \rightarrow :\text{CCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$), который будет вступать в реакцию [2+1]циклоприсоединения с трихлорэтиленом, давая пентахлорциклопропан **K**. При его нагревании с щёлочью идёт дегидрогалогенирование с образованием тетрахлорциклопропена **L**.

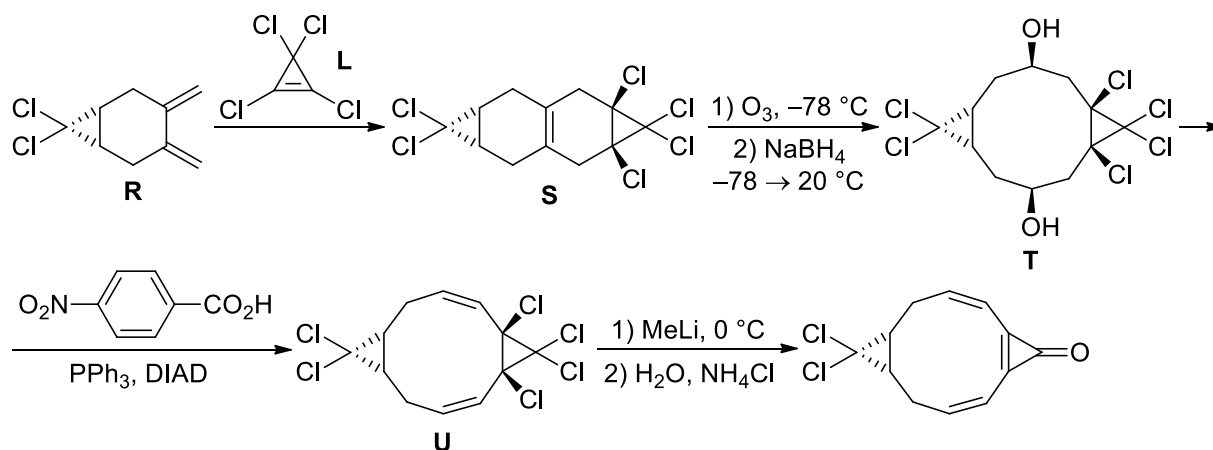


Соединение **M** содержит 27.14 масс. % серы, тогда $M(\text{M}) = 32.07/0.2714 = 118.2$ г/моль в расчёте на один атом серы. Поскольку в ходе реакции **M** с малеиновым ангидридом выделяется SO_2 , логично предположить, что **M** содержит такой фрагмент. Тогда на остальные атомы приходится 54.10 г/моль, что соответствует формуле C_4H_6 . Отсюда несложно догадаться, что **M** – это бутадиенсульфон (сульфолен). При нагревании он подвергается экструзии SO_2 с образованием бутадиена-1,3, который вступает в реакцию Дильса-Альдера с малеиновым ангидридом. Полученный аддукт **N** вводят в реакцию этерификации с этанолом с образованием диэфира **O**. На следующей стадии хлороформ в щелочной среде даёт дихлоркарбен, вступающий в реакцию циклопропанирования связи $\text{C}=\text{C}$. Восстановление сложноэфирных групп LiAlH_4

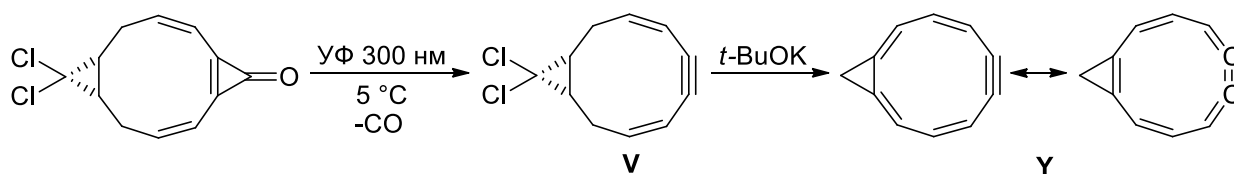
даёт диол **P**, который подвергают мезилированию в **Q** с последующим нуклеофильным замещением мезилатных групп на иод. Далее происходит элиминирование двух молекул HI под действием основания DBU с образованием диена **R**.



Взаимодействие **R** с **L** представляет собой реакцию Дильса-Альдера. Продукт **S** образуется в виде смеси диастереомеров, из которых только один (изображённый на схеме) вступает в дальнейшую реакцию озонлиза (впрочем, анализ стереохимии в этой задаче не требуется). Озонолиз **S** с восстановительной обработкой озонида борогидридом натрия даёт диол **T**. Судя по используемым реагентам, следующая стадия – реакция Мицунобу, которая должна приводить к замещению гидроксильных групп на 4-нитробензоатные. Однако из данных ЯМР ^1H для продукта **U** ясно, что это не так. Исходя из химических сдвигов, сигналы при 5.90 и 5.77 м.д. могут соответствовать протонам при связи $\text{C}=\text{C}$. Тогда можно предположить, что продукт реакции Мицунобу сразу же подвергается элиминированию 4-нитробензойной кислоты. Положение образовавшихся связей $\text{C}=\text{C}$ определяется из структуры приведённого в условии продукта следующей стадии. Сама эта стадия весьма нетривиальна: при действии метиллития тетрахлорциклопропановый фрагмент подвергается 1,2-дехлорированию, после чего при обработке водным раствором NH_4Cl идёт гидролиз 1,1-дихлорциклопропена до циклопропенона.



Проанализируем спектроскопические данные для **Y**. Можно заметить, что **Y** содержит 6 типов атомов углерода, в то время как известный из условия циклопропенон – 7 типов. Это можно объяснить декарбонилированием под воздействием УФ-излучения. Тогда в продукте **V** возникает тройная связь C≡C. В реакции с *трет*-бутилатом калия можно предположить элиминирование HCl. При этом в **Y** должна возникать π-система типа [10]аннулена, а ещё в продукте должно быть три группы ароматических и одна группа алифатических атомов водорода (исходя из данных ЯМР ¹H). Этим условиям будет удовлетворять вариант дегидрогалогенирования с изомеризацией двойной связи (повторённых дважды), что даст ароматическую структуру с сохранением циклопропанового фрагмента, обеспечивающего большие валентные углы между связями и, как следствие, большую стабильность плоской геометрии.



Литература:

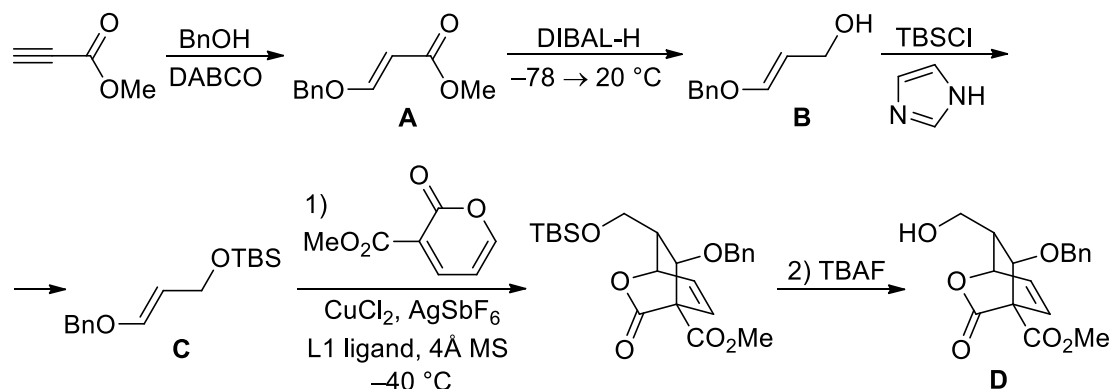
- 1) A. G. Myers, N. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10986–10987.
- 2) K. Parmar, C. S. Blaquiere, B. E. Lukan, S. N. Gengler, M. Gravel, *Nat. Synth*, **2022**, 1, 696–700.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы A–H и X – по 1 баллу	9 баллов
2.	Структурные формулы X' и I – по 1 баллу	2 балла
3.	Структурные формулы J–V и Y – по 1 баллу	14 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

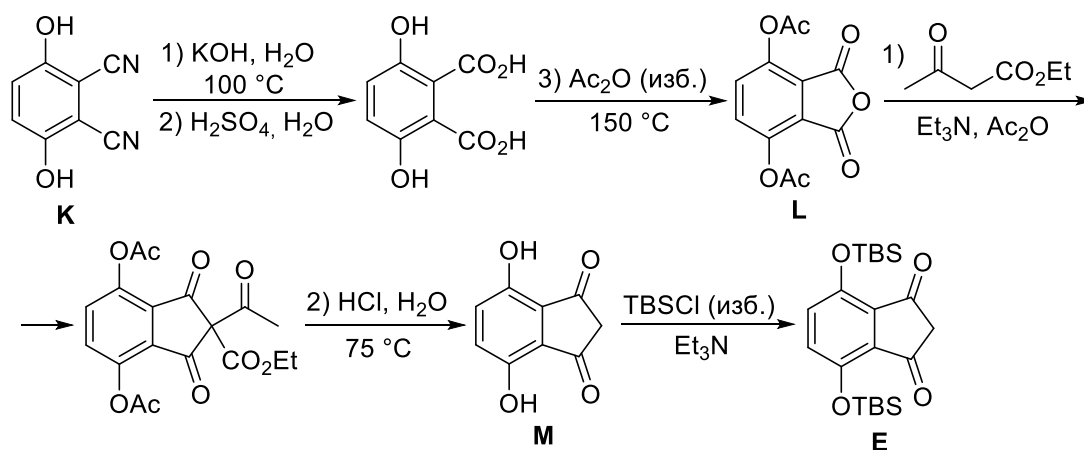
Решение задачи ОХ-4 (автор: Денисов В.С.)

1. На первой стадии синтеза происходит катализируемое третичным амином DABCO присоединение бензилового спирта к активированной сложноэфирной группой тройной связи с образованием енолового эфира **A**. Это превращение нельзя назвать очевидным, однако его можно разгадать исходя из положения бензилокси-группы в приведённом в условии промежуточном соединении. Сложный эфир **A** затем восстанавливается до спирта **B** при действии диизобутилалюминий гидроксида. Восстановление с помощью DIBAL-H до спиртов (а не до альдегидов) как раз характерно для α,β -ненасыщенных сложных эфиров. На образование спирта также указывает следующая стадия, на которой проводится постановка силильной защиты на спиртовую группу с образованием **C**. Полученное соединение **C** вступает в реакцию Дильса-Альдера с 3-карбометокси-2-пироном с образованием бициклического лактона. Факт протекания на этой стадии реакции Дильса-Альдера, а также её регио- и стереоселективность следуют из структуры заданного в условии промежуточного соединения. Дальнейшее снятие силильной защиты фторидом тетрабутиламмония приводит к спирту **D**.



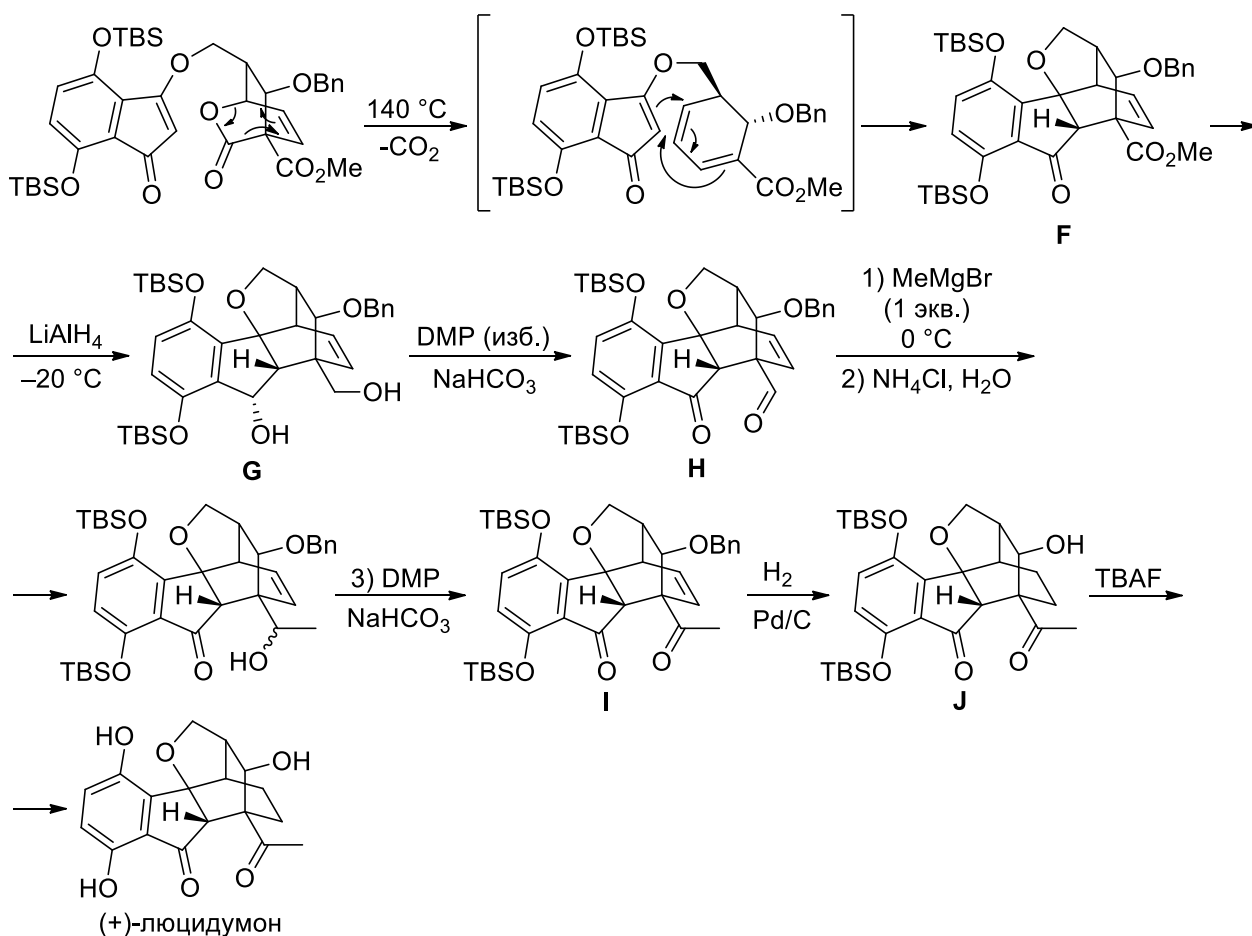
Далее происходит образование связи С–О путём соединения **D** и **E** посредством реакции Мицунобу. Структуру **E** можно определить из данной в условии структуры продукта этой реакции (с учётом кето-енольной таутомерии фрагмента 1,3-индандиона). Несложно заметить, что предыдущая стадия является постановкой *tert*-бутилдиметилсилильной защиты. Таким образом, нетрудно определить строение **M**. Стадия **L** \rightarrow **M** является нетривиальной. Можно воспользоваться данными ЯМР ^1H для **L**. Сигнал при 7.55 м.д. соответствует ароматическим протонам. С учётом использования на стадии получения **L**

уксусного ангидрида, синглет при 2.42 м.д. можно отнести к двум ацетильным группам. Отсутствие сигналов, характерных для протонов фенольных групп говорит о том, что именно эти группы были проацелированы при получении **L**. Также в спектре ЯМР ^1H соединения **L** можно заметить отсутствие сигнала метиленовой компоненты между двумя карбонильными группами, которая присутствует в **M**. В таком случае, обращая внимание на условия реакции **K** \rightarrow **L**, наиболее вероятно, что соединение **L** — замещённый фталевый ангидрид. Он вступает в реакцию конденсации с ацетоуксусным эфиром в присутствии триэтиламина и уксусного ангидрида. Последующий кислотный гидролиз продукта конденсации сопровождается декарбоксилированием и деацелированием, давая замещённый 1,3-индандион **M**. А на первой стадии перед замыканием ангидрида и ацилированием происходит гидролиз нитрильных групп до карбоксильных. Таким образом, можно окончательно идентифицировать структуры **K** и **L**.



Сопоставляя структуры приведённого в условии промежуточного соединения и (+)-люцидумона, несложно заметить потерю фрагмента CO_2 из бициклической системы промежуточного соединения и образование новой бициклической системы с участием связи $\text{C}=\text{C}$ в пятичленном цикле. Просмотрев условия реакций, можно установить, что эти два процесса происходят на стадии нагревания промежуточного соединения при $140\text{ }^\circ\text{C}$ (кипячения в хлорбензоле). Сначала происходит ретро-реакция Дильса-Альдера с декарбоксилированием, а затем — замыкание нового цикла по реакции Дильса-Альдера с образованием соединения **F**. При обработке вещества **F** алюмогидридом лития происходит восстановление

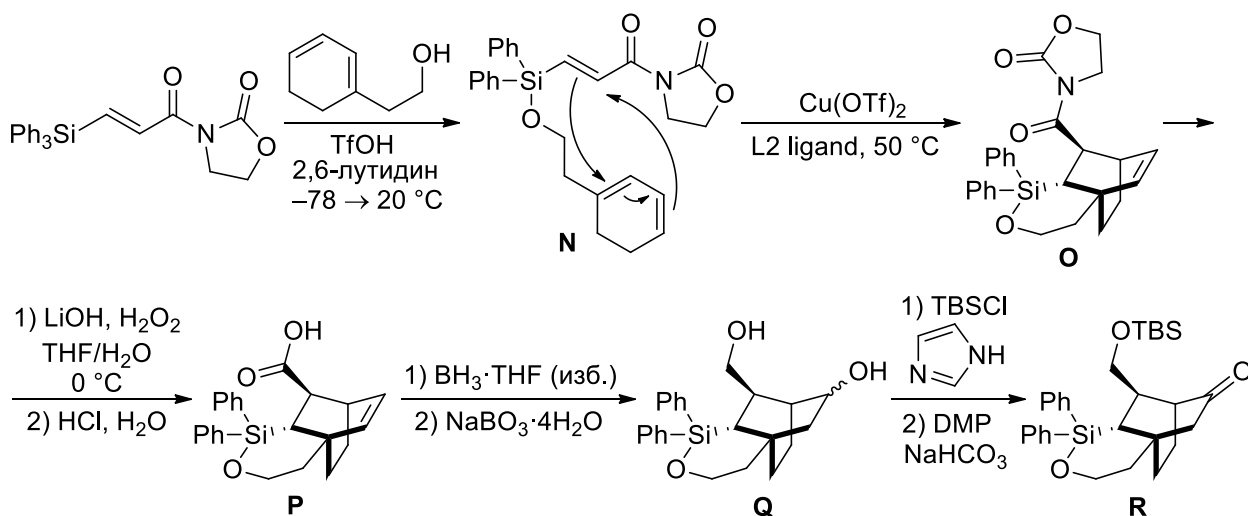
сложноэфирной и карбонильной групп до спиртовых. Полученный диол **G** окисляется при помощи периодинана Десса-Мартина до дикарбонильного соединения **H**, которое превращается в дикетон **I** через образование вторичного спирта в результате обработки реактивом Гриньяра с последующим окислением всё тем же периодинаном Десса-Мартина. Две финальные стадии представляют собой гидрирование связи C=C с одновременным снятием бензильной защиты, а затем удаление силильных защит в соединении **J** при помощи фторида тетрабутиламмония с образованием целевого продукта (+)-люцидумона.



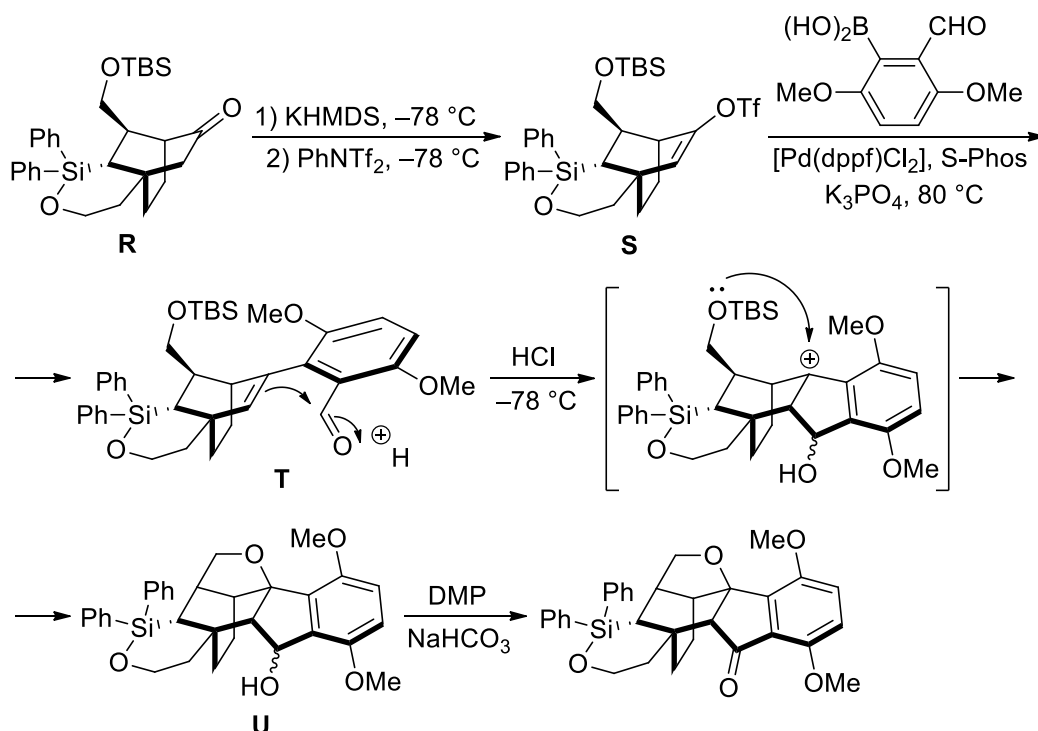
2. Первая стадия синтеза весьма нетривиальна, поэтому обратимся к данным спектроскопии ЯМР ¹H. Для начала можно заметить, что общее количество протонов в продукте **N** равно 27, в то время как в реагентах суммарно содержится 33 протона. Отсюда можно предположить, что произошло формальное замещение одной из фенильных групп при атоме кремния на спиртовой остаток. Это можно подтвердить и более детальным анализом данных ЯМР. В алифатической области спектра мы видим сигналы при 2.38, 2.16–2.08 и 2.08–1.99 м.д. (суммарно 6H),

которые соответствуют трём метиленовым группам в спиртовом остатке, находящимся в α -положениях к $C=C$ связям. Сигнал при 3.88 м.д. соответствует группе CH_2O спиртового остатка, сигналы при 4.42 и 4.08 м.д. (исходя из совпадения константы спин-спинового взаимодействия для них) – оксазолидиноновому фрагменту. Сигналы при 5.90–5.81 и 5.66 м.д. (суммарно 3H) относятся к протонам при связях $C=C$ в спиртовом остатке. Исходя из большого значения константы спин-спинового взаимодействия, сигнал при 7.82 м.д. соответствует одному из протонов при связи $C=C$, сопряжённой с амидной группой (а конкретно, протону в β -положении относительно неё). Оставшиеся сигналы общей интенсивностью 11H включают в себя второй протон при этой $C=C$ связи и 10 протонов фенильных групп. На следующей стадии соединение **N** вступает во внутримолекулярную стереоселективную реакцию Дильса-Альдера с образованием **O**. О протекании именно такого превращения можно догадаться исходя из реакционных условий, очень похожих на таковые для первой стадии превращения **C** \rightarrow **D**, а также сопоставив структуры **N** и открытого в условии промежуточного соединения (что также помогает подтвердить ожидаемую из стерических соображений региоселективность реакции). В результате дальнейшего гидролиза амида с использованием гидроксида лития и пероксида водорода образуется карбоновая кислота **P**. Затем при действии $BH_3 \cdot THF$ на соединение **P** происходит восстановление карбоксильной группы до спиртовой, а также присоединение борана по связи $C=C$; после обработки перборатом натрия (вариант реакции Брауна) образуется диол **Q**. На протекание обоих этих превращений (а не какого-то одного из них) указывают условия следующей стадии: постановка TBS-защиты на более стерически доступную первичную гидроксильную группу и затем окисление вторичной гидроксильной группы в карбонильную с помощью периодинана Десса-Мартина. Региоселективность гидроборирования определяется исходя из структуры приведённого в условии промежуточного соединения. *Для интересующихся: по результатам экспериментальных данных региоселективность гидроборирования здесь контролируется именно карбоксильной группой. Так, если вначале восстановить*

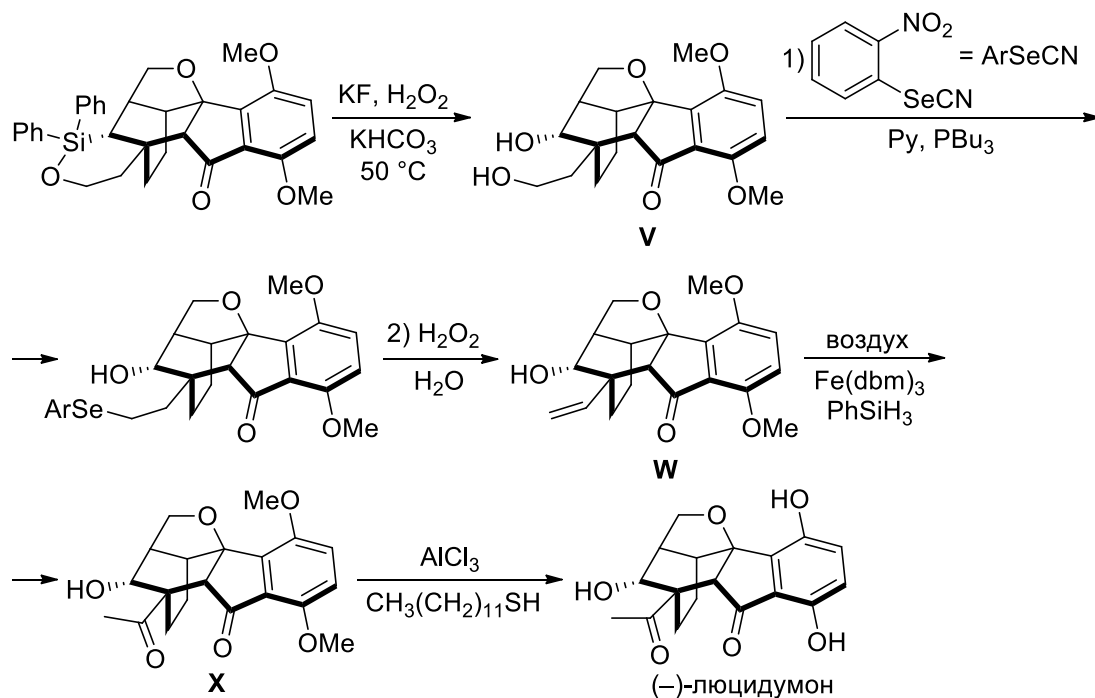
O с помощью LiBH_4 до спирта, а затем провести гидроборирование, то получается смесь региоизомерных диолов в соотношении 1 : 1.



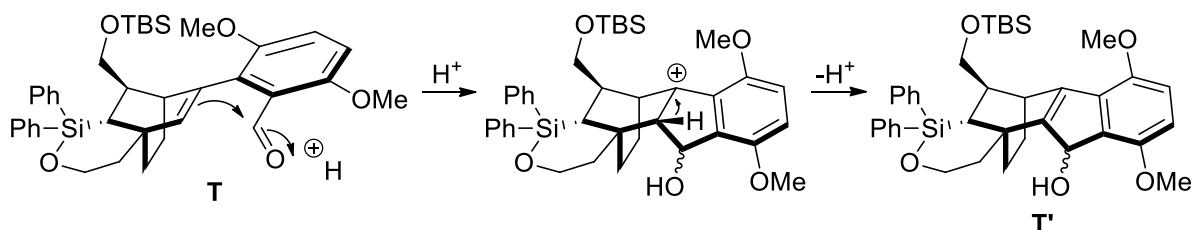
Обработка **R** сильным основанием KHMDS с последующим добавлением PhNTf_2 приводит к образованию винилтрифлата **S**, из которого в результате реакции кросс-сочетания по Сузуки получается соединение **T**. При действии HCl на **T** происходит внутримолекулярная циклизация Принса; образующийся промежуточный карбокатион далее циклизуется в простой эфир, что сопровождается снятием *tert*-бутилдиметилсилильной защиты. На следующей стадии гидроксильная группа в **U** окисляется периодианом Десса-Мартина с образованием приведённого в условии продукта.



Последние 4 стадии синтеза достаточно неочевидны, однако их расшифровке сильно помогает знание структур промежуточного продукта и конечного соединения. Судя по использованию на первой стадии KF, можно предположить удаление кремнийсодержащей группы. А именно, KF и H₂O₂ приводят к окислительному разрыву связи C–Si с образованием диола V (реакция Флеминга-Тамао). На следующей стадии на V действуют вначале соединением вида ArSeCN, а затем перекисью водорода. Известно, что селениды при окислении H₂O₂ или пероксокарбоновыми кислотами дают нестабильные селеноксиды, которые легко распадаются с отщеплением RSeOH и образованием C=C связи. Отсюда можно предположить, что при действии ArSeCN с добавлением пиридина и трибутилфосфина первичная гидроксильная группа V формально замещается на фрагмент ArSe. Вероятный механизм этого превращения в основных чертах напоминает реакцию Мицунобу: сначала трибутилфосфин нуклеофильно замещает цианид при атоме селена, затем алкоколят-ион замещает группу ArSe при атоме фосфора, и, наконец, арилселенид замещает трибутилфосфиноксид при атоме углерода. Последующее окисление H₂O₂, как уже было сказано выше, даёт селеноксид, распадающийся с образованием связи C=C. *Последовательность этих двух превращений называется элиминированием по Грико.* На оставшихся двух стадиях необходимо превратить винильную группу в метилкетон и расщепить метиловые эфиры гидрохинонового фрагмента. Первое превращение обычно осуществляют по реакции Вакера-Цудзи (окисление кислородом в присутствии PdCl₂ и CuCl). Логично предположить, что аналогичное превращение проводится на стадии W → X, так как здесь W находится в контакте с воздухом в присутствии комплекса железа, который может служить катализатором окисления (а PhSiH₃, видимо, выступает донором водорода для терминального атома углерода). *Любопытно, что такой вариант проведения окисления по Вакеру был открыт совсем недавно – в 2021 году (F. Puls, P. Linke, O. Kataeva, H.-J. Knölker, Angew. Chem., Int. Ed., 2021, 60, 14083–14090).* Наконец, на последней стадии целевой (–)-люцидумон получается посредством катализируемого кислотой Льюиса двойного O-деметилования.



3. Данные ИК-спектроскопии указывают на наличие в **T'** связи O–H. Отсюда логично предположить, что механизм его образования также начинается с протонирования альдегидной группы и электрофильной атаки получившегося катиона по связи C=C. Образовавшийся в результате циклизации катион далее может отщепить протон, что даст связь C=C между теми же самыми атомами, что и в соединении **T**.



Литература:

- 1) Y.-M. Yan, H.-X. Zhang, H. Liu, Y. Wang, J.-B. Wu, Y.-P. Li, Y.-X Cheng, *Org. Lett.*, **2019**, 21, 8523–8527.
- 2) G. Huang, C. Kouklovsky, A. de la Torre, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 17803–17807.
- 3) X.-Z. Liao, R. Wang, X. Wang, G. Li, *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 2647.

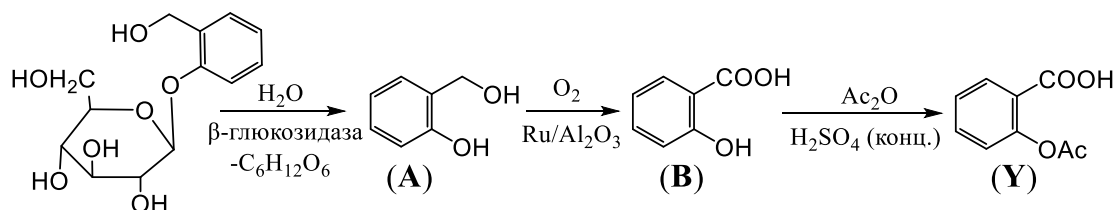
Система оценивания:

1.	Структурные формулы A–M – по 1 баллу	13 баллов
2.	Структурные формулы N–X – по 1 баллу	11 баллов
3.	Структурная формула T' – 1 балл	1 балл
ИТОГО:		25 баллов

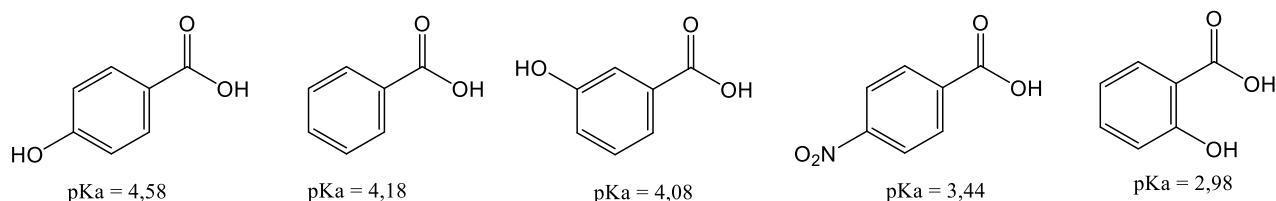
*При неверной или отсутствующей стереохимии – однократный штраф 0.25 балла за каждое вещество с ошибкой в конфигурации возникших на стадии его образования хиральных центров, либо за неправильный перенос конфигурации хиральных центров из предшественника. Стереохимия хирального центра, возникшего при получении **G**, не оценивается.*

Решение задачи ХиЖ-1 (автор: Ожималов И.Д.)

1. На первой стадии происходит ферментативный гидролиз представленного в условии гликозида с образованием 2-гидроксibenзильного спирта (А). В дальнейшем полученный спирт в процессе окисления превращается в салициловую кислоту (В), которая на последнем этапе ацилируется с образованием широко известного противовоспалительного и антитромбоцитарного препарата – ацетилсалициловой кислоты (У)



2. Сравнение кислотных свойств представленных органических веществ происходит на основе влияния заместителей в ароматическом кольце. Рассмотрим каждую кислоту в отдельности:



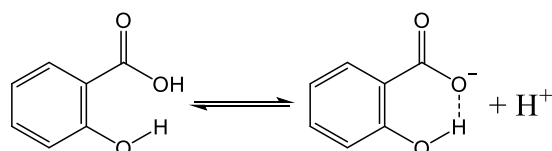
Пара-нитробензойная кислота - при расположении мезомерного акцептора (нитро-группы) в орто/пара-положениях происходит перераспределение электронной плотности с «обеднением» ароматического кольца и карбоксильной группы, вследствие чего кислотность увеличивается.

Пара-гидроксибензойная кислота – если в ароматической системе присутствует мезомерный донор (гидрокси-группа) в орто/пара-положениях электронная плотность перераспределяется в сторону карбоксильной группы, что затрудняет диссоциацию протона, поэтому такие кислоты должны обладать меньшей кислотностью, чем бензойная.

Мета-гидроксибензойная кислота – в этом соединении мезомерное влияние ОН-группы на карбоксильную группу не проявляется, поэтому для оценки кислотности стоит рассмотреть индуктивный эффект. Отрицательный

индуктивный эффект обедняет электронной плотностью COOH-группу, что приводит к увеличению ее кислотности. Однако, этот эффект менее выражен, чем мезомерный для пара-нитробензойной кислоты.

Орто-гидроксibenзойная кислота (салициловая кислота) – несмотря на то, что мезомерный донор в орто-положении должен оказывать негативное влияние на кислотность соединения, в случае ортокислот есть дополнительное влияние заместителя, за счет его близкого расположения к карбоксильной группе. В случае салициловой кислоты **В** соседняя гидроксильная группа может выступать донором протона для водородной связи в образующемся после диссоциации карбоксилат-анионе, что увеличивает его стабильность, а значит и повышает кислотность соединения.



3. В ходе гидролиза ацетилсалициловой кислоты образуется смесь салициловой кислоты (**В**) и уксусной кислоты (**С**). При растворении одной таблетки ацетилсалициловой кислоты в раствор попадает $100 \text{ мг} / 180 \text{ г/моль} = 0.556 \text{ ммоль}$ вещества. Принимая, что гидролиз **У** происходит полностью можно сказать, что в раствор попадает $0,556 \text{ ммоль}$ салициловой и уксусной кислот.

а) В случае пренебрежения диссоциацией уксусной кислоты количество продиссоциировавшей салициловой кислоты рассчитывается следующим образом:

$$K_{a2} = \frac{[S^-][H^+]}{[SH]}; \quad K_{a2} = \frac{x/0.3 \cdot (x/0.3 + 0.001)}{(0.000556 - x)/0.3}; \quad x = 2.115 \cdot 10^{-4}$$

pH после диссоциации составит 2.768, а изменение pH **0.232**.

б) Если все же учесть диссоциацию уксусной кислоты, то необходимо воспользоваться более сложными вычислениями. Запишем константы диссоциации каждой из кислот и уравнение электронейтральности:

$$K_{a1} = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}; \quad [A^-] = \frac{K_{a1}C_0}{K_{a1} + [H^+]}$$

$$K_{a2} = \frac{[S^-][H^+]}{[SH]}; \quad [S^-] = \frac{K_{a2}C_0}{K_{a2} + [H^+]}$$

$$[H^+] = [A^-] + [S^-] + [Cl^-] = \frac{K_{a1}C_0}{K_{a1} + [H^+]} + \frac{K_{a2}C_0}{K_{a2} + [H^+]} + [Cl^-]$$

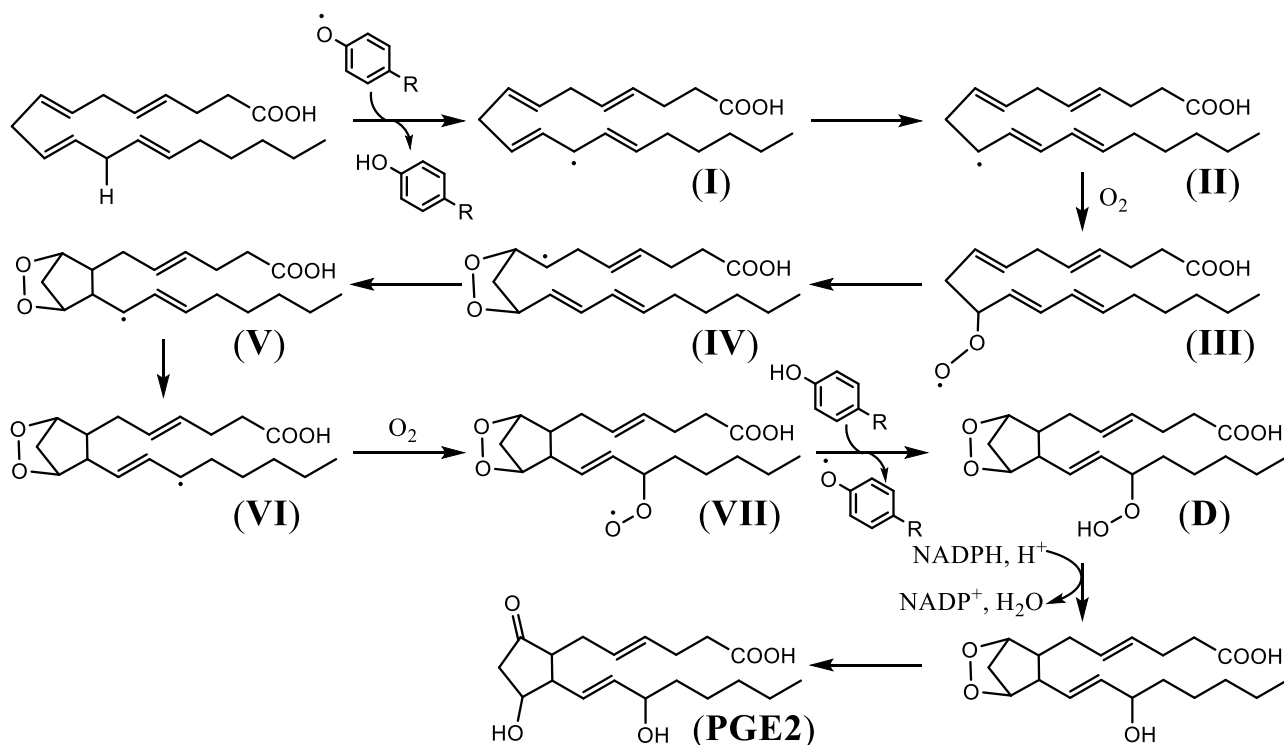
$$[H^+] = 1,720 \cdot 10^{-3} \quad pH = 2,764$$

Изменение pH составит **0.236**.

4. Процесс биосинтеза эйкозаноидов из группы простагландинов начинается с окисления арахидоновой кислоты ферментом циклооксигеназой (COX-1/2) до простагландина H₂. Механизм этой реакции достаточно сложен, поэтому в условии задачи предлагается рассмотреть циклооксигеназную реакцию постадийно.

На первой стадии происходит окисление ω-8 положения с помощью тирозильного радикала активного центра COX-1/2 с образованием аллильного радикала **I**, о чем можно догадаться из подсказки в вопросе задачи. Дальнейшее превращение подразумевает изомеризацию радикала или атаку по двойной связи с образованием циклической структуры. Второй случай исключается при внимательном рассмотрении промежуточного вещества, в котором атом углерода ω-8 положения не участвует в образовании циклов. Изомеризация радикала может протекать в двух направлениях – образование ω-6 или ω-10 радикалов. Для выбора верного ответа посмотрим на последние стадии цепочки. Стадии **VI**→**VII**, **VII**→**D** и восстановление **C** с помощью NADPH соответствуют присоединению кислорода с образованием перокси-радикала, отрыву атома водорода от остатка тирозина с образованием пероксида и восстановлению пероксида до спирта, соответственно. Учитывая, что гидроксильная группа в промежуточном веществе находится в ω-6 положении, можно предположить, что интермедиат **II** является ω-10 аллильным радикалом. На следующей стадии происходит присоединение молекулы кислорода с образованием пероксо-радикала **III**, который в дальнейшем атакует ω-12 двойную связь и образует пероксидный цикл **IV**, в котором ω-13 атом углерода становится радикалом. Далее происходит еще одна циклизация при атаке радикала по ω-8 двойной связи. Обо всех этих превращениях несложно догадаться, исходя из конечной структуры. Аллильный радикал **V** изомеризуется в ω-6 радикал **VI**, который способен присоединить еще

один эквивалент кислорода с образованием ω -6 пероксо-радикала **VII**. Следующая стадия приводит к остановке радикального окисления, когда пероксо-радикал отрывает протон от бокового заместителя тирозина. Далее пероксо-группа восстанавливается до гидроксильной с помощью восстановительного эквивалента NADPH. Структура вещества **D** предсказывается из указания на то, что простагландин E2 – 8-оксокислота. Это намекает на раскрытие пероксо-цикла с формированием кето-группы в 8 положении и гидроксильной группы в 10 положении.



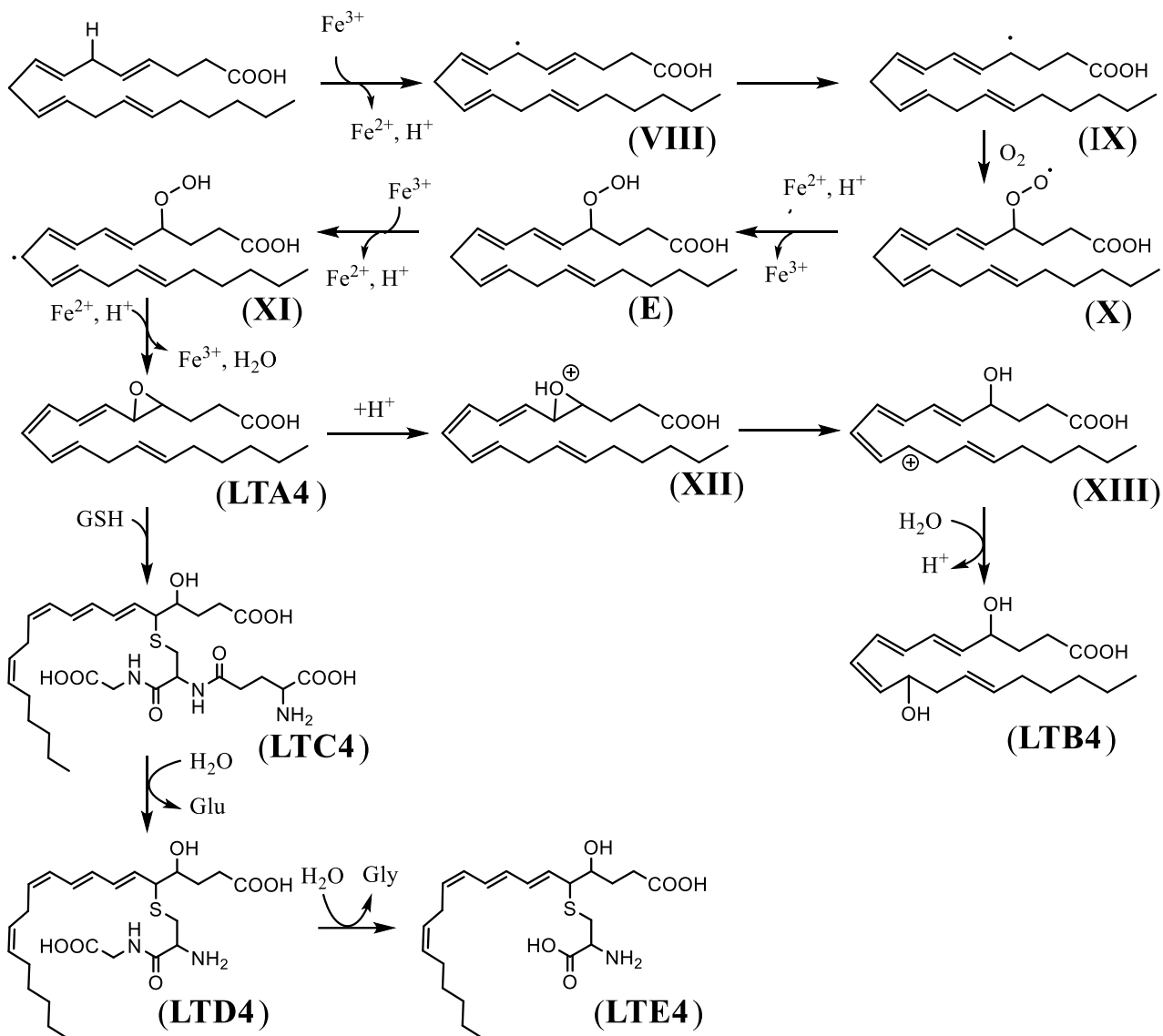
5. Биосинтез лейкотриенов начинается аналогично со стадии генерации радикальной частицы, только в отличие от предыдущего случая, происходит это под действием ионов железа. Положение, в котором образуется радикал определяется, исходя из анализа конечных соединений. Оба лейкотриена (LTB₄ и LTE₄) содержат гидроксильный заместитель в γ -положении, который, вероятно, образовался на общих начальных стадиях. Предполагаемым источником атома кислорода в этом заместителе выступает молекула кислорода, которая присоединяется на стадии IX→X. Соответственно, единственным логичным вариантом будет образование аллильного радикала **VIII** по 6 атому углерода. В дальнейшем он претерпевает изомеризацию в радикал **IX** и присоединяет

молекулу кислорода с образованием пероксильного радикала **X**. На этом первый этап синтеза заканчивается, и пероксильный радикал забирает электрон у атома железа, образуя вещество **E**.

Направление дальнейших реакций определяется исходя из того, что **LTA4** должен быть 4-5 эпоксидом, а в структуре конечных лейкотриенов наблюдается образование сопряженной системы из 3 последовательных двойных связей. Вероятно, что эпоксидный цикл замыкается с участием пероксильного заместителя **E**, однако этот процесс должен быть радикальным и сопряженным с перестройкой двойных связей. Единственным вариантом, как это сделать будет образование радикала по 9 атому углерода (соединение **XI**), перегруппировка этого радикала с образованием **C5** радикала и атакой пероксильного заместителя с образованием эпоксида **LTA4**.

В случае образования **LTB4** происходит протонирование эпоксида (соединение **XII**) и его раскрытие, причем для последующего образования второй гидроксильной группы карбокатион перегруппировывается в **XIII**. Далее вода нуклеофильно атакует карбокатион с образованием **LTB4**.

В случае образования **LTE4** эпоксид раскрывается в результате нуклеофильного присоединения глутатиона (γ -глутамилцистеинилглицина). Конкретная нуклеофильная группа, производящая атаку, определяется ретроспективно (в конечном продукте присутствует связи C-S). Так образуется **LTC4**. В дальнейшем постепенный гидролиз пептидной части приводит к образованию **LTD4** и **LTE4**.



6. а) Вывод уравнения скорости ингибирования базируется на записи основных уравнений кинетической схемы и уравнения материального баланса по ферменту:

$$r_i = k_i[E][I]; \quad K_s = \frac{[E][S]}{[ES]}; \quad E_0 = [E] + [ES] + [EI]$$

Подставим концентрацию [ES] из выражения для константы диссоциации в уравнение материального баланса и выразим [E]:

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_s}; \quad E_0 = [E] + \frac{[E][S]}{K_s} + [EI] \Rightarrow [E] = \frac{(E_0 - [EI])K_s}{K_s + [S]}$$

Подставим в уравнение скорости ингибирования и выделим эффективную константу:

$$r_i = k_i[E][I] = \frac{(E_0 - [EI])K_s k_i [I]}{K_s + [S]} = (E_0 - [EI])k_{eff} \quad \text{где} \quad k_{eff} = \frac{K_s k_i [I]}{K_s + [S]}$$

б) Для определения времени полуингибирования воспользуемся интегральной формой уравнения скорости и вычислим значение t при котором достигается $[EI]/E_0 = 0,5$.

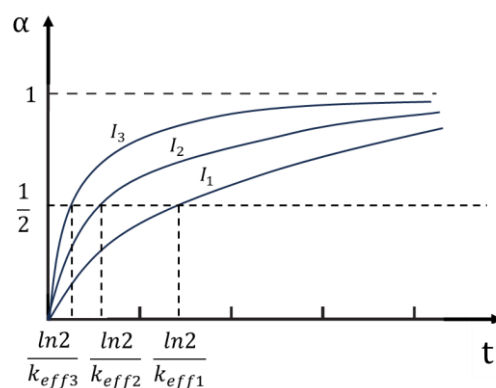
$$\frac{[EI]}{E_0} = (1 - e^{-t \cdot k_{eff}}) = \frac{1}{2} \Rightarrow e^{-t \cdot k_{eff}} = \frac{1}{2} \Rightarrow t \cdot k_{eff} = \ln(2) \Rightarrow$$

$$t = \frac{\ln(2)}{k_{eff}}$$

в) График зависимости доли связанного с ингибитором фермента описывается уравнением

$$\frac{[EI]}{E_0} = (1 - e^{-t \cdot k_{eff}})$$

Поскольку время полуингибирования обратно пропорционально зависит от эффективной константы, а значит и от концентрации ингибитора, график скорости ингибирования будет более резко возрастать при более высоких концентрациях ингибитора.



г) Запишем выражение для скорости образования P подставим в выражение материального баланса все известные формы фермента, выраженные через концентрацию $[ES]$

$$r = k_{cat}[ES]; \quad E_0 = \frac{K_s[ES]}{[S]} + [ES] + E_0(1 - e^{-t \cdot k_{eff}})$$

Выразим из уравнения материального баланса концентрацию $[ES]$ и подставим в уравнение скорости реакции.

$$[ES] = \frac{E_0 e^{-t \cdot k_{eff}} [S]}{[S] + K_s} \Rightarrow r = \frac{k_{cat} E_0 e^{-t \cdot k_{eff}} [S]}{[S] + K_s}$$

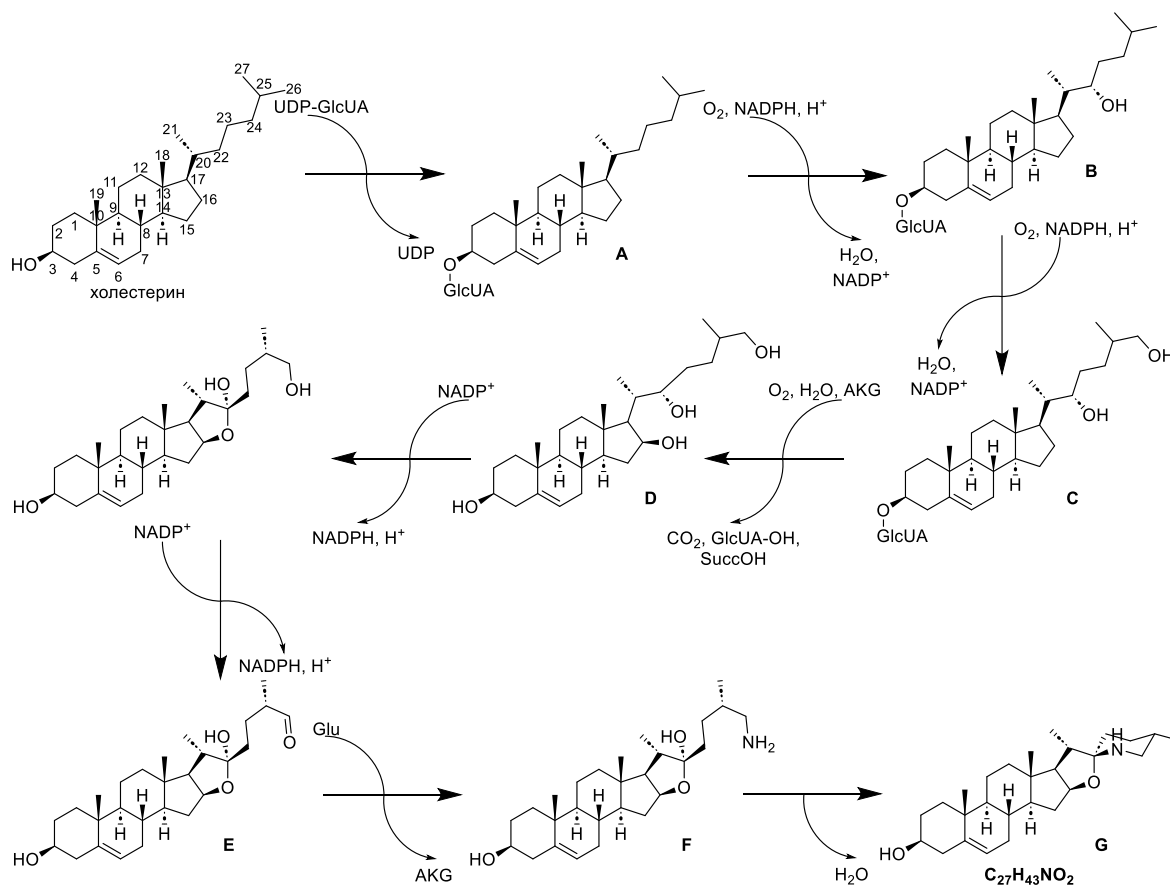
Система оценивания:

- | | |
|---|--------------------|
| 1. Структурные формулы веществ A-B, Y – по 0,5 балла | 1.5 балла |
| 2. Верное расположение кислот в порядке увеличения кислотности – 1 балл
Верное объяснение кислотности салициловой кислоты – 1 балл | 2 балла |
| 3. Определение вещества C – 0,25 балла
Верный расчет pH в двух случаях – по 1 баллу | 2.25 балла |
| 4. Структурные формулы радикалов I-VII и веществ D и PGE2 – по 0,75 балла | 6.75 баллов |
| 5. Структурные формулы радикалов VIII-XI , катионов XII и XIII , веществ E, LTA4, LTC4, LTD4 – по 0,75 баллов | 7.5 баллов |
| 6. Верный ответ на каждый пункт вопроса – по 1,25 балла | 5 баллов |
| ИТОГО: 25 баллов | |

Решение задачи ХиЖ-2 (авторы: Пегушин Д.А., Денисов В.С.)

1. Синтез α -соланина начинается с присоединения глюконовой кислоты к спиртовой группе холестерина, в результате чего образуется ацеталь **A**. На следующем этапе происходит гидроксирование **A** с образованием соединения **B**. Согласно условию, гидроксильная группа вводится по вторичному атому углерода, не принадлежащему полициклической системе, что оставляет три возможных положения для реакции: 22, 23 или 24 атомы углерода в боковой цепи. Корректный вариант – гидроксирование по 22 атому углерода – определяется на основании структуры открытого в условии промежуточного соединения (между веществами **D** и **E**). Последующие две стадии также представляют собой реакции гидроксирования. По условию при образовании **D** гидроксирование происходит по вторичному атому углерода, одновременно с отщеплением глюконовой кислоты. Тогда первичная гидроксильная группа вводится на стадии образования соединения **C**. Дальнейшее действие NAD^+ на **D** приводит к замыканию фуранового цикла в результате нуклеофильной атаки гидроксильной группы. Окислением первичного спирта образовавшегося соединения получается альдегид **E**, который в результате реакции переаминирования превращается в вещество **F**. Учитывая условие о наличии шести циклов в структуре соединения **G**, стадия его получения представляет собой конденсацию

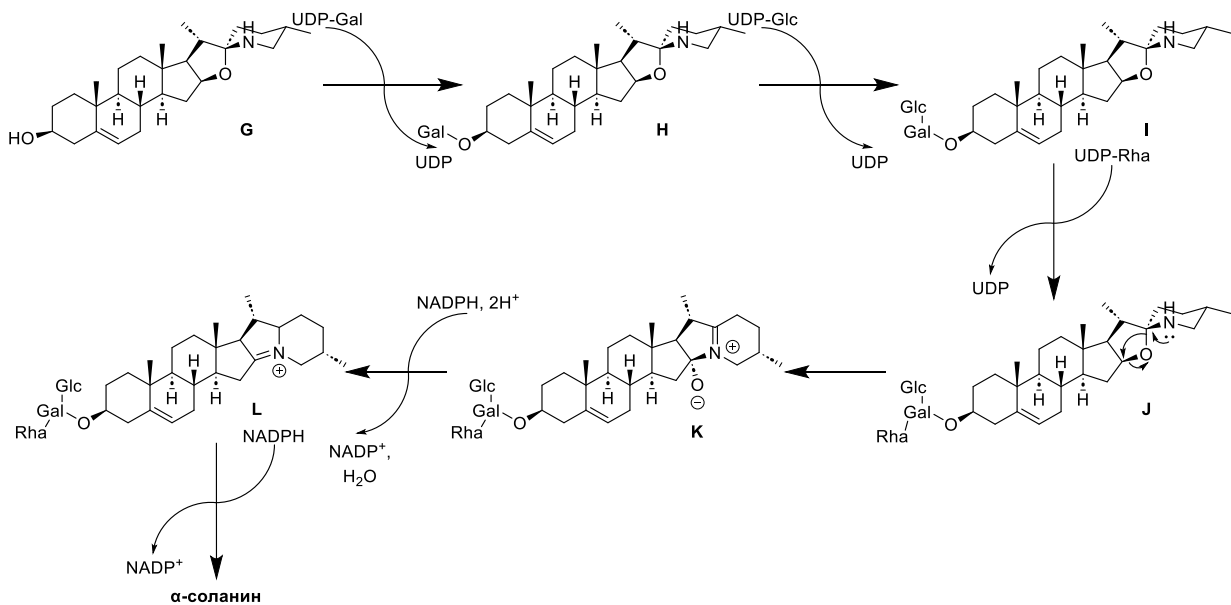
с образованием пиперидинового фрагмента. Вторичный гидроксил в стероидном ядре остаётся нетронутым для дальнейших превращений, на что прямо указано в условии задачи.



Следующим этапом модификации является последовательное гликозилирование стероидного ядра моносахаридами (галактозой, глюкозой и рамнозой) с образованием соединений **Н**, **И** и **Ж** соответственно. Данный процесс катализируется специфическими гликозилтрансферазами и завершается формированием характерного для α -соланина трисахаридного фрагмента.

Последующее преобразование под действием диоксигеназы приводит к образованию интермедиата **К**, который, согласно условию задачи, существует в цвиттер-ионной форме с иминиевой группой в качестве катионного компонента. Отсутствие фуранового цикла в конечном α -соланине, позволяет предположить, что перегруппировка происходит с участием атома кислорода, на котором в **К** сконцентрирован отрицательный заряд цвиттер-иона. Наличие иминиевого катиона указывает на образование двойной связи при атоме азота в процессе

трансформации. Вероятный механизм превращения показан на схеме. Таким образом, итоговый шестициклический скелет образуется именно на этой стадии синтеза. Механизм образования соединения **L** включает реакцию дегидратации, в ходе которой атом кислорода элиминируется в виде молекулы воды с сопутствующей миграцией двойной связи. Финальное превращение в целевой продукт осуществляется посредством восстановления двойной связи.



2. Преобразуем уравнение, данное в условии, к необходимому виду:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\sum P_i [C_{out}]}{\sum P_i [C_{in}]} \right) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{P_{K^+} \cdot [K_{out}^+] + P_{Na^+} \cdot [Na_{out}^+]}{P_{K^+} \cdot [K_{in}^+] + P_{Na^+} \cdot [Na_{in}^+]} \right) =$$

$$= \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\frac{P_{K^+}}{P_{Na^+}} \cdot [K_{out}^+] + [Na_{out}^+]}{\frac{P_{K^+}}{P_{Na^+}} \cdot [K_{in}^+] + [Na_{in}^+]}} \right).$$

Тогда, подставив численные значения получим:

$$E = \frac{8.314 \cdot 310}{96485} \ln \left(\frac{25 \cdot 4 + 145}{25 \cdot 139 + 12} \right) = -0.071 \text{ В.}$$

Замечание: В классическом виде уравнение Гольдмана-Ходжкина-Катца включает в себя концентрации хлорид-ионов. Однако, как мы видим, полученное значение потенциала покоя вполне соотносится с теоретическими данными (примерно -70 мВ).

3. Подход к решению этого пункта заключается в нахождении экстремума приведённой в условии функции. Для вычисления производной воспользуемся формулой производной произведения двух функций, которая приведена в справочных данных:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(A \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right)^3 e^{-\frac{t}{\tau_h}} \right) &= A \cdot \frac{d}{dt} \left(\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right)^3 e^{-\frac{t}{\tau_h}} \right) = \\ &= A \cdot \left(e^{-\frac{t}{\tau_h}} \cdot \frac{d}{dt} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right)^3 + \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right)^3 \cdot \frac{d}{dt} \left(e^{-\frac{t}{\tau_h}} \right) \right). \end{aligned}$$

Возьмём производную сложной функции:

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right)^3 &= \frac{d}{dt} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right)^3 \cdot \frac{d}{dt} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right) = \\ &= 3 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right)^2 \cdot \frac{d}{dt} \left(-e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right) = \\ &= 3 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right)^2 \cdot \left(-e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right) \cdot \frac{d}{dt} \left(-\frac{t}{\tau_m} \right) = \frac{3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_m}}}{\tau_m} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right)^2. \end{aligned}$$

Продолжим вычисление производной результирующей функции, подставив полученное выражение:

$$\begin{aligned} A \cdot \left(\frac{3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_m}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_h}}}{\tau_m} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right)^2 + \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right)^3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_h}} \cdot \frac{d}{dt} \left(-\frac{t}{\tau_h} \right) \right) &= \\ &= A \cdot \left(\frac{3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_m}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_h}}}{\tau_m} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right)^2 - \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right)^3 \cdot \frac{e^{-\frac{t}{\tau_h}}}{\tau_h} \right). \end{aligned}$$

Минимум функции достигается в точках, где $f'(x) = 0$:

$$\begin{aligned} A \cdot \left(\frac{3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_m}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_h}}}{\tau_m} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right)^2 - \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right)^3 \cdot \frac{e^{-\frac{t}{\tau_h}}}{\tau_h} \right) &= 0; \\ \frac{3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_m}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_h}}}{\tau_m} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right)^2 &= \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}} \right)^3 \cdot \frac{e^{-\frac{t}{\tau_h}}}{\tau_h}. \end{aligned}$$

Перед тем как сократить на выражение в скобке, нужно проверить, что оно не принимает нулевого значения. Показатель степени экспоненты – отрицательная величина, а потому экспонента при любом значении времени в наблюдаемом интервале < 1 . Тогда после сокращения группируем оставшиеся части и выражаем время:

$$e^{-\frac{t}{\tau_h}} \cdot \frac{3}{\tau_m} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_m}} = \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right) \cdot \frac{e^{-\frac{t}{\tau_h}}}{\tau_h}$$

$$\frac{3 \cdot \tau_h}{\tau_m} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_m}} = 1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}$$

$$1 + \frac{3 \cdot \tau_h}{\tau_m} = e^{\frac{t}{\tau_m}}$$

$$t = \tau_m \cdot \ln\left(1 + \frac{3 \cdot \tau_h}{\tau_m}\right).$$

Используя приведённые в условии значения получим время, при котором наблюдается минимум тока натрия:

$$t = 2 \cdot \ln\left(1 + \frac{3 \cdot 1.11}{2}\right) = 1.96 \text{ мс.}$$

Тогда значение функции ионного тока:

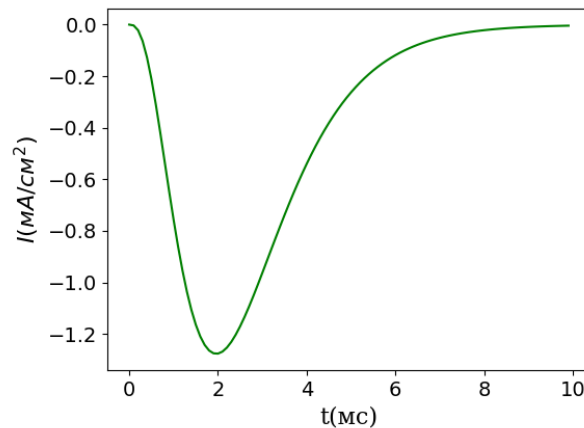
$$I_{Na}(1.96) = -30.57 \cdot \left(1 - e^{-\frac{1.96}{2}}\right)^3 \cdot e^{-\frac{1.96}{1.11}} = -1.27 \frac{\text{мА}}{\text{см}^2}.$$

Полученные данные вполне согласуются с результатами компьютерного моделирования. График зависимости тока натрия от времени приведен на рисунке:

Расчетная точка минимума: (1.96; -1.28).

Как видно из графика для потенциала действия, представленного в условии, возникновение потенциала действия – это процесс быстрой смены заряда на мембране с отрицательной величины на положительную. На основании данных расчёта минимума функции видно, что натриевые каналы в процессе возникновения потенциала действия открываются и пропускают натрий внутрь клетки (отрицательный ток – это ток ионов внутрь). Тогда становится понятна роль

натриевых каналов: они обеспечивают деполяризацию мембраны, ведь поток положительных ионов внутрь клетки приводит к изменению трансмембранного потенциала в положительную сторону.



Литература:

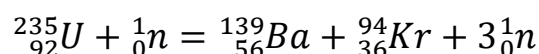
- 1) R. Akiyama, D. Terami, A. Noda, B. Watanabe, N. Umemoto, T. Muranaka, K. Saito, Y. Sugimoto, M. Mizutani, *New Phytol.*, **2025**, 245 (6), 2632–2644.
- 2) D. T. Campbell, B. Hille, *J. Gen. Physiol.*, **1976**, 67 (3), 309–323.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы A–L – по 1 баллу <i>Стереохимию указывать необязательно</i>	12 баллов
2.	Вывод уравнения в общем виде – 3 балла Расчёт потенциала покоя – 1 балл <i>Ответ без решения не оценивается</i>	4 балла
3.	Нахождение производной – 3 балла Выражение для времени – 3 балла Расчёт значения времени – 1 балл Расчёт значения функции – 1 балл Идея о роли натриевых каналов – 1 балл <i>Ответ без решения не оценивается</i>	9 баллов
ИТОГО:		25 баллов

Решение задачи ХиЖ-3 (авторы: Костромитин В.С, Бачева А.В.)

1. Уравнение реакции урана²³⁵ с нейтроном:



2. Поскольку радиоактивный распад — это реакция первого порядка, то число атомов меняется с течением времени в соответствии с уравнением:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

И период полупревращения (полураспада) равен $T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$

Расчет: $\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda t} = e^{-\frac{\ln(2)t}{T_{1/2}}} = e^{-\frac{\ln 2 \cdot 365,25}{8 \cdot 12}} = 0.0715$ или 7.15 %. Ответы,

где учитывалось, что в месяце 30 дней или 31 день (и тогда от исходного ^{131}I остается через месяц 7.4% или 6.8%, соответственно) тоже считаются верными.

3. Иод и цезий способны задерживаться и накапливаться в организме. Цезий заменяет калий (вследствие близости свойств ионов K^+ и Cs^+), а иод участвует в синтезе гормонов тироксина (Т4) и трийодтиронина (Т3) и накапливается в щитовидной железе. Последний факт обыгрывается в сериале «Чернобыль» (НВО, 2019), когда люди принимают иод в таблетках, чтобы потенциально вытеснить радиоактивный иод. Ксенон в организме никак не задерживается.

4. Доломит представляет собой смешанный карбонат кальция и магния, при нагревании разлагается и выделяет CO_2 , который ограничивает доступ кислорода и помогает тушению пожара.

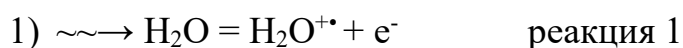


Другие возможные ответы, которые имеют смысл и заслуживают половины баллов этого пункта:

- Разложение доломита эндотермично, поэтому он поглощает тепло и охлаждает активную зону.
- Образующиеся CaO и MgO создают тугоплавкий слой ($T_{\text{пл}} \text{CaO}$ 2570–2580°C, $T_{\text{пл}} \text{MgO}$ 2825–2852°C), который изолирует активную зону.
- Уменьшение пыления: доломит — тяжёлый минеральный порошок, который уменьшает вынос радиоактивной пыли.

5. Очевидно, что $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$. При воздействии на молекулу воды ионизирующего излучения, происходит два процесса – возбуждение, в результате которой получается возбужденная молекула H_2O^* и ионизация, в результате чего получают катион-радикал $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ и электроны. Получающийся катион-радикал представляет собой сильную кислоту, поэтому при взаимодействии с находящимися рядом неионизированными молекулами воды происходит

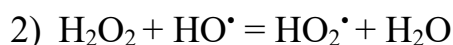
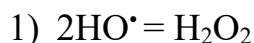
его диссоциация, и образуется гидроксил-радикал HO^\bullet (частица **Y**), в первую очередь ответственный за дальнейшие «разрушения».



6. Рассчитаем молекулярную массу частицы **Z**

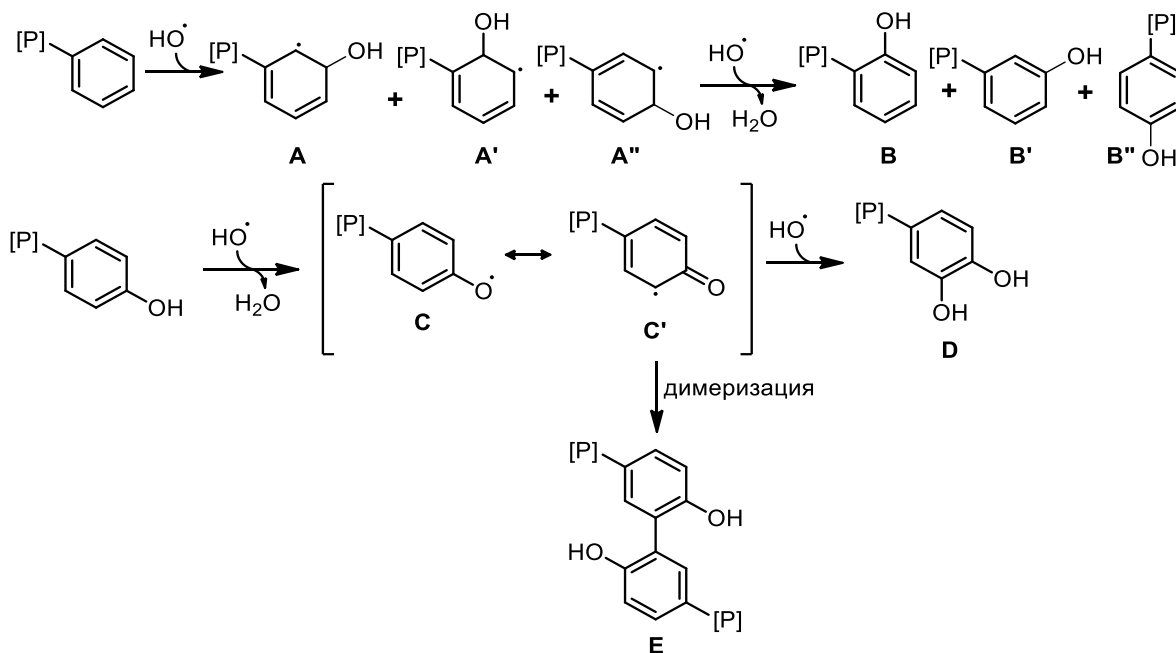
$\text{MW}(\mathbf{Z}) = 18 \times 1.83 = 33$, что соответствует гидропероксид-радикалу HO_2^\bullet .

Механизм образования частицы **Z**:



Сопряженное к частице **Z** основание будет иметь вид $\text{O}_2^{\bullet-}$ и называется супероксид радикал (также встречаются названия субоксид и надпероксид).

7. На первой стадии электрофильный гидроксильный радикал присоединяется к кольцу по орто-, мета- или пара-положению (продукты **A**, **A'** и **A''**), после чего другой гидроксил-радикал отрывает от полученного интермедиата атом водорода, что приводит к образованию смеси из 2-гидрокси (**B**), 3-гидрокси (**B'**) и 4-гидроксифенилаланина (**B''**, или тирозина). От остатка тирозина гидроксил-радикал отрывает атом водорода. Полученный радикал тирозина существует в виде нескольких резонансных структур, из которых для полного ответа достаточно привести две, **C** и **C'**. Два дальнейших продукта удобнее рисовать исходя из структуры **C'**, имеющей неспаренный электрон в α -положении к кето-группе. Продукт **D** образуется после перехода в фенольную форму продукта рекомбинации радикалов. Соединение **E** образуется при димеризации радикала **C'**.



8. Для расчета скорости необходимо сначала посчитать концентрации реагирующих веществ.

- 1) Расчет концентрации остатков тирозина. Сначала пересчитаем концентрацию гемоглобина: $[Hb] = 350/64550 = 0,0054 \text{ M}$.

Поскольку у гемоглобина 12 остатков тирозина на молекулу, то концентрация тирозина в 12 раз больше, то есть $[Tyr] = 0,0054 \text{ M} \cdot 12 = 0,065 \text{ M} = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

- 2) Далее необходимо посчитать концентрацию гидроксил-радикалов, а для этого нужно посчитать, сколько энергии E в эВ пришлось на 1 клетку:

$$E = 100 \cdot 10^{-15} / 1,6 \cdot 10^{-19} = 6,25 \cdot 10^5 \text{ эВ.}$$

Следовательно, на 1 эритроцит получается $6,25 \cdot 10^5 \cdot 5/100 = 31250$ частиц OH^\bullet /клетку.

Исходя из объема клетки и числа Авогадро $[OH^\bullet] = \frac{31250}{100 \cdot 10^{-15} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 5,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

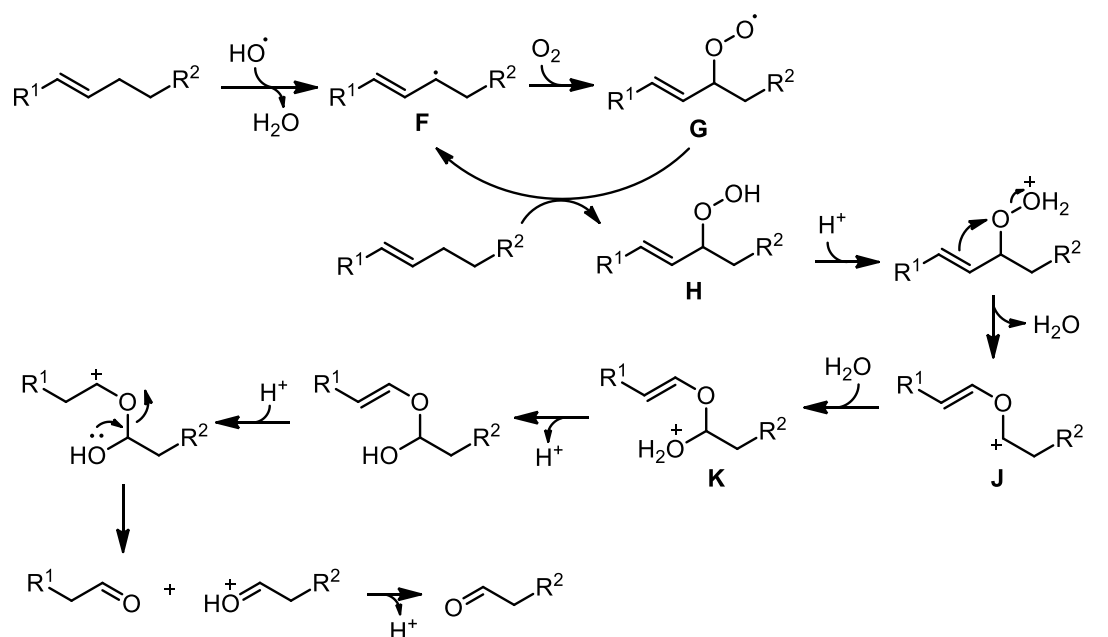
- 3) Формула для расчета скорости, с учетом того, что, константа скорости окисления тирозина по размерности соответствует бимолекулярной реакции:

$$v = k \cdot [Tyr] \cdot [OH^\bullet].$$

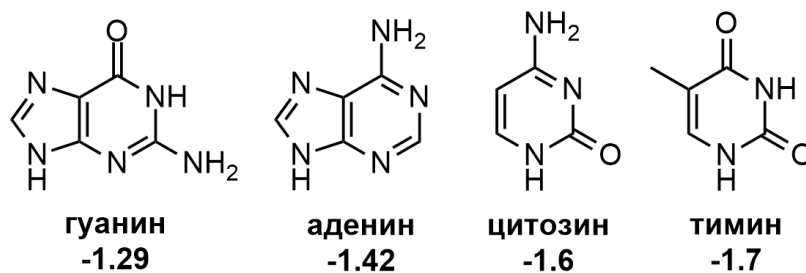
Скорость окисления $v = 1,3 \cdot 10^{10} \cdot 6,5 \cdot 10^{-2} \cdot 5,2 \cdot 10^{-7} = 439,4 \text{ M/c}$

9. Последовательность реакций, зашифрованная в схеме (кроме стадии инициирования), аналогична происходящему при получении фенола кумольным методом. Гидроксильный радикал отрывает атом водорода из аллильного

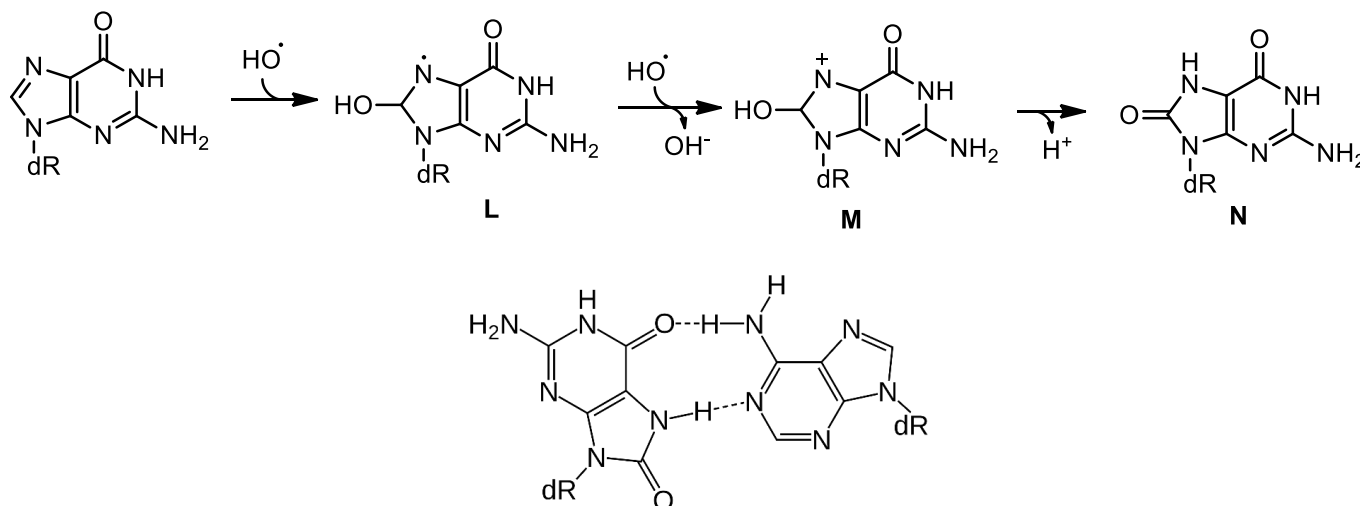
положения, приводя к образованию **F**, затем образовавшийся аллильный радикал присоединяет молекулу кислорода с образованием пероксид-радикала **G**. После стадии продолжения цепи образуется гидроперекись **H**, которая протонируется, давая **I** и затем перегруппировывается с образованием карбокатиона ненасыщенного простого эфира **J** и отщеплением воды. Затем вода присоединяется уже к карбокатиону (соединение **K**), и образуется полуацеталь, который в кислой среде протонируется по двойной связи и затем гидролизуется до двух альдегидов (механизм образования альдегидов).



10. Несмотря на то, что азотистые основания изображены в кето-форме, для ответа на вопрос удобнее рассмотреть их в ароматической форме и проанализировать влияние заместителей на легкость окисления. Пиримидин – акцепторный гетероцикл, а в пурине пиримидиновое кольцо сконденсировано с донорным имидазольным кольцом, поэтому пуриновая система окисляется легче. Из двух пуриновых оснований легче окисляется гуанин, поскольку содержит дополнительный донорный заместитель $-\text{OH}$. Из двух пиримидиновых оснований легче окисляется цитозин, поскольку $-\text{NH}_2$ более донорный по сравнению с $-\text{OH}$, и амины являются более сильными нуклеофилами, чем спирты. Также хорошо известно, что анилин окисляется гораздо легче фенола. Итак:



11. На первой стадии электрофильный гидроксил-радикал присоединяется к донорному имидазольному кольцу гуанина с образованием наиболее стабильного радикала **L**. Дальнейшее окисление с отщеплением гидроксил-аниона дает катион **M**, а последующее депротонирование приводит к 8-оксогуанину **N**, который теперь способен образовать комплементарную пару не с цитозином, а с аденином.



Материалы для задачи взяты из следующих литературных источников:

- 1) R. Kehm, T. Baldensperger, J. Raupbach, A. Hohn. (2021). Protein oxidation - Formation mechanisms, detection and relevance as biomarkers in human diseases. *Redox Biology* 42 (2021) 101901. 10.1016/j.redox.2021.101901.
- 2) Z. Maskos, J. D. Rush, and W. H. Koppenol. (1992). The Hydroxylation of Phenylalanine and Tyrosine: A Comparison with Salicylate and Tryptophan. *Archives Of Biochemistry and Biophysics* Vol. 296, No. 2, August 1, pp. 521-529, 10.1016/0003-9861(92)90606-w.
- 3) M. Smith, S. M. Pimblott, J. A. LaVerne. (2021). Hydroxyl radical yields in the heavy ion radiolysis of water. *Radiation Physics and Chemistry*, 188, 109629. 10.1016/j.radphyschem.2021.109629

Система оценивания:

1	Уравнение реакции урана-235 с нейтронами – 0.5 балла	0.5 балла
2	Верный расчет доли исходного ^{131}I через месяц – 0.5 балла	0.5 балла
3	Объяснение вреда иода и цезия через замещение иода и калия – 0.5 балла	0.5 балла
4	Объяснение роли доломита 0.5 балла	0.5 балла
5	За каждую реакцию по 1 баллу	2 балла
6	За механизм образования частицы Z 1 балл , за верное название сопряженного основания 0.5 балла	1.5 балла
7	Структурные формулы A-C по 0.5 балла за верный изомер, структурные формулы D и E – по 1 баллу	6 баллов
8	Верный расчет скорости Частичный балл за верный расчет каждой концентрации – по 0.5 балла	2 балла
9	Структурные формулы F-K по 1 баллу , за завершение механизма - 1 балл	7 баллов
10	За правильное соотнесение 1.5 балла Частичный балл за указание на то, что пурины окисляются легче пиримидинов 0.5 балла Частичный балл за указание на то, что гуанин окисляется легче аденина или что цитозин окисляется легче тимина 0.5 балла	1.5 балла
11	Структурные формулы L-N по 1 баллу	3 балла
		Всего 25 баллов