

Оглавление

Неорганическая химия	4
<i>Решение задачи 1 (автор: Кузнецов Д.В.)</i>	4
<i>Решение задачи 2 (автор: Серяков С.А.)</i>	6
<i>Решение задачи 3 (автор: Беззубов С.И.)</i>	9
<i>Решение задачи 4 (автор: Зима А.М.)</i>	13
<i>Решение задачи 5 (автор: Долженко В.Д.)</i>	16
<i>Решение задачи 6 (автор: Курамшин Б.К.)</i>	22
Органическая химия	27
<i>Решение задачи 1 (автор: Сальников О.Г.)</i>	27
<i>Решение задачи 2 (автор: Зима А.М.)</i>	31
<i>Решение задачи 3 (автор: Качмаржик А.Д.)</i>	36
<i>Решение задачи 4 (автор: Швед А.М.)</i>	41
Химия и жизнь	45
<i>Решение задачи 1 (автор: Седов И.А.)</i>	45
<i>Решение задачи 2 (автор: Курамшин Б.К.)</i>	48
Физическая химия	52
<i>Решение задачи 1 (автор: Зима А.М.)</i>	52
<i>Решение задачи 2 (автор: Курамшин Б.К.)</i>	54
<i>Решение задачи 3 (автор: Курамшин Б.К.)</i>	57
<i>Решение задачи 4 (автор: Курамшин Б.К.)</i>	60
<i>Решение задачи 5 (авторы: Карнаухов Т.М., Ерёмин В.В.)</i>	62

Неорганическая химия

Решение задачи 1 (автор: Кузнецов Д.В.)

1. **A** и **Z** – химические элементы, образующие простые вещества. Соединение **E** получили последовательным взаимодействием **A** с CaO и веществом **Z**. Судя по массовому содержанию, **E** должно содержать как минимум еще один элемент, логично предположить, что это кальций. Тогда молярная масса **E** в расчёте на один атом кальция:

$$\omega(\text{Ca}) = 100 - 15 - 35 = 50\% \qquad M_E = \frac{40}{0.50} = 80 \text{ г/моль}$$

Значение молярной массы невелико, а значит в **E** должны входить легкие элементы, на которые приходится 40 г/моль .

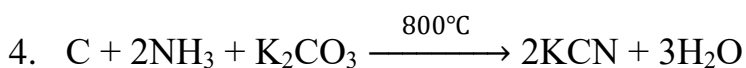
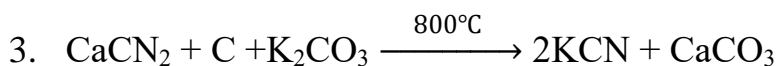
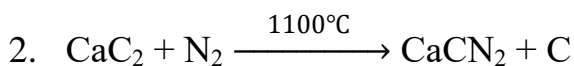
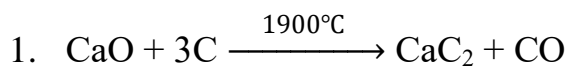
Вещество **H** получают действием хлора на **D**. Предположим, что третий элемент – это хлор, тогда $M_H = \frac{35.5}{1-0.195-0.228} = 61.53 \text{ г/моль}$. На **A** и **Z** приходится 26.08 г/моль , что соответствует сумме масс углерода и азота. Тогда **H** – это хлорциан (ClCN).

Массовое содержание элементов в **F** тоже позволяет обнаружить углерод и азот. Массовая доля третьего элемента $\omega = 100 - 44.4 - 51.9 = 3.7\%$ очень мала. С учетом невысоких значений атомных масс **A** и **Z**, это может быть только водород. Тогда молярная масса **F** (на 1 атом водорода):

$M_F = \frac{1}{0.037} = 27.03 \text{ г/моль}$, что ввиду способа получения соответствует наличию одного атома углерода и азота.

Элементы **A** и **Z** – углерод и азот соответственно, тогда вещества **F** и **E** – HCN и CaCN₂, соответственно.

2. Уравнения реакций:



5. $2\text{CH}_4 + 3\text{O}_2 + 2\text{NH}_3 \xrightarrow{700^\circ\text{C}, \text{Al}_2\text{O}_3} 2\text{HCN} + 6\text{H}_2\text{O}$
6. $\text{HCN} + \text{KOH} \rightarrow \text{KCN} + \text{H}_2\text{O}$
7. $\text{KCN} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClCN} + \text{KCl}$
8. $\text{KCN} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCN} + \text{KNO}_3$
9. $2\text{AgCN} \xrightarrow{t^\circ\text{C}} 2\text{Ag} + (\text{CN})_2$ – дициан (цианоген), связь C–C
10. $\text{ClCN} + \text{AgCN} \rightarrow \text{AgCl} + \text{CN–CN}$ – изоциан (изоцианоген), связь N–C
11. $\text{C} + \text{NaNH}_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{NaCN} + \text{H}_2$
12. $\text{NaCN} + \text{PbO} \rightarrow \text{NaOCN} + \text{Pb}$
13. $\text{NaOCN} + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgNCO} + \text{NaNO}_3$
14. $\text{AgNCO} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ag}^+ + [\text{HNCO}]$; $\text{HNCO} \leftrightarrow \text{HOCN}$
15. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
16. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2\text{AgNO}_3 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{AgCNO} + 4\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
17. $\text{AgCNO} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ag}^+ + [\text{HCNO}]$

A	B	C	D	E	F	G	H	J	K
C	NaCN	NaOCN	KCN	CaCN ₂	HCN	AgCN	ClCN	CaC ₂	C ₂ H ₅ OH

I	II	III	IV	V	X	Y	Z
HNCO	HOCN	HCNO	CN–CN	(CN) ₂	AgNCO	AgCNO	N

3. Синтез цианата и фульмината серебра дал первое в истории химии указание на существование изомерии (1824 г). Объяснение это понятие получило лишь во второй половине XIX века на основе теории химического строения А. М. Бутлерова.

4. При обработке цианата серебра кислотой образуется неустойчивая в водном растворе циановая кислота, существующая в виде двух таутомерных форм: вещества I и II – циановая и изоциановая кислоты.



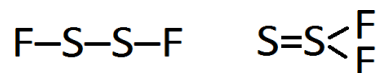
Обработка кислотой фульмината серебра (гремучее серебро) приводит к еще более неустойчивой фульминовой кислоте (III), которую можно описать двумя резонансными формами: $\text{H–C}\equiv\text{N}^+ \text{– O}^- \leftrightarrow \text{H–C}^- \text{=N}^+ \text{=O}$

Соединения IV и V – структурные изомеры:

$N\equiv C-C\equiv N$ – дициан , линейная молекула

$C^-\equiv N^+-C\equiv N$ – изоцианоген, зигзагообразное строение

5. Примером структурных изомеров могут служить фториды серы S_2F_2 :



Примерами пространственных изомеров могут служить:

Цис- и транс- $[Co(NH_3)_4Cl_2]Cl$

Цис- и транс- $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ (соли Жерара и Клеве).

Система оценивания:

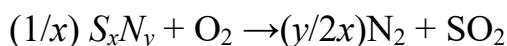
1	Элементы A и Z с расчётом по 1 баллу	2 балла
2	Состав соединений B – K, X и Y по 0.5 балла	5.5 балла
	17 уравнений реакций по 0.5 балла	8.5 балла
3	Пропущенное слово	1 балл
	Фамилия	1 балл
4	Структурные формулы веществ I – V по 0.5 балла	2.5 балла
	Названия по 0.5 балла	2.5 балла
5	Два примера по 1 баллу	2 балла

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 2 (автор: Серяков С.А.)

1. Вещество **A** не содержит водород, т.к. по условию оба продукта его сжигания газообразные при н.у. Газообразным продуктом щелочного гидролиза, проявляющим основные свойства (посинение лакмуса) является аммиак $D = NH_3$, значит **A** содержит азот. Из кислого раствора (при обработке согласно «в») могут выделяться газообразные вещества: H_2S , CO_2 , SO_2 , NO . Поскольку газ **B** – продукт сжигания вещества **A** в кислороде, то H_2S и NO следует исключить из рассмотрения. Помутнение раствора при обработке кислотой продуктов щелочного гидролиза **A**, указывает на присутствие серы в положительной степени окисления f ($0 < f < +4$), для которой в кислой среде характерно диспропорционирование, сопровождающееся осаждением S (помутнение) и выделением газа SO_2 . Если вещество **A** состоит только из атомов азота и серы и не содержит кислород, то уравнение его сгорания имеет

вид:



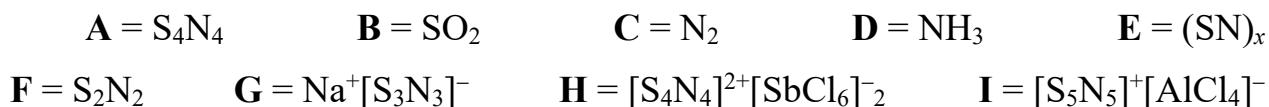
По условию объём кислорода в 1.5 раза меньше объёма образовавшейся смеси, значит

$y/2x + 1 = 1.5$, откуда $y : x = 1 : 1$, что соответствует простейшей формуле **A** = SN. Соотношение количеств продуктов сгорания ($2 SO_2 : 1 N_2$) при таком составе **A** будет соответствовать заявленной в условии плотности газовой смеси, поэтому **B** – это SO_2 , а **C** – N_2 . Определим молекулярную формулу **A** по данным криоскопии: $M\{(SN)_n\} = 46n$ г/моль. $170 < 46n < 220$; $3.69 < n < 4.78$. Следовательно, вещество **A** = S_4N_4 . С учетом двукратного уменьшения молярной массы при получении, **F** = S_2N_2 . В таком случае вещество **E** = $(SN)_x$ – продукт полимеризации S_4N_4 при нагревании, электропроводность которого связана с протяженной системой π -орбиталей макромолекул.

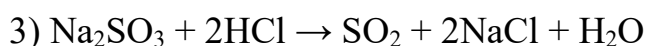
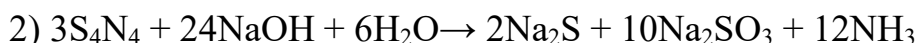
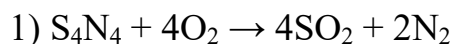
Ароматические плоские циклы $(SN)_m^{q+}$ в составе веществ **F-I** состоят из чередующихся атомов серы и азота. Рассмотрим подробнее их электронное строение. Вещество S_2N_2 содержит 6 π -электронов, это значит, что каждое звено «SN» нейтральной молекулы вносит в π -электронное облако по 3 электрона. Если ароматические фрагменты в составе веществ **G**, **H** и **I** устроены аналогично **F** (как следует из заглавия «у нас много общего»), то размер цикла m каждого из соединений определим из условия по числу π -электронов и заряду ароматического фрагмента q : $N(\pi) = 3 \cdot m - q$, тогда $m = \{N(\pi) + q\}/3$.

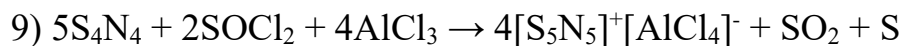
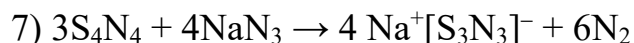
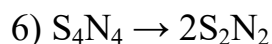
	G	H	I
m	3	4	5
фрагмент	$[S_3N_3]^-$	$[S_4N_4]^{2+}$	$[S_5N_5]^+$

Формулы веществ представлены в таблице:



2. Уравнения реакций:

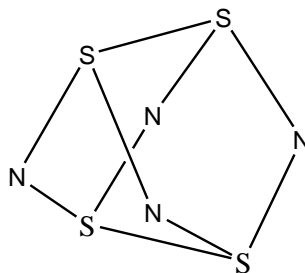




3. Вещество S_4N_4 было впервые получено в 1835 году У. Грегори по реакции:

$6\text{S}_2\text{Cl}_2 + 16\text{NH}_3 \rightarrow \text{S}_4\text{N}_4 + 8\text{S} + 12\text{NH}_4\text{Cl}$ В этой реакции NH_3 может быть заменен на NH_4Cl , а S_2Cl_2 на SCl_2 . Возможен также синтез в жидком аммиаке: $10\text{S} + 16\text{NH}_3 \rightarrow \text{S}_4\text{N}_4 + 6(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

4. Структурная формула вещества А:



Для гипотетической плоской структуры А число π -электронов составит $3 \cdot 4 = 12$, это число не удовлетворяет правилу Хюккеля, поэтому строение А неплоское, в отличие от ароматических фрагментов в составе веществ F–I. Сера в составе А имеет степень окисления +3, в которой ей не характерно координационное число 2, этим объясняется образование мостиков S–S. Энергетический эффект образования π -электронного ароматического облака при переходе от А к веществам F–I принуждает серу принять нехарактерное координационное окружение в составе плоских ароматических фрагментов.

Система оценивания:

1	Вещества А – I по 1 баллу	9 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 9 по 1.5 балла	13.5 баллов
3	Способ получения вещества А	1.5 балла
4	Структурная формула А	1 балл
		ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 3 (автор: Беззубов С.И.)

1. Удобнее всего начать решение с расшифровки соли **Y**, пользуясь данными об ее кристаллической структуре. Сначала определим число формульных единиц соли **Y** на одну ячейку. Голубые мелкие шары находятся во всех восьми вершинах и в центрах всех граней куба, значит их $8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 = 4$ шара. Крупные зеленые шары расположены на серединах ребер и в центре куба, поэтому их $12 \cdot 1/4 + 1 = 4$ шара. Учитывая, что **Y** принадлежит структурному типу галита (NaCl), получаем, что число формульных единиц равно четырем. Определим молярную массу соли.

Плотность кристаллов соли равна: $\rho = \frac{m_{\text{ячейки}}}{V_{\text{ячейки}}} = \frac{m_{\text{ячейки}}}{a^3} = \frac{M \cdot Z}{a^3 \cdot N_A}$, где M –

молярная масса вещества, образующего кристалл, Z – число формульных единиц, т.е. количество молекул этого вещества, приходящихся на одну ячейку, N_A – число Авогадро, $V_{\text{ячейки}} = a^3$, поскольку ячейка кубическая. На число Авогадро необходимо делить, так как в формулу подставляем массу одного моль вещества, тогда как в ячейке находятся лишь Z молекул.

Получаем, что $M = \frac{\rho \cdot a^3 \cdot N_A}{Z}$, тогда $M(\text{Y}) = 74.5$ г/моль, что отвечает хлориду калия.

Установим число формульных единиц в соединении **C**. Атомов хлора $8 \cdot 1/2 = 4$, атомов калия $4 \cdot 1/2 = 2$, атомов **X** $8 \cdot 1/8 = 1$. Итого, простейшая формула K_2XCl_4 , и число формульных единиц равно единице. Теперь определим молярную массу комплексной соли **C**. Поскольку ее ячейка тетрагональная (прямоугольный параллелепипед), то формула для вычисления плотности кристаллов немного изменится:

$\rho = \frac{m_{\text{ячейки}}}{V_{\text{ячейки}}} = \frac{m_{\text{ячейки}}}{a^2 \cdot b} = \frac{M \cdot Z}{a^2 \cdot b \cdot N_A}$, значит, $M = \frac{\rho \cdot a^2 \cdot b \cdot N_A}{Z}$. Подставляя числовые

данные задачи, получаем $M(\text{C}) = 415.2$ г/моль. Вычитая массу двух атомов калия и четырех атомов хлора, получаем $M(\text{X}) = 195.2$ г/моль – это платина. Значит, **C** – $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, **B** – $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$, **A** – $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$, образующаяся при растворении металлической платины в царской водке.

Судя по описанию, соль **Z** – это цианистый калий (KCN), тогда **D** – это тетрацианоплатинат(II) калия $K_2[Pt(CN)_4]$, оказывающийся продуктом полного замещения хлорид-ионов на цианид-анионы в координационном окружении платины(II) при действии избытка концентрированного раствора KCN на $K_2[PtCl_4]$.

Рассчитаем соотношение реагентов ($K_2[Pt(CN)_4]$ и Cl_2) при получении **E**.

$$\frac{V_{K_2[Pt(CN)_4]}}{V_{Cl_2}} = \frac{1/377}{8.91/22.4} = \frac{1}{0.15}$$

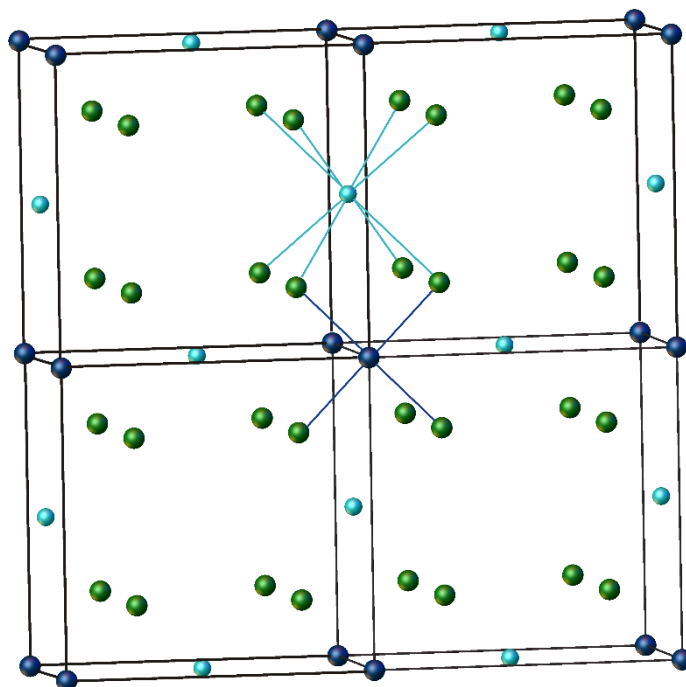
Комплексом, весьма вероятно происходит окисление платины(II), причем частичное, так как хлора явно недостаточно. Реакции замещения можно отвергнуть, так как кроме **E** никаких других продуктов не образуется. Остается вариант, что весь поглощенный хлор тратится на частичное окисление платины, так что в итоге образуется соединение **E** состава $K_2[Pt(CN)_4Cl_{0.3}]$.

Уравнения реакций:

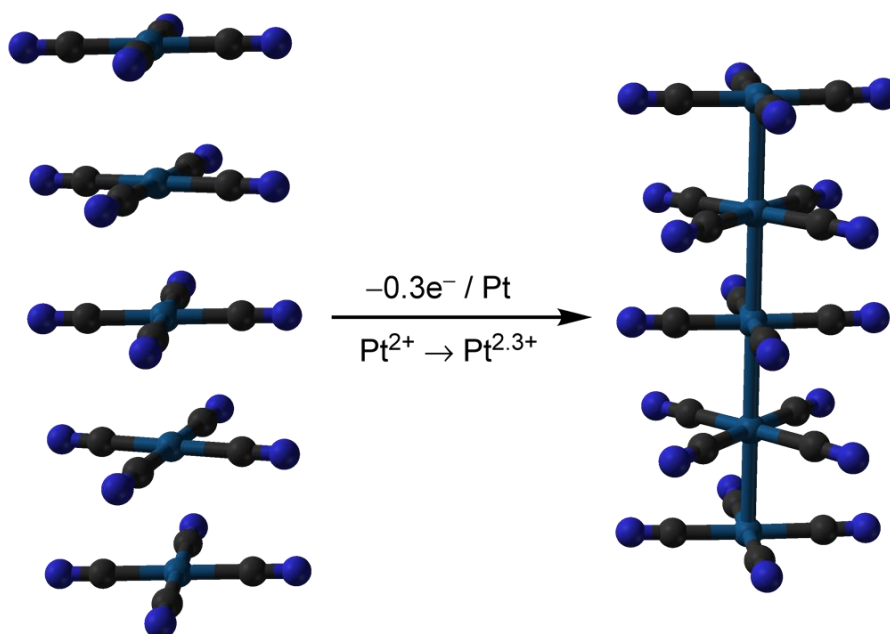
- 1) $Pt + 6HCl + 4HNO_3 = H_2[PtCl_6] + 4NO_2\uparrow + 4H_2O$
- 2) $H_2[PtCl_6] + SO_2 + 2H_2O = H_2[PtCl_4] + 2HCl + H_2SO_4$
- 3) $H_2[PtCl_4] + 2KCl = K_2[PtCl_4]\downarrow + 2HCl$
- 4) $K_2[PtCl_4] + H_2 = Pt + 2KCl + 2HCl$
- 5) $K_2[PtCl_4] + 4KCN = K_2[Pt(CN)_4] + 4KCl$
- 6) $K_2[Pt(CN)_4] + 0.15Cl_2 = K_2[Pt(CN)_4Cl_{0.3}]$

X – Pt **Y** – KCl **Z** – KCN **A** – $H_2[PtCl_6]$ **B** – $H_2[PtCl_4]$
C – $K_2[PtCl_4]$ **D** – $K_2[Pt(CN)_4]$ **E** – $K_2[Pt(CN)_4Cl_{0.3}]$

2. Для катионов координационное окружение формируют анионы, то есть анионы Cl^- . Для соли **C** построим три соседние элементарные ячейки (см. рисунок). Соль **C**: КЧ(платина) = 4 (квадрат), КЧ(калий) = 8 (куб). Соль **Y**: КЧ(калий) = 6 (октаэдр).



3. Из формулы комплекса **E** $K_2[Pt(CN)_4Cl_{0.3}]$ следует, что степень окисления платины $+2.3$. Наличие металлической проводимости у соединения **E** предполагает очень близкие контакты Pt–Pt в этом веществе. Комплексный анион в исходном комплексе **D** ($[Pt(CN)_4]^{2-}$) плоско-квадратный, замещения лигандов у платины не происходит, а потому единственный вариант расположения этих квадратов (но уже с зарядом -1.7) показан на рисунке. Такое строение обуславливает металлическую проводимость только вдоль оси $-Pt-Pt-Pt-\dots$, то есть особенность проводимости кристалла **E** – анизотропия.



При частичном окислении платины(II) электроны «уходят» с d_z^2 -орбиталей металла*, которые как раз направлены вдоль цепей в исходной неокисленной структуре. При этом, квадраты тетрацианоплатинатов сближаются, причем одновременно с укорачиванием связи Pt–Pt растет взаимное отталкивание между свободными электронными парами металла, а также между лигандами соседних квадратов. В ходе окисления наступает момент, когда силы притяжения и отталкивания взаимно компенсируют друг друга, и это состояние соответствует степени окисления платины +2.3. Противоионы (Cl^-) занимают пустоты в структуре.

В действительности, соединение $K_2[Pt(CN)_4Cl_{0.3}]$ является весьма стабильной фазой. Например, при упаривании раствора, содержащего смесь комплексов $K_2[Pt(CN)_4]$ и $K_2[Pt(CN)_4Cl_2]$ в мольном соотношении $\sim 5/1$ выпадают кристаллы комплекса $K_2[Pt(CN)_4Cl_{0.3}]$.

4) При комнатной температуре анион CN^- свободно вращается, так что при усреднении он представляет собой шар. При охлаждении вращение замедляется и в конечном итоге при определенной температуре анион становится упорядоченным, и его несимметричность приводит к снижению симметрии ячейки.

Система оценивания

Соединения X , Y , Z A – E – по 1 баллу		
1	расчет состава Y , C , E – по 1 баллу	17 баллов
	Уравнения реакций 1 – 6 – по 1 баллу	
2	За координационные числа – по 1 баллу за катион	3 балла
	Степень окисления платины в E – 1 балл.	
3	Строение E – 2 балла.	4 балла
	Объяснение анизотропии проводимости E – 1 балл.	
4	Объяснение изоструктурности Z и Y при комнатной температуре – 1 балл.	1 балл
		ИТОГО: 25

* K. Krogmann, Planar Complexes Containing Metal-Metal Bonds, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, V. 8, №. 1, P. 36-42.

Решение задачи 4 (автор: Зима А.М.)

1. Широкое распространение металла, его свойства и области применения дают возможность предположить, что в задаче речь идет о марганце ($A = Mn$). Окончательно удостовериться в этом можно по характерной красно-фиолетовой окраске вещества E , которое было получено в кислой среде с использованием сильного окислителя – висмутата натрия. Самым распространенным минералом марганца является пиролюзит ($B = MnO_2$), который растворяется в концентрированной соляной кислоте при нагревании с образованием $C = MnCl_2$ и желто-зеленого газа хлора. Проверить эту догадку можно путем расчетов. В условии сказано, что соединение B состоит из двух элементов,

$$n \cdot M(Cl_2) / (n \cdot M(A Y_y)) = 0.8155.$$

Тогда $M(A Y_y) = 1.226 \cdot M(Cl_2)$, $M(A) = 86.94 - M(Y) \cdot y$.

Откуда при $y = 2$ и $Y = O$ получаем $M(A) = 54.94$ (г/моль) и единственный подходящий под условие задачи вариант $A = Mn$, а $B = MnO_2$.

В условии задачи сказано, что белый осадок, полученный растворением D в соляной кислоте, взаимодействует со щелочью с образованием растворимого стекла. Значит, в состав минерала, кроме марганца, входит еще и кремний, а D представляет собой силикат. Учитывая, что минерал содержит 6% примесей, можем определить его точный состав.

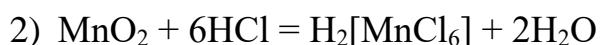
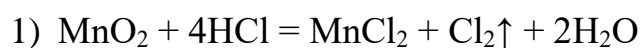
Пусть формула $D = MnO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O$.

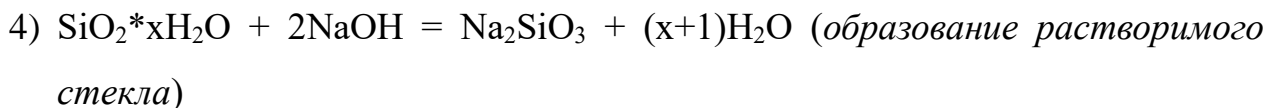
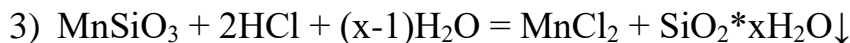
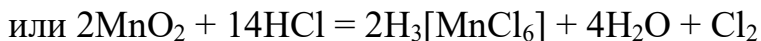
Тогда, $v(SiO_2) = 0.4311 / 60.09 = 7.174$ (ммоль), а

$$M(MnO \cdot ySiO_2 \cdot zH_2O) = 1 \cdot 0.94 \cdot y / (7.174 \cdot 10^{-3}) = 131.0 \cdot y \text{ (г/моль)}.$$

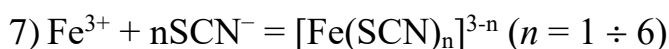
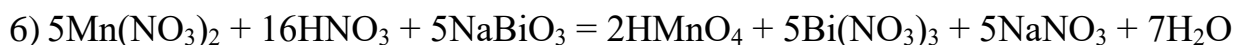
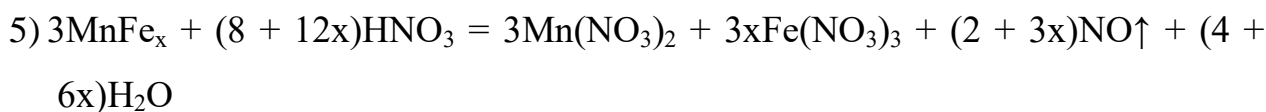
При $y = 1$ и $z = 0$ получаем, что родонит является метасиликатом марганца и его формула записывается как $MnO \cdot SiO_2$ или $D = MnSiO_3$. В состав природного родонита, помимо основных компонентов также входят оксиды кальция CaO (4 – 6.5%) и железа(II) FeO (2 – 12%).

Уравнения реакций:



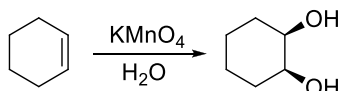
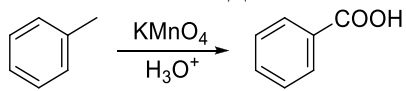
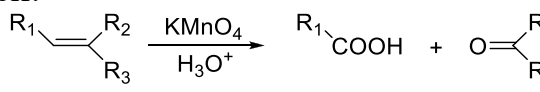
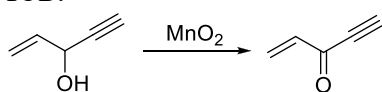


После добавления к сплаву разбавленной азотной кислоты и марганец, и металл **X** в виде ионов переходят в раствор. Окраска вещества **E** характерна для аниона перманганата ($\text{E} = \text{HMnO}_4$), а реакция окисления до марганца(V) используется в качественном определении марганца(II). В отличие от других окислителей, NaBiO_3 способен окислять Mn^{2+} без нагревания. Кроваво-красная окраска раствора в другой качественной реакции помогает однозначно установить металл **X = Fe**. Кроме того, на мысль о железе наводит его широкое распространение в природе и значение в металлургии. Таким образом, речь идет о ферромарганце – сплаве, который широко используется для многотоннажного легирования сталей. **Уравнения реакций:**



2. Среди соединений марганца в органической химии в качестве окислителей наиболее часто используются KMnO_4 и MnO_2 .

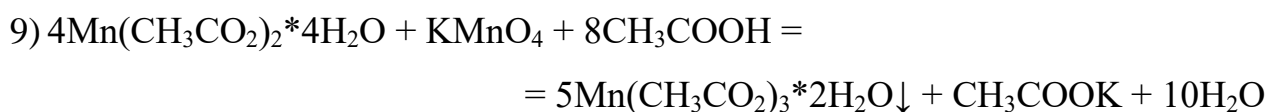
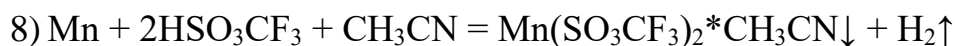
Приведем некоторые примеры.

<p><i>Цис</i>-гидроксилирование двойных связей:</p> 	<p>Окисление заместителей в ароматических соединениях:</p> 
<p>Окислительная деструкция кратных связей:</p> 	<p>Окисление замещенных аллильных спиртов:</p> 

3. Найдем формулу кислоты **Z**. Отношение атомов S : F = 21.36/32.06 : 37.98/19.00 = 0.67 : 2.0 = 1 : 3. Молярная масса кислоты в расчете на один атом серы: $M(\mathbf{Z}) = 32.06 \cdot 100 / 21.36 = 150.1$ (г/моль). На другие атомы (не считая серу и фтор) в таком случае приходится 61.03 (г/моль), что соответствует одному атому углерода, трем атомам кислорода и атому водорода. Значит, вещество **Z** соответствует трифторметансульфоновой кислоте и его формула $\mathbf{Z} = \text{HSO}_3\text{CF}_3$. В таком случае вещество **H** представляет собой соль кислоты **Z** и его можно описать следующей формулой $\mathbf{H} = \text{Mn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_n \cdot y\text{CH}_3\text{CN}$. Найдем молярную массу $M(\mathbf{H}) = 54.94 \cdot 100 / 13.94 = 394.1$ (г/моль) или $M(n\text{SO}_3\text{CF}_3 + y\text{CH}_3\text{CN}) = 339.2 = 149.1n + 41.06y$. Из уравнения получаем, что n не может превышать двух, а y в таком случае будет равен одному. Формула $\mathbf{H} = \text{Mn}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN}$. Инертная атмосфера и отсутствие воды необходимо для синтеза соли **H** и комплекса **F**, чтобы избежать окисления марганца(II) кислородом воздуха.

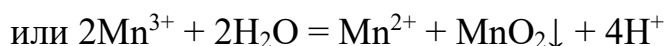
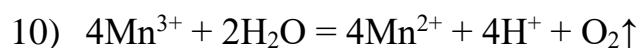
Из отношения атомов марганца и углерода в соединении **I** ($\text{Mn} : \text{C} = 22.42/54.94 : 19.60/12.01 = 0.41 : 1.63 = 1 : 4$) не трудно догадаться, что **I** представляет собой ацетат марганца(II). Найдем его точную формулу. $M(\mathbf{I}) = 54.94 \cdot 100 / 22.42 = 245.1 = M(\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2) + 72.11$. Исходя из методики синтеза, оставшаяся часть массы может приходиться на молекулы уксусной кислоты, воды или этанола. Однако наиболее разумным вариантом, согласующимся с молярной массой соли, является 4 молекулы воды. Формула соли $\mathbf{I} = \text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Соль **J**, обладающая таким же качественным составом, что и **I**, имеет формулу $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_n \cdot y\text{H}_2\text{O}$. $M(\mathbf{J}) = 54.94 \cdot 100 / 20.49 = 268.1 = 54.94 + 59.05n + 18.02y$, при $n = 3$ и $y = 2$ получаем ответ $\mathbf{J} = \text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

4. Уравнения реакций:



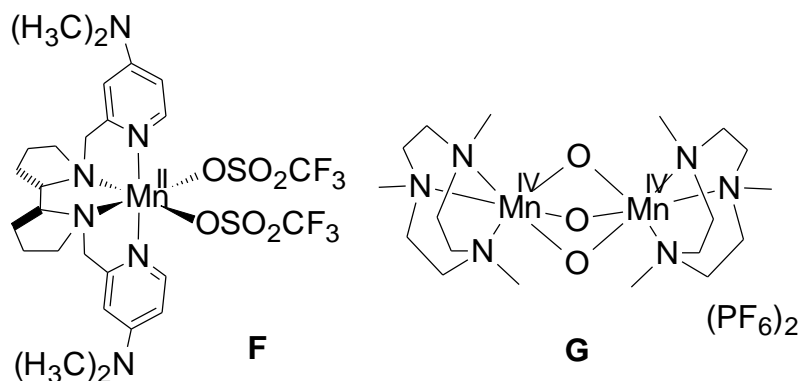
Для синтеза **J** используется безводная (ледяная) уксусная кислота,

поскольку под действием даже небольших количеств холодной воды кристаллы соли быстро разлагаются согласно следующим уравнениям:



5. Рассчитаем состав комплексных соединений. Для **F** отношение С : Н : F : Mn : N : O = 43.85/12.01 : 5.89/1.01 : 13.87/19.00 : 6.69/54.94 : 10.23/14.01 : 11.68/16.00 = 3.65 : 5.83 : 0.730 : 0.122 : 0.730 : 0.730 = 30 : 48 : 6 : 1 : 6 : 6. Формула **F** = $\text{C}_{30}\text{H}_{48}\text{F}_6\text{MnN}_6\text{O}_6\text{S}_2$. Для **G** отношение С : Н : F : Mn : N : O = 27.35/12.01 : 5.36/1.01 : 28.84/19.00 : 13.90/54.94 : 10.63/14.01 : 6.07/16.00 = 2.28 : 5.31 : 1.52 : 0.253 : 0.759 : 0.379 = 18 : 42 : 12 : 2 : 6 : 3. Формула **G** = $\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{F}_{12}\text{Mn}_2\text{N}_6\text{O}_3\text{P}_2$.

Строение комплексов:



Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1 Марганец, железо, формулы B – E по 1 балл,
уравнения реакций (1 – 7) по 1 баллу | 13 баллов |
| 2 Два примера реакций по 0.5 балла | 1 балл |
| 3 Формулы H, I, J и Z по 1 балл | 4 балла |
| 4 Уравнения реакций по 1 балл,
необходимость безводной кислоты 1 балл | 4 балла |
| 5 Брутто формулы F и G по 0.5 балла,
структурные формулы F и G по 1 баллу. | 3 балла |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 5 (автор: Долженко В.Д.)

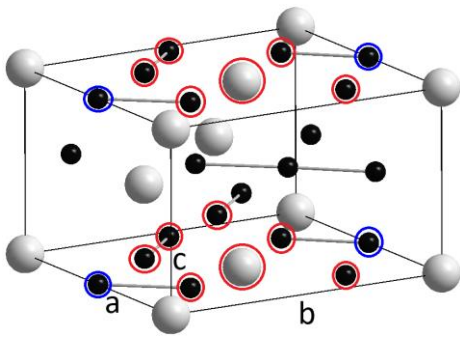
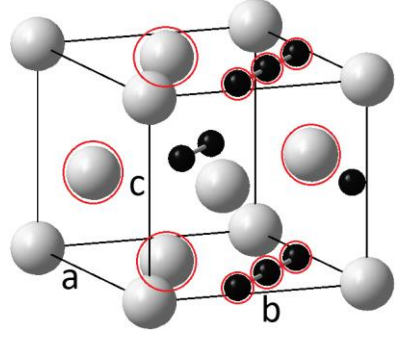
Для определения стехиометрии необходимо рассчитать число черных и белых атомов в ячейке. Для этого можно воспользоваться следующими

соображениями:

Тип расположения атома в ячейке	Доля атома, принадлежащая ячейке
В вершинах	1/8
На ребрах	1/4
На гранях	1/2
В объёме	1

Для удобства восприятия кроме общего вида даны дополнительные виды ячейки. Во всех случаях в вершинах ячеек располагаются атомы и с их обнаружением вопросов возникать не должно. Ниже приведены структуры, на которых красным помечены атомы, располагающиеся на гранях. Если атом располагается на грани, то он должен наблюдаться и на противоположной грани. На дополнительных видах такие атомы должны располагаться на линиях.

Атомы, расположенные на ребрах, обведены синим. Если атом расположен на ребре, то на всех параллельных ребрах он также должен быть. На дополнительных видах такие атомы должны располагаться на линиях.

	Структура	Расположение	Ч	Б
I		В вершинах	0	8
		На ребрах	4	0
		На гранях	10	2
		В объёме	6	2
II		В вершинах	0	8
		На гранях	6	4
		В объёме	3	1

III		В вершинах	0	8
		На ребрах	0	12
		На гранях	0	6
		В объёме	24	1
IV		В вершинах	0	8
		На гранях	8	2
		В объёме	2	0
V		В вершинах	0	8
		На гранях	4	6
		В объёме	10	4

Рассчитаем число атомов в ячейках, это позволит определить стехиометрию соединений и число формульных единиц (Z):

I	Ч	$0 \cdot 1/8 + 4 \cdot 1/4 + 10 \cdot 1/2 + 6 \cdot 1 = 12$	Ч : Б = 12 : 4 = 3 : 1 $AD_3, Z = 4$
	Б	$8 \cdot 1/8 + 0 \cdot 1/4 + 2 \cdot 1/2 + 2 \cdot 1 = 4$	
II	Ч	$0 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 + 3 \cdot 1 = 6$	Ч : Б = 6 : 4 = 3 : 2 $E_2G_3, Z = 2$
	Б	$8 \cdot 1/8 + 4 \cdot 1/2 + 1 \cdot 1 = 4$	
III	Ч	$0 \cdot 1/8 + 0 \cdot 1/4 + 0 \cdot 1/2 + 24 \cdot 1 = 24$	Ч : Б = 24 : 8 = 3 : 1 $JL_3, Z = 8$
	Б	$8 \cdot 1/8 + 12 \cdot 1/4 + 6 \cdot 1/2 + 1 \cdot 1 = 8$	
IV	Ч	$0 \cdot 1/8 + 8 \cdot 1/2 + 2 \cdot 1 = 6$	Ч : Б = 6 : 2 = 3 : 1 $MQ_3, Z = 2$
	Б	$8 \cdot 1/8 + 2 \cdot 1/2 + 0 \cdot 1 = 2$	
V	Ч	$0 \cdot 1/8 + 4 \cdot 1/2 + 10 \cdot 1 = 12$	Ч : Б = 12 : 8 = 3 : 2 $R_2T_3, Z = 4$
	Б	$8 \cdot 1/8 + 6 \cdot 1/2 + 4 \cdot 1 = 8$	

Используя параметры ячейки, можно рассчитать её объём, а зная плотность, можно определить молярные массы веществ.

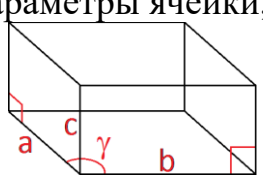
Объём элементарной ячейки может быть вычислен по формуле:

$$V_{\text{яч}} = a \cdot b \cdot \sin(\gamma) \cdot c.$$

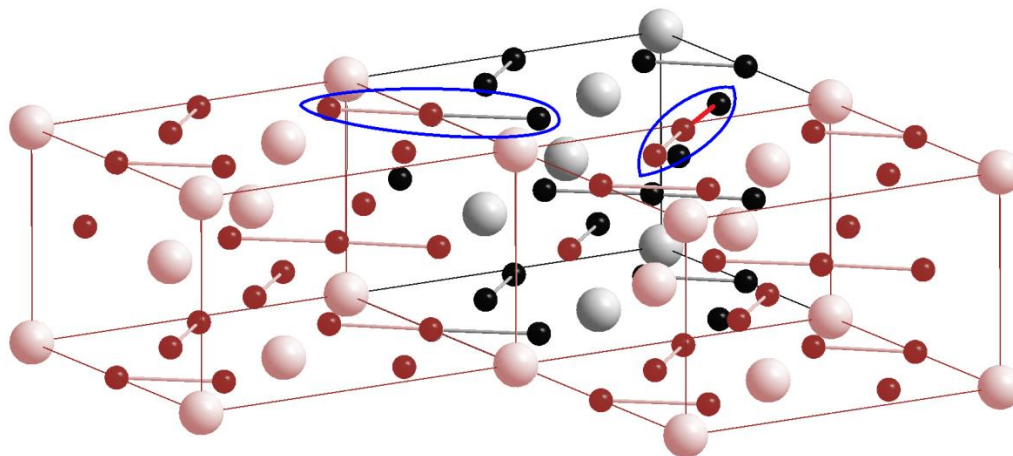
Для определения объёма одного моля элементарных ячеек их объём необходимо умножить на число Авогадро, а для перехода из Å^3 в см^3 нужно разделить на 10^{24} , т.к. $1 \text{ см} = 10^8 \text{ Å}$. Для того, чтобы узнать, сколько занимает один моль формульных единиц, необходимо разделить полученный объём на число формульных единиц в ячейке:

$$V_{\text{М}} = V_{\text{яч}} \cdot N_{\text{А}} / (Z \cdot 10^{24}) = (V_{\text{яч}} / Z) \cdot (6.02 \cdot 10^{23} / 10^{24}) = (V_{\text{яч}} / Z) \cdot 0.602$$

$$M = \rho \cdot V_{\text{М}} = (\rho \cdot V_{\text{яч}} / Z) \cdot 0.602$$

Вещества	I	II	III	IV	V
Параметры ячейки, Å 	$a = 9.44$ $b = 10.60$ $c = 6.42$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 4.83$ $b = 4.99$ $c = 4.70$ $\gamma = 104.3^\circ$	$a = 6.88$ $b = 6.88$ $c = 8.76$ $\gamma = 90^\circ$	$a = 6.39$ $b = 5.48$ $c = 3.63$ $\gamma = 112.5^\circ$	$a = 7.47$ $b = 9.91$ $c = 7.31$ $\gamma = 90^\circ$
Плотность, г/см^3	6.1	2.6	2.9	1.8	2.1
Объём ячейки, Å^3	642.4	109.8	829.3	117.4	541.1
Число форм. единиц	4	2	8	2	4
Форм. единица	AD₃	E₂G₃	JL₃	MQ₃	R₂T₃
M , г/моль	590	86	181	64	171

В структурах I, II и IV легко различимы линейные фрагменты, состоящие из трёх соединенных атомов. Так как атомы в структуре располагаются периодически, то и отдельные черные атомы и пары атомов собираются в тройки. Для примера на рисунке показано формирование анионов **D₃** в верхней плоскости ячейки при трансляции:



Аналогично в структурах **II** и **III**. Таким образом, состав анионов во всех трех случаях **D₃**, **G₃** и **Q₃**.

Образование линейных анионов такого состава возможно при наличии системы сопряженных связей, например C_3^{4-} и N_3^- , а также в случае полигалогенид-ионов, I_3^- , Br_3^- .

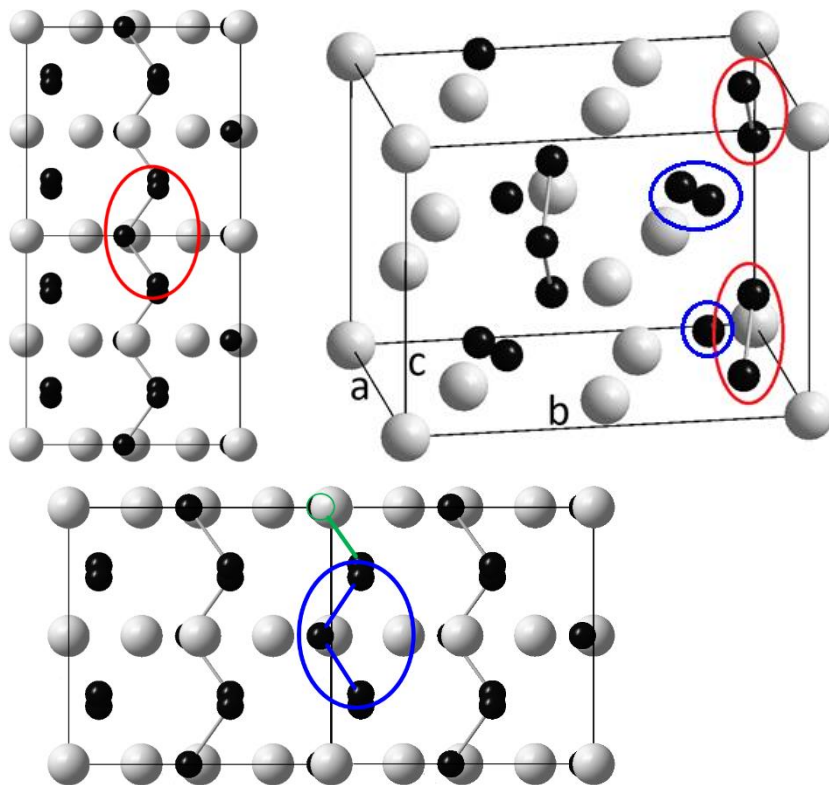
Огромная молярная масса **AD₃** (в среднем на один атом приходится 147 г/моль) может объясняться присутствием аниона I_3^- , тогда на **A** приходится $590 - 127 \cdot 3 = 209$ г/моль. Низкая точность при указании плотности приводит к низкой точности определения молярной массы, поэтому необходимо искать среди элементов, которые имеют близкую молярную массу, для которых характерна ст. ок. +1. Близкие молярные массы имеют Hg, Tl, Pb, Bi, Po, однако только для Tl характерна ст. ок. +1, поэтому **AD₃** – это **TI₃**.

E₂G₃, не может содержать однозарядный анион, т.к. в этом случае нужно было бы предположить, что катион имеет заряд +0.5, что невозможно. Значит, анион **G₃** имеет четный заряд. Этому условию удовлетворяет частица C_3^{4-} , тогда $M(E) \approx (86 - 12 \cdot 3)/2 = 25$ г/моль. Близкие значения молярных масс имеют Na, Mg, Al, но только магний образует двухзарядный катион, необходимый для компенсации заряда аниона. Таким образом, **E₂G₃** – это **Mg₂C₃**.

MQ₃ имеет низкую молярную массу, которая не позволяет предполагать тяжелые атомы в составе аниона. Это дает основание допустить, что **Q₃** – это азид-ион. Тогда $M(M) \approx (64 - 14 \cdot 3) = 22$ г/моль. По массе близки Na и Mg, но

состав соединения предполагает однозарядный катион, поэтому $\mathbf{MQ}_3 = \mathbf{NaN}_3$.

В структуре **V** анион \mathbf{T}_3 имеет угловое строение, трансляция ячейки (в данном случае удобнее рассматривать дополнительные виды) позволяет показать, что все остальные черные атомы также формируют угловые анионы.



Угловые анионы состава $\mathbf{Э}_3$. Образуют сера и кислород: \mathbf{S}_3^{2-} и \mathbf{O}_3^- .

По аналогии с серой селен также способен образовать анионы \mathbf{Se}_3^{2-} .

По аналогии с азотом фосфор также может образовать анион \mathbf{P}_3^- (хотя для него это и не характерно), однако из-за отсутствия сопряжения (кратные связи P-P имеют очень низкую прочность) он должен иметь угловое строение.

Судя по составу, анион \mathbf{T}_3 должен иметь четный заряд, а рассчитанная молярная масса позволяет предполагать только $\mathbf{T}_3 = \mathbf{S}_3^{2-}$. Тогда $M(\mathbf{R}) = (171 - 32 \cdot 6) / 2 = 37.5$ г/моль, что соответствует калию $\Rightarrow \mathbf{R}_2\mathbf{T}_3 = \mathbf{K}_2\mathbf{S}_3$.

В отличие от всех остальных, в структуре \mathbf{JL}_3 , все угловые анионы \mathbf{L}_3 отчетливо видны. Судя по составу, катион и анион имеют одинаковые по абсолютной величине заряды. Однако молярная масса \mathbf{Se}_3^{2-} слишком велика, рассмотрим озонид-ион, тогда $M(\mathbf{R}) \approx 181 - 16 \cdot 3 = 133$ г/моль, что соответствует цезию. $\mathbf{RT}_3 = \mathbf{CsO}_3$.

Вещества		ТН ₃ I	Mg ₂ C ₃ II	CsO ₃ III	NaN ₃ IV	K ₂ S ₃ V
Элементы в ячейке	черные	A=Тl	E=Mg	J=Cs	M=Na	R=K
	белые	D=I	G=C	L=O	Q=N	T=S

Система оценивания:

- 1 Стехиометрия каждого соединения – 1 балл **15 баллов**
определение числа формульных единиц – 1 балл
обоснованное утверждение, что анионы состоят из трех атомов – 1 балл (за каждое соединение)
- 2 Каждый определенный элемент A, D, E, G, J, L, M, Q, R, T **10 баллов**
по 1 баллу

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 6 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Большие массовые доли более тяжелых элементов в X, Y, W говорят о том, что элемент, содержащийся во всех трех соединениях – это водород. Поскольку все они имеют схожие эмпирические формулы, то их можно представить в виде ЭН_n.

$$M(\text{ЭН}_n) = M(\text{Э}) + 1 \cdot n = \frac{M(\text{Э})}{w(\text{Э})}, \quad \Rightarrow M(\text{Э}) = n \frac{w(\text{Э})}{1 - w(\text{Э})}$$

Найдем по этой формуле $M(\text{Э})$ в X ($w(\text{Э}) = 0.8235$): $M(\text{Э}) = 4.67n$.
При $n = 1$ получаем несуществующий вариант атомной массы элемента.
При $n = 2$ – $M(\text{Э}) = 9.34$, что соответствует гидриду бериллия BeH₂, который не является газом при н.у. При $n = 3$ получается $M(\text{Э}) = 14.01$, что соответствует азоту. Тогда X – аммиак, NH₃.

Значит, для Y и W n также равно трем. Найдем исходя из этого их формулы.

В Y $M(\text{Э}) = 3 \cdot 3.60 = 10.80$, что соответствует бору. И хотя не существует BH₃, такой же эмпирической формулой обладает диборан B₂H₆. Значит, Y – это B₂H₆.

В W $M(\text{Э}) = 3 \cdot 10.34 = 31.02$, что соответствует фосфору. Значит, W – фосфин, PH₃.

При хлорировании и фторировании **W** образуются высшие хлорид и фторид одного и того же элемента с отношением его массовой доли в них, равным 1.655. Вероятно, это PCl_5 и PF_5 . Проверим это предположение.

$$w(\text{P в } \text{PCl}_5) = \frac{31}{31 + 5 \cdot 35.45} = 14.89\%,$$

$$w(\text{P в } \text{PF}_5) = \frac{31}{31 + 5 \cdot 19} = 24.60\%,$$

$$\frac{w(\text{P в } \text{PF}_5)}{w(\text{P в } \text{PCl}_5)} = \frac{24.60}{14.89} = 1.652$$

Отношение массовых долей фосфора совпало с условием. Значит, **W₁** – это PCl_5 , **W₂** – это PF_5 .

Аммиак при реакции с HCl дает хлорид аммония, **X₁** – это NH_4Cl . При фторировании аммиака могут получаться фториды азота или фторзамещенный аммиак $\text{NH}_x\text{F}_{3-x}$. Поскольку в молекуле **X₂** содержится 4 атома (столько же, сколько и в PH_3), то подходят только производные аммиака $\text{NH}_x\text{F}_{3-x}$. Молярная масса **X₂** больше 58 г/моль, этому условию удовлетворяет только полностью фторированный аммиак, то есть трифторид азота: $M(\text{NF}_3) = 71$ г/моль. То есть, **X₂** – это NF_3 .

Газ **Y₁**, получающийся при хлорировании диборана, – это хлорид бора, BCl_3 . При реакции B_2H_6 с гидридом натрия должен образоваться боргидрид натрия NaBH_4 . Проверим это предположение. Рассчитаем массу NaBH_4 , которая получится из 131 мл B_2H_6 при данных условиях.

$$\nu(\text{B}_2\text{H}_6) = \frac{pV}{RT} = \frac{745 \cdot 101325 \cdot 131 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot 320} = 0.00489 \text{ моль}$$

$$m(\text{NaBH}_4) = \nu(\text{NaBH}_4)M(\text{NaBH}_4) = 2\nu(\text{B}_2\text{H}_6)M(\text{NaBH}_4) = 0.3698 \text{ г} \\ = 370 \text{ мг}$$

Масса совпадает с приведенной в условии. Значит, **Y₂** – это NaBH_4 .

При реакции NaBH_4 с NH_4Cl образуется **D**. Определим его молярную массу и состав из численных данных. В реакцию вступили равные количества NaBH_4 и NH_4Cl .

$$v(\text{NaBH}_4) = v(\text{NH}_4\text{Cl}) = \frac{m(\text{NaBH}_4)}{M(\text{NaBH}_4)} = 0.03465 \text{ моль}$$

$$m(\text{NH}_4\text{Cl}) = v(\text{NH}_4\text{Cl})M(\text{NH}_4\text{Cl}) = 1.854 \text{ г}$$

Тогда масса образовавшегося хлорида натрия равна:

$$m(\text{NaCl}) = v(\text{NaBH}_4)M(\text{NaCl}) = 2.027 \text{ г}$$

Известны массы всех продуктов и реагентов, кроме **D**. Найдем ее из закона сохранения массы.

$$m(\text{D}) = m(\text{NaBH}_4) + m(\text{NH}_4\text{Cl}) - m(\text{NaCl}) - m(\text{газа}) = 1.068 \text{ г}$$

Предположим, что количество **D** равно количеству **NaCl**, **NaBH₄** и **NH₄Cl**.

$$M(\text{D}) = \frac{m(\text{D})}{0.03465} = 30.8 \text{ г/моль}$$

D может содержать азот, водород и бор. Такому качественному составу и молярной массе удовлетворяет только состав **BNH₆**. Поскольку сказано, что **D** представляет собой аддукт аммиака и борана, то **D** – это **NH₃·BH₃**.

Бинарное вещество, получающееся при нагревании **NH₃·BH₃** – это нитрид бора **BN**, вещество **F**. Это согласуется с данными о потере массы, равной в данном случае массовой доле водорода, которая для **NH₃·BH₃** составляет 19.5%.

Аналогично идет взаимодействие фосфина с дибораном: **C** – **PH₃·BH₃**.

Рассмотрим реакцию **X** с **Y**. В ходе этой реакции образуется соль **A**, содержащая однозарядный катион. **A** реагирует с **NH₄Cl** аналогично боргидриду натрия с образованием **NH₃·BH₃**, того же легкого газа и хлорида того же однозарядного катиона. Значит, формульная единица **E** содержит 1 атом хлора. Найдем молярную массу **E**.

$$M(\text{E}) = \frac{35.5}{w(\text{Cl})} = 82.3 \text{ г/моль}$$

Из массовой доли водорода найдем количество атомов водорода:
 $82.3 \cdot 0.0972 = 8$.

Вычтем из молярной массы массу 1 атома хлора и восьми атомов водорода, остаток составит 38.8 г/моль. Этот остаток не может приходиться только на атомы бора или только на атомы азота, но он хорошо соответствует

фрагменту N_2B . Значит, брутто-формула **E** – N_2BH_8Cl . Истинная формула – $[NH_3BH_2NH_3]Cl$.

Соль **B** формально является аддуктом аммиака, фосфина и борана в соотношении 1:1:1 и содержит катион аммония, анион соли имеет строение, аналогичное катиону $NH_3BH_2NH_3^+$. Значит, формула **B** – $NH_4[PH_2(BH_3)_2]$.

PCl_5 реагирует с BCl_3 с образованием соли **H**, катион и анион которой имеют одинаковую форму. Единственный возможный вариант – катион PCl_4^+ и анион BCl_4^- . Тогда **H** – $[PCl_4][BCl_4]$.

Определим вещество **K**, образующееся при совместном фторировании PF_5 и NF_3 . Массовая доля фтора в **K** равна 80.85%. Пусть **K** содержит n атомов фтора.

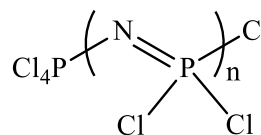
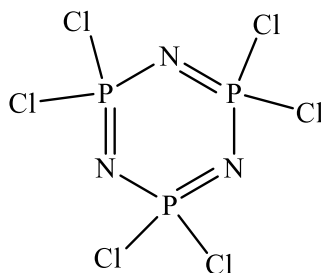
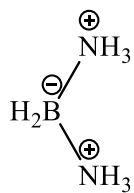
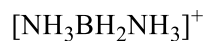
$$w(F) = \frac{19n}{M(K)} = 0.8085, \quad \Rightarrow M(K) = 23.5n$$

Тогда на атомы азота и фосфора приходится $23.5n - 19n = 4.5n$. Кроме фтора в **K** содержится азот и фосфор, тогда $14a + 31b = 4.5n$. Это уравнение имеет решение в целых числах: $a = 1$, $b = 1$, $n = 10$. Значит, молекулярная формула **K**: NPF_{10} .

Фторид фосфора проявляет свойства акцептора электронов, а потому, вероятно, анион соли – PF_6^- . Он имеет октаэдрическую форму и содержит 9 плоскостей симметрии и центр симметрии. Тогда катион – тетрафтораммоний, NF_4^+ . Он имеет тетраэдрическую форму и, как и любой правильный тетраэдр, имеет 6 плоскостей симметрии. Значит, **K** – $[NF_4][PF_6]$.

Осталось определить олигомерные соединения $(G)_n$. Молярная масса мономера **G** равна 115.9 г/моль. Он может содержать азот, фосфор, хлор и, возможно, водород. Такой молярной массе из данного набора элементов соответствует фрагмент $PNCl_2$. Этот фрагмент также соответствует степеням окисления: +5 для фосфора, –3 для азота и –1 для хлора.

2. Структурные формулы $(G)_3$, катиона соли **A**, полимера $(G)_n$:



3. Молекула диборана имеет три перпендикулярные плоскости симметрии, а потому полярной не является. Аммиак и фосфин имеют строение неправильного тетраэдра, однако поскольку электроотрицательность азота значительно больше электроотрицательности водорода, а электроотрицательности водорода и фосфора почти совпадают, то аммиак более полярный, чем фосфин.

В итоге получаем последовательность: B_2H_6 , PH_3 , NH_3 .

Система оценивания:

1. Формулы веществ X , Y , W , $\text{A} - \text{K}$, X_1 , X_2 , Y_1 , Y_2 , W_1 , W_2 – по **1 баллу** **18 баллов**
2. 3 структурные формулы – по **2 балла** **6 баллов**
(Если полимер нарисован без концевых групп – 1 балл)
3. Последовательность с объяснением – **1 балл**, **1 балл**
без объяснения – 0 баллов.

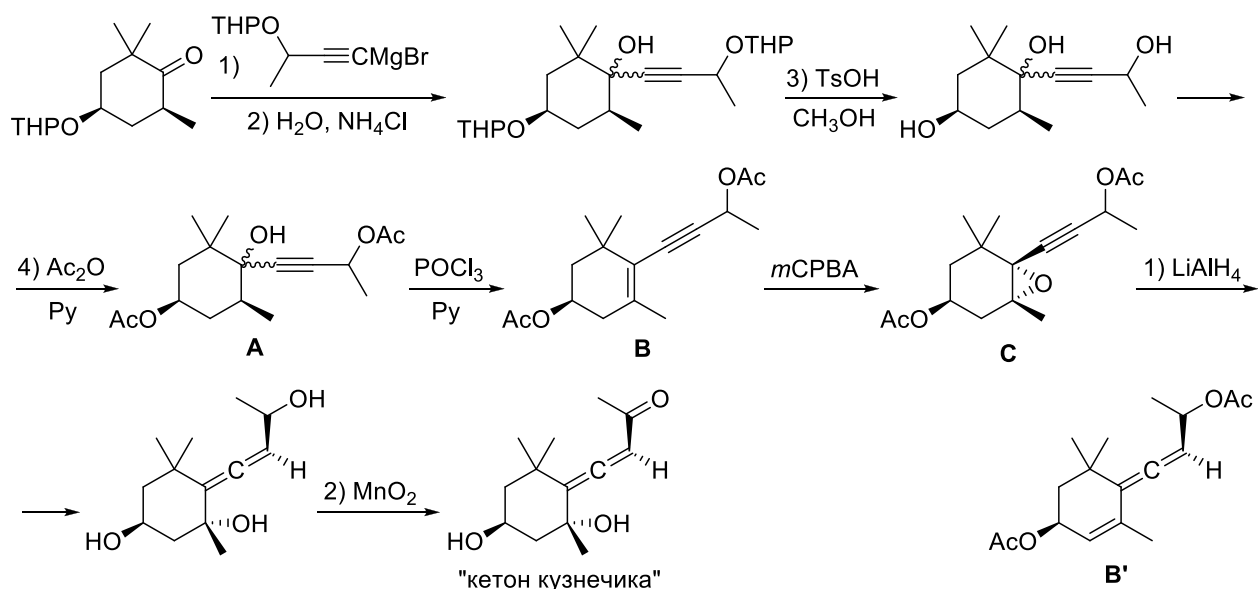
ИТОГО: 25 баллов

Органическая химия

Решение задачи 1 (автор: Сальников О.Г.)

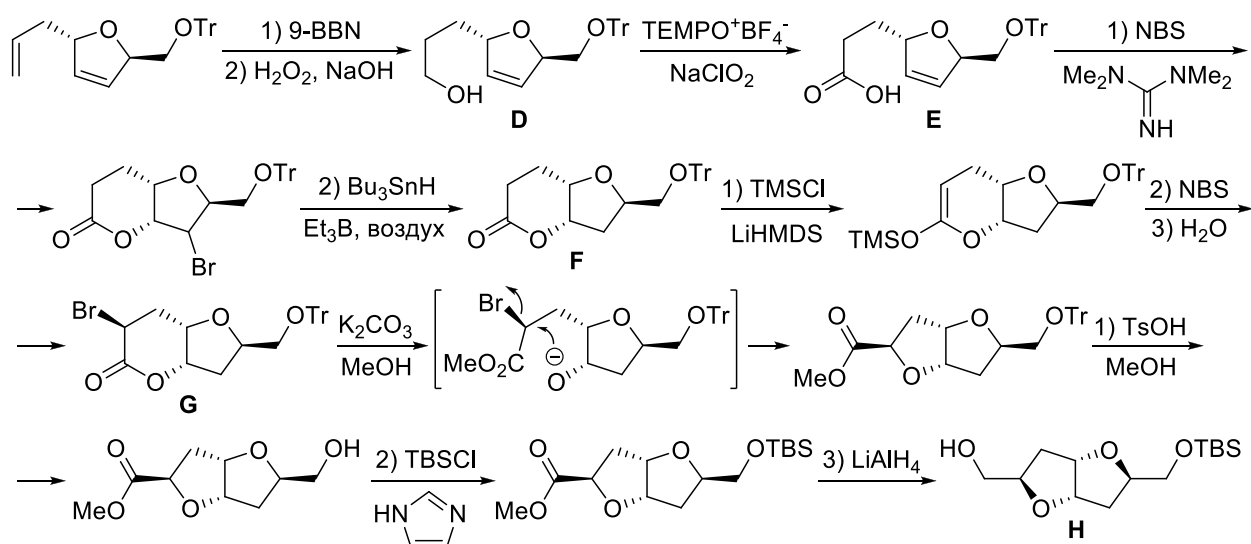
1. На первой стадии синтеза «кетона кузнечика» происходит нуклеофильное присоединение реактива Иоцича к связи $C=O$ исходного кетона. При обработке получившегося при этом соединения *para*-толуолсульфоновой кислотой снимаются обе защитные тетрагидропирильные группы, о чём можно догадаться по брутто-формуле вещества **В** (при наличии даже одной ТНР-группы вещество будет иметь не менее 18 атомов углерода, а в **В** их 17; при этом на последующих стадиях снятие ТНР-защиты произойти не может). На следующей стадии происходит ацилирование гидроксильных групп уксусным ангидридом. При этом ацилированию подвергаются только две гидроксильные группы из трёх, о чём говорит брутто-формула **В**, а также наличие в ИК-спектре **А** полосы при 3500 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи $O-H$. Логично предположить, что более стерически доступные вторичные спиртовые группы будут реагировать быстрее, чем третичная группа. Таким образом, в соединении **А** присутствует свободная гидроксильная группа у третичного атома углерода. При взаимодействии **А** с $POCl_3$ происходит дегидратация, о чём можно догадаться по брутто-формуле продукта **В**. В принципе, можно предположить, что на этой стадии образуется вещество **В'** с алленовым фрагментом, присутствующим в «кетоне кузнечика», однако это противоречит спектроскопическим данным. Во-первых, вещество **В'** не должно давать в ИК-спектре полосу при 2200 см^{-1} , соответствующую валентным колебаниям связи $C\equiv C$. Во-вторых, в спектре ЯМР 1H **В'** должны присутствовать четыре, а не два сигнала с химическим сдвигами больше 3 м.д. (два сигнала от протонов в составе групп $-CH(OAc)-$ и два сигнала от протонов при связях $C=C$). Отсюда следует, что на стадии получения соединения **В** происходит только отщепление молекулы H_2O с образованием тетразамещённой связи $C=C$, а связь $C\equiv C$ сохраняется. На следующей стадии проводится эпоксицирование двойной связи с получением двух диастереомерных эпоксидов. Вещество **С** с транс-расположением

эпоксидного цикла относительно группы –OAc затем восстанавливают алюмогидридом лития. При этом раскрывается эпоксидный цикл, алкин изомеризуется в аллен, а также сложноэфирные группы восстанавливаются до гидроксильных. Далее гидроксильную группу в алильном положении окисляют до карбонильной с помощью диоксида марганца, в результате чего получается «кетон кузнечика».

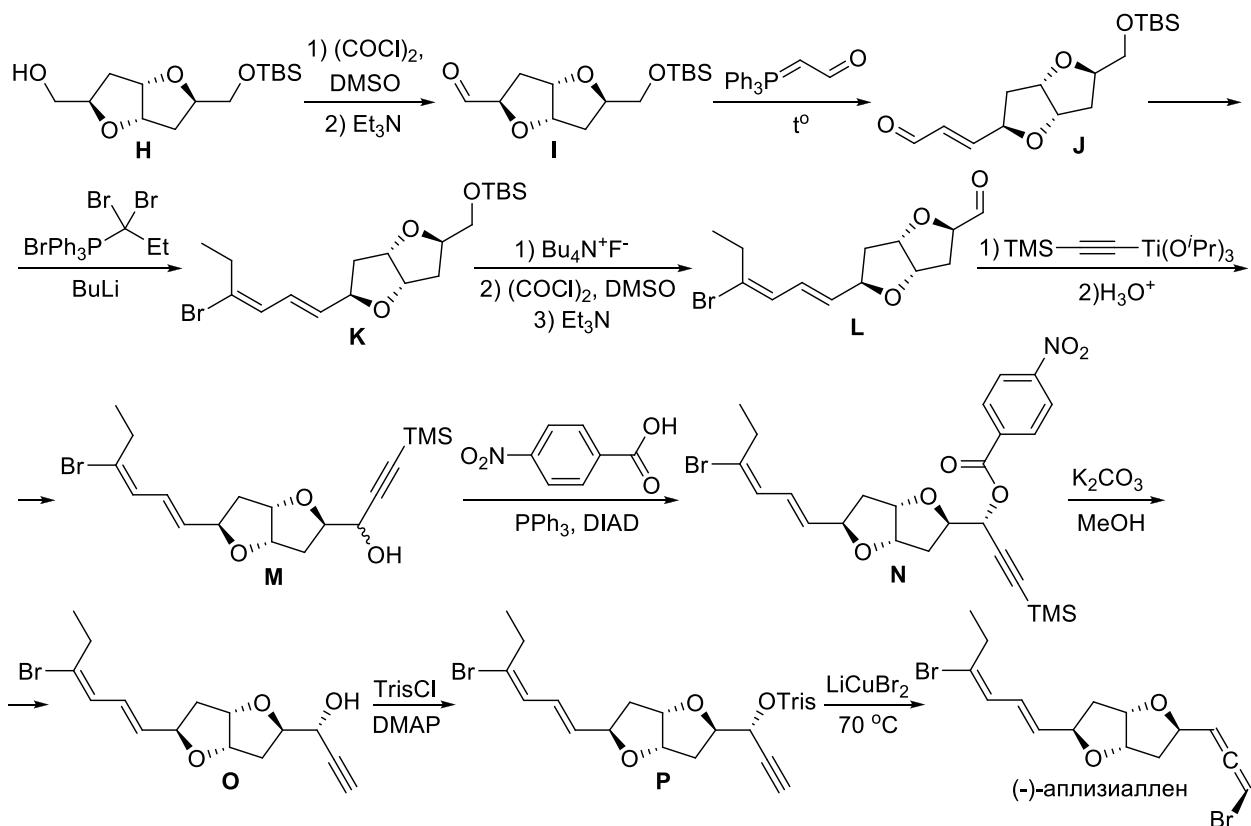


2. На первой стадии синтеза происходит присоединение 9-борабицикло[3.3.1]нонана (9-BBN) к монозамещённой связи C=C. Последующая окислительная обработка получившегося алкилборана перекисью водорода в щелочной среде (реакция Брауна) приводит к получению первичного спирта **D**. Далее **D** окисляют системой TEMPO⁺BF₄⁻/NaClO₂ до карбоновой кислоты **E**, о чём можно догадаться по заданной в условии брутто-формуле. При действии NBS в присутствии основания образуется бромлактон, который далее восстанавливают Bu₃SnH до лактона **F**. Об образовании лактона говорит, во-первых, наличие двух неароматических циклов в **F**, а, во-вторых, отсутствие в спектре ЯМР ¹H сигналов в области от 5 до 7 м.д. (в этой области должны давать сигналы протоны при связи C=C). На следующей стадии проводят бромирование лактона **F** по α-положению с образованием соединения **G**. Далее при действии карбоната калия в метаноле происходит раскрытие шестичленного лактонного цикла, после чего

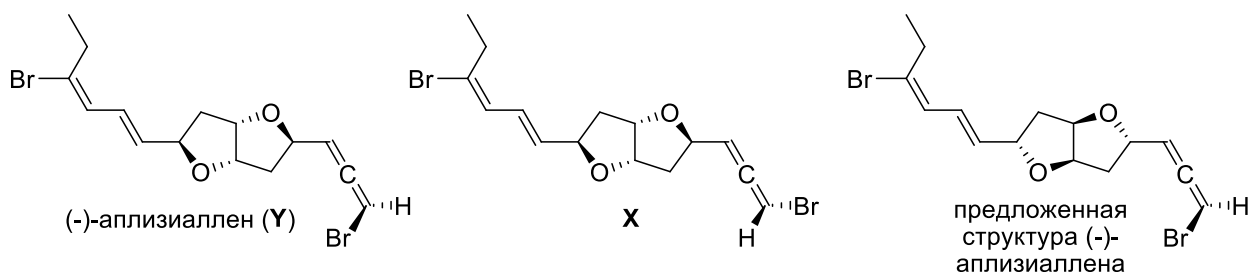
образующийся алкоколят-ион нуклеофильно замещает атом брома с замыканием пятичленного цикла. Затем в кислой среде происходит расщепление тритилового эфира, после чего свободную гидроксильную группу защищают *tert*-бутилдиметилсилильной защитой, а сложноэфирную группу восстанавливают до гидроксильной с помощью алюмогидрида лития. В результате получается промежуточный продукт **H**.



Далее соединение **H** окисляют по Сверну в альдегид **I**. Следующие две стадии являются двумя последовательными реакциями Виттига, в результате которых получается диен **K**. Конфигурация двойных связей в **K** однозначно определяется из структуры (-)-аплизиааллена. Далее снимают TBS-защиту с гидроксильной группы, после чего её окисляют по Сверну до карбонильной группы. К полученному соединению **L** нуклеофильно присоединяют триметилсилилацетиленид триизопропоксититана с образованием после стандартной обработки смеси эпитмерных спиртов **M**. Дальнейшая реакция Мицунобу с *para*-нитробензойной кислотой позволяет получить соединение **N**, которое можно отделить от побочного эпитмерного продукта **N'** с помощью хроматографии. При действии карбоната калия на **N** происходит снятие триметилсилильной группы, а также расщепление сложного эфира. Полученный в результате спирт **O** обрабатывают триэтилхлоридом TrisCl с образованием соединения **P**, реакция которого с LiCuBr_2 позволяет получить (-)-аплизиааллен.



3. В ходе получения соединений **X** и **Y** из **M** конфигурация четырёх хиральных центров в бициклической системе не могла измениться. Значит, соединения **X** и **Y** отличаются конфигурацией заместителей в алленовом фрагменте, который тоже является хиральным элементом (аксиальная хиральность). Поскольку соединение **X** является энантиомером изначально предложенной для (-)-аплизииаллена структуры, то оно отличается от неё конфигурацией всех хиральных элементов. Таким образом, предложенная структура (-)-аплизииаллена отличается от истинной абсолютной конфигурацией четырёх хиральных центров в бициклической системе.



Литература:

- 1) К. Mori, *Tetrahedron*, **1974**, 30, 1065–1072.
- 2) S. Kobayashi, T. Yokoi, T. Inoue, Y. Hori, T. Saka, T. Shimomura, A. Masuyama,

J. Org. Chem., **2016**, 81, 1484–1498.

3) J. Wang, B.L. Pagenkopf, *Org. Lett.*, **2007**, 9, 3703–3706.

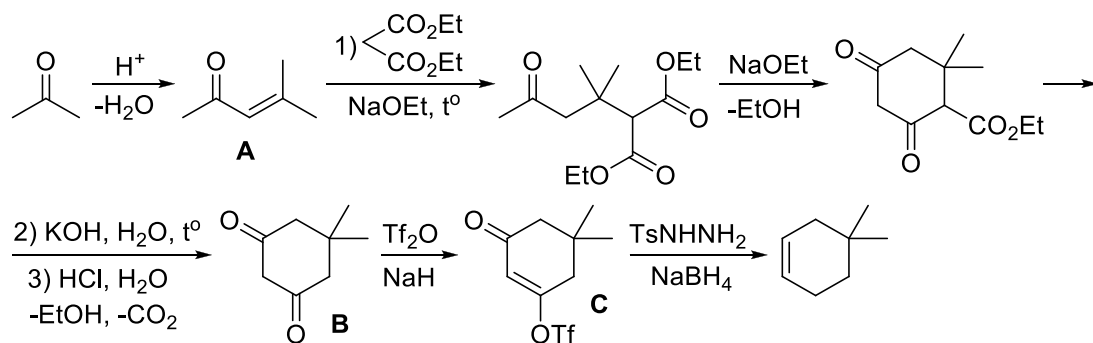
Система оценивания:

- | | |
|---|--------------------|
| 1. Структурные формулы A – C по 1.5 балла | 4.5 балла |
| 2. Структурные формулы D – P по 1.5 балла | 19.5 баллов |
| 3. Структура, предложенная для (–)-аплизииаллена – 1 балл | 1 балл |

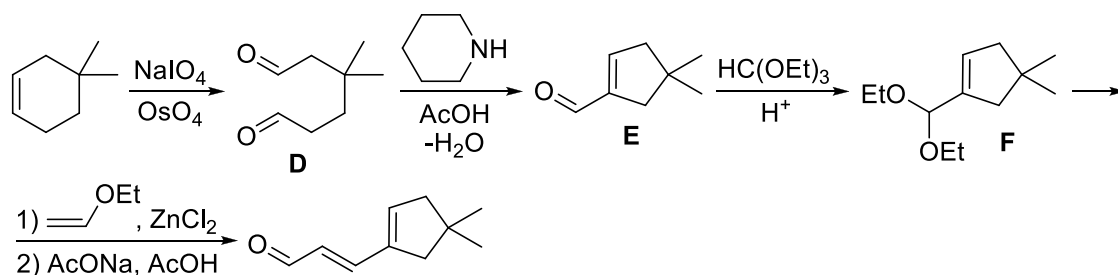
ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 2 (автор: Зима А.М.)

1. Рассмотрим первую часть схемы (получение 4,4-диметилциклогекс-1-ена). На первой стадии под действием кислоты происходит альдольно-кетоновая конденсация ацетона с образованием продукта **A**. О количестве участвующих в конденсации молекул ацетона можно судить по брутто-формуле продукта **C** (9 атомов углерода распределяются как 1 атом из трифлат-аниона, 6 из ацетона и 2 из малонового эфира). Поскольку на схеме указано, что произошло отщепление воды, значит, продуктом не может являться альдоль. Таким образом, **A** представляет собой 4-метилпент-3-ен-2-он (окись мезитила). Затем **A** взаимодействует с малоновым эфиром в присутствии этилата натрия. Вначале должно происходить нуклеофильное присоединение карбаниона малонового эфира к α,β -ненасыщенному карбонильному соединению по Михаэлю. Поскольку известно, что соединение **B** содержит один цикл, то логично предположить, что присутствующий в структуре 4,4-диметилциклогекс-1-ена шестичленный цикл образуется именно на этой стадии. Замыкание шестичленного цикла происходит в результате внутримолекулярной конденсации Дикмана. Гидролиз сложноэфирной группы с последующим декарбоксилированием приводит к получению димедона **B**. Брутто-формула продукта **C** по сравнению с **B** соответствует замене H на CF_3SO_3 (трифлат-анион), а значит, **C** представляет собой сложный эфир трифторметансульфоновой кислоты и спирта, образующегося путем енолизации димедона **B**.

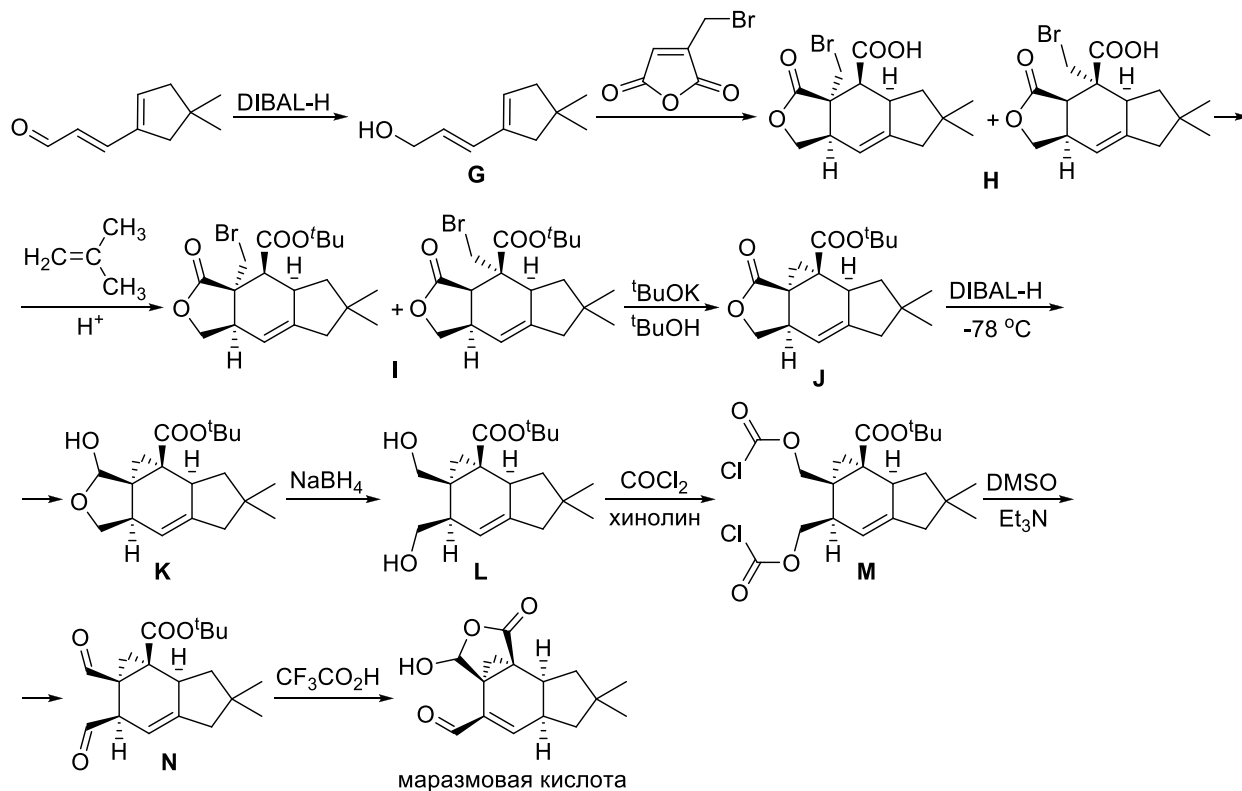


Перейдем к расшифровке синтеза маразмовой кислоты. Окислительное расщепление 4,4-диметилциклогекс-1-ена периодатом натрия при добавлении каталитических количеств тетраоксида осмия (по Лемье–Джонсону) позволяет получить диальдегид **D**. Затем альдегидная группа **D** взаимодействует с пиперидином, давая енамин, который вступает в реакцию конденсации со второй альдегидной группой, в результате чего образуется вещество **E**. Поскольку альдегидные группы в **D** неэквивалентны, то возможно два варианта конденсации с получением двух изомерных продуктов. Однако из ближайшего известного соединения нетрудно однозначно выбрать маршрут реакции. Полученный продукт **E** далее реагирует с триэтилортоформиатом в кислой среде. Структура **E** отличается от структуры ближайшего открытого в условии соединения на фрагмент –CH=CH–. Логично предположить, что этот фрагмент вводится на следующей стадии при взаимодействии с винилэтиловым эфиром в присутствии кислоты Льюиса. Тогда реакция **E** с триэтилортоформиатом приводит к получению ацеталя **F**.



Затем DIBAL-H восстанавливает карбонильную группу α,β -ненасыщенного альдегида в спиртовую. Для установления структуры **G** необязательно знать, как происходит сопряженное восстановление с участием DIBAL-H, достаточно увидеть в превращении **G** в **H** реакцию Дильса-

Альдера, для протекания которой необходимо наличие диенового фрагмента в **G**, а значит, связь C=C не затрагивается в ходе реакции. На стадии получения **H** наряду с реакцией Дильса-Альдера происходит также ацилирование спиртовой группы ангидридом. Поскольку реагирующий ангидрид несимметричен, то в результате образуется смесь двух изомерных карбоновых кислот **H**. Превращение **H** в **I** представляет собой этерификацию с образованием изомерных *трет*-бутиловых эфиров. При действии *трет*-бутилата калия получается карбанион, который осуществляет нуклеофильное замещение атома брома с образованием трехчленного цикла в продукте **J** (при этом оба изомера **I** дают один и тот же продукт). Догадаться об этом можно из последующих стадий синтеза, поскольку вплоть до получения маразмовой кислоты ни на одной стадии больше не используются основные реагенты, а маразмовая кислота содержит трехчленный цикл в своей структуре. Две следующие стадии являются процессами восстановления. DIBAL-H способен восстановить до альдегида одну сложноэфирную группу или сразу обе. NaBH₄ будет восстанавливать образовавшиеся на предыдущей стадии карбонильные группы до спиртовых (сложноэфирная группа в этих условиях не восстанавливается). Однако, из брутто-формулы **M** видно, что в его структуре присутствует *трет*-бутильная группа (иначе непонятно, откуда в соединении **M** может появиться столько атомов углерода). Значит, при действии DIBAL-H произошло восстановление лактонной группы **J** с образованием циклического полуацеталя **K**, который затем был восстановлен борогидридом натрия до диола **L** (который действительно содержит только три цикла). Двухстадийное превращение **L** в **N** представляет собой окисление спиртовых групп до альдегидных через промежуточное образование хлорформиата **M**. О глубине окисления можно сделать вывод по структуре маразмовой кислоты и наличию в ней карбонильных групп в соответствующих положениях.



2-3. Поскольку известно, что амоксициллин образуется путем присоединения 2-амино-2-(4-гидроксифенил)ацетилхлорида к ядру 6-АПК, и, судя по продуктам гидролиза, хлорангидрид реагирует с аминогруппой 6-АПК, то для упрощения решения сначала не будем рассматривать возможное взаимодействие аминогруппы заместителя с ядром амоксициллина. Поэтому рассмотрим продукты гидролиза амоксициллина **I–III**, обозначив заместитель за $RC(O)-$.

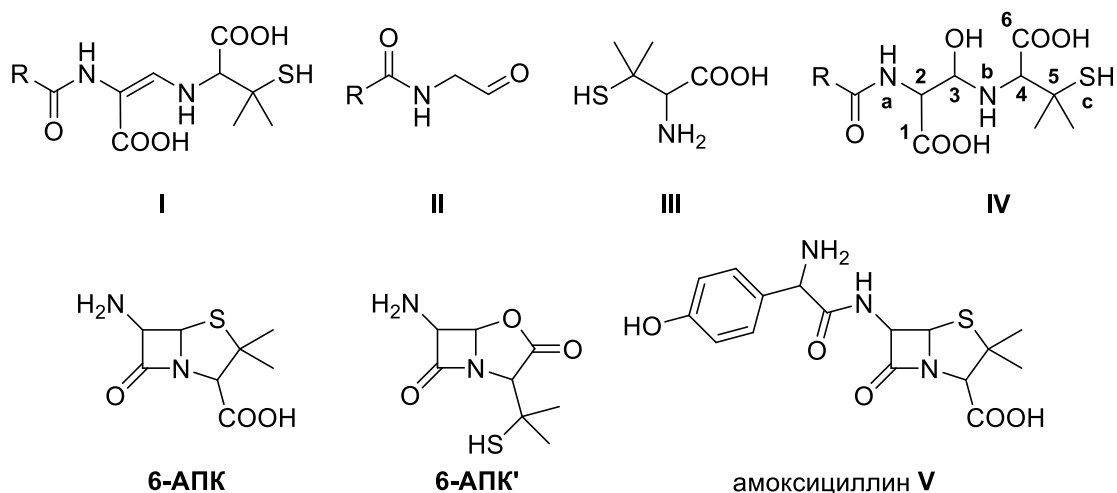
Сравним продукты гидролиза амоксициллина в кислой и щелочной средах. Видно, что структура продукта **III** полностью дублирует аналогичный фрагмент в **I**. В веществе **II** содержится альдегидная группа, однако в **I** ее не наблюдается, зато есть фрагмент карбоновой кислоты. Логично предположить, что в случае кислотного гидролиза произошло отщепление молекулы CO_2 , а в случае щелочного могла отщепиться молекула воды от исходной 6-АПК (или она могла присоединиться к продукту **I** на стадии кислотного гидролиза). Поскольку известно, что других органических продуктов гидролиза нет в обоих случаях, то количество атомов в амоксициллине совпадает с таковым в структуре **I** с точностью до молекулы

воды. А поскольку возможно добавление к I воды, то стоит рассмотреть также структуру IV.

Для удобства расшифровки структуры 6-АПК рассмотрим структуру IV, поскольку она содержит больше функциональных групп, чем I, а, значит, с ней имеется больше вариантов составить необходимое число циклов. Пронумеруем атомы в IV. Участие атома N_a в создании цикла маловероятно (он входит в состав амида), поэтому рассмотрим оставшиеся варианты. В условии сказано, что циклы должны быть конденсированными, поэтому рассмотрим пары атомов, которые могут стать общей стороной двух циклов. Тогда такая пара атомов *n-t* должна иметь возможность замкнуть два цикла, то есть каждый из атомов *n* и *t* должен будет в итоге иметь по две связи в двух конденсированных циклах и одна связь останется между *n-t*. Из этого следует два варианта: либо *n* и/или *t* является гетероатомом (не O, так как у него недостаточна максимальная валентность), либо к *n* и/или *t* присоединяется минимум одна функциональная группа. Этим условиям формально удовлетворяют пары C₂-C₃, C₃-N_b, N_b-C₄, C₄-C₆, C₄-C₅. Вариант C₄-C₅ не подходит, поскольку один из циклов должен будет образовываться с помощью метильной группы C₅. Варианты C₂-C₃, C₄-C₆ не подходят, поскольку ведут к созданию бициклических структур или трехчленных циклов. В случае N_b-C₄ один из циклов может получиться только с азиридиновым фрагментом. Остается пара C₃-N_b, а поскольку циклы должны быть конденсированными, то возможно только два варианта связывания фрагментов в конечную структуру 6-АПК и 6-АПК'. В пользу выбора структур 6-АПК и 6-АПК' в качестве решения также свидетельствует β-лактамное строение амоксициллина (один класс антибиотиков вместе с цефалоспорином C).

Для окончательного выбора структуры из двух вариантов необходимо расшифровать аббревиатуру 6-АПК. Из нарисованных вариантов это можно сделать как АминоПенициллин...К, где К может означать Кислота. Предложить название с учетом свободной тиольной группы для 6-АПК' не

представляется возможным, поэтому структурой 6-АПК будет являться вариант со свободной карбоксильной группой. Полная расшифровка аббревиатуры 6-АПК – 6-аминопенициллановая кислота. Тогда искомой структурой амоксициллина будет структура V, из которой видно, что фрагмент 2-амино-2-(4-гидроксифенил)ацетила не может участвовать в каком-либо дополнительном связывании с ядром 6-АПК.



Литература: W.J. Greenlee, R.B. Woodward, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 6075–6076.

Система оценивания:

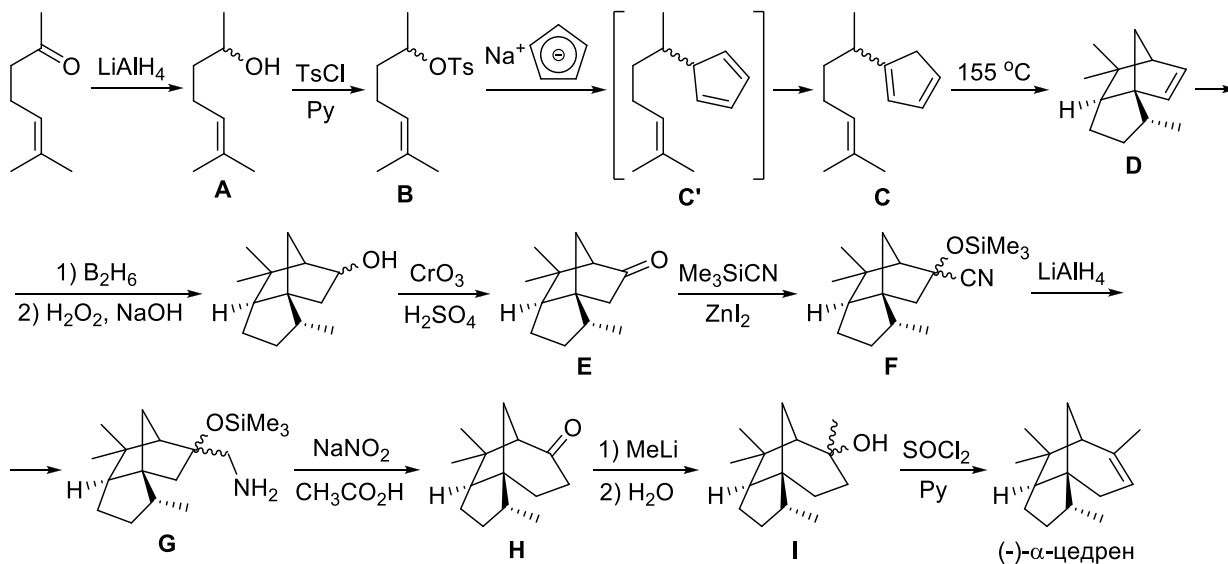
- | | |
|---|------------------|
| 1. Структурные формулы А – N – по 1.5 балла | 21 балл |
| 2. Один из вариантов структур V или V' (из 6-АПК') для амоксициллина – 3 балла
Выбор верной структуры с обоснованием – 0.5 балла | 3.5 балла |
| 3. Расшифровка аббревиатуры (6-аминопенициллановая кислота или 6-аминопенициллиновая кислота) – 0.5 балла | 0.5 балла |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 3 (автор: Качмаржик А.Д.)

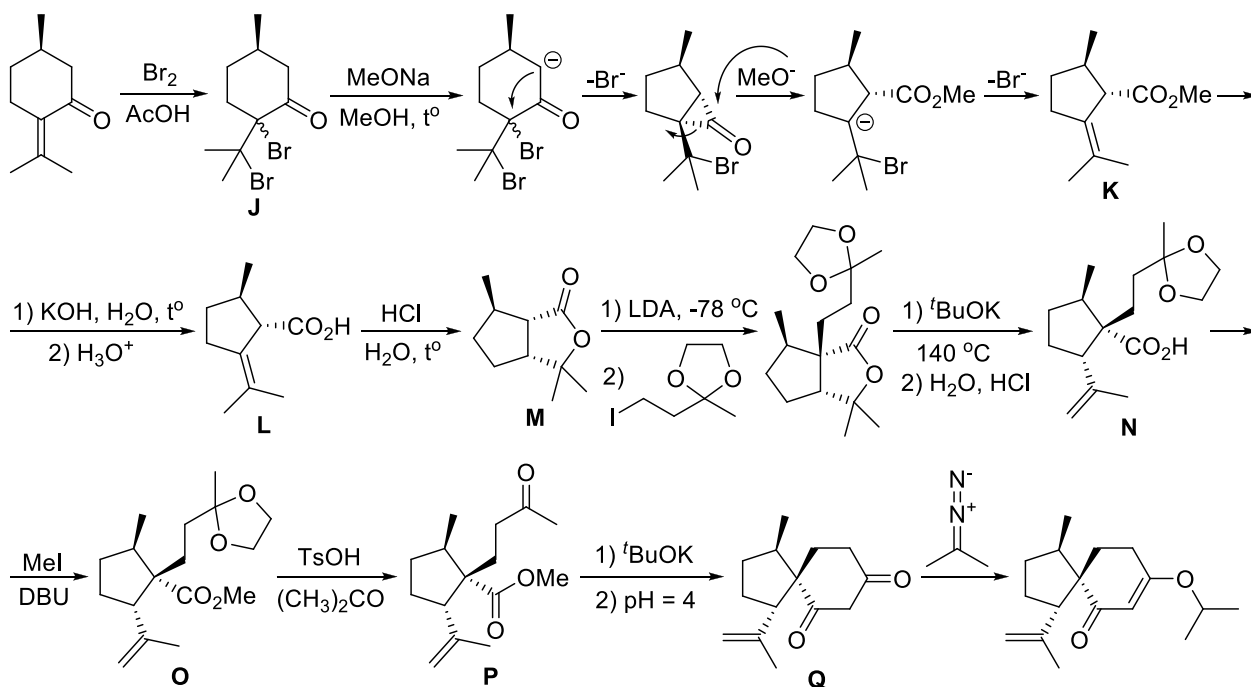
1. На первой стадии синтеза 6-метилгепт-5-ен-2-он реагирует с алюмогидридом лития, что приводит к восстановлению карбонильной группы до гидроксильной. Образовавшееся соединение А превращается в тозилпроизводное В при взаимодействии с тозилхлоридом в присутствии основания (пиридина). На следующей стадии однозначно происходит

нуклеофильное замещение тозилата циклопентадиенидом натрия. Логично предположить образование продукта со структурой **C'**, однако из такого соединения в результате последующей внутримолекулярной реакции Дильса-Альдера не может получиться соединение с таким же углеродным скелетом, как и у ближайшего открытого в схеме вещества. В то же время в случае соединения **C**, образующегося в результате изомеризации соединения **C'** (такая изомеризация будет термодинамически выгодной, так как приводит к образованию более замещённого диена), внутримолекулярная реакция Дильса-Альдера даст нужный трициклический углеродный скелет. Получающееся при этом соединение **D** вступает в реакцию Брауна с образованием вторичного спирта, который затем окисляется реагентом Джонса до кетона **E**. При действии на **E** Me_3SiCN образуется силилированный по атому кислорода циангидрин **F**. Далее цианогруппа восстанавливается алюмогидридом лития до группы $-\text{CH}_2\text{NH}_2$. При действии на амин **G** нитрита натрия в кислой среде (фактически, азотистой кислоты) образуется неустойчивая алифатическая соль диазония, которая перегруппировывается в кетон **H** с выделением молекулы азота и расширением цикла (перегруппировка Тиффно-Демьянова). Направление перегруппировки однозначно определяется из структуры конечного продукта α -цедрена. Далее происходит присоединение метиллития по карбонильной группе с образованием после стандартной обработки третичного спирта **I**. На последней стадии в результате реакции с тионилхлоридом гидроксильная группа замещается на атом хлора, после чего сразу же происходит элиминирование HCl под действием пиридина. В результате образуется (\pm)- α -цедрен (на схеме ниже для удобства для каждого из соединений **D** – **I** и α -цедрена приведён только один из двух энантиомеров).



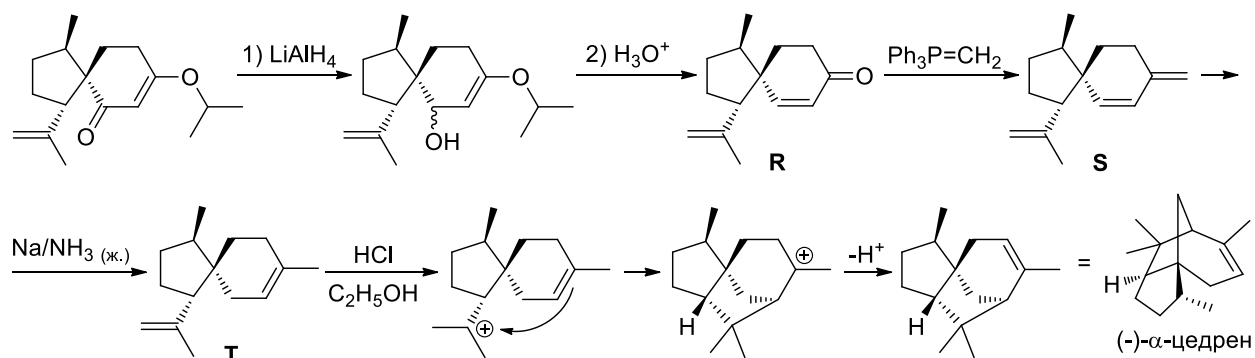
2. На первой стадии протекает присоединение брома по связи $\text{C}=\text{C}$ с образованием дибромпроизводного **J**. Судя по брутто-формуле **L**, на следующих двух стадиях формально произошло замещение двух атомов Br на атом O , что, по-видимому, соответствует элиминированию двух молекул HBr и присоединению молекулы H_2O . При этом на первой стадии также произошло сужение цикла до пятичленного. Данный процесс может произойти в результате перегруппировки Фаворского, характерной для α -галогензамещённых карбонильных соединений. При этом образуется метиловый эфир **K**, который затем гидролизуют до кислоты **L** (сигнал при 11.6 м.д. в спектре ЯМР ^1H соответствует протону карбоксильной группы). Расположение связи $\text{C}=\text{C}$ в **L** можно также установить на основании данных спектроскопии ЯМР, которые говорят об отсутствии в **J** протонов при двойной связи (такие протоны должны давать сигналы в области от ~ 4.5 до ~ 6.5 м.д. в зависимости от окружения). На следующей стадии при действии на **L** водного раствора HCl образуется изомерное соединение **M**, которое уже не содержит карбоксильного протона (и по-прежнему не содержит протонов при двойной связи). Единственный разумный вариант – внутримолекулярная циклизация с образованием лактона, что подтверждается открытой в условии структурой продукта следующей стадии синтеза. Далее соединение **M** депротонируют диизопропиламидом лития (LDA) по α -положению к лактонной группе, после чего образующийся анион алкилируют алкилиодидом. Далее на полученный продукт действуют *tert*-бутилатом

калия при нагревании с последующим добавлением водного раствора кислоты, что, судя по брутто-формуле **N**, приводит к изомеризации. Данные спектроскопии ЯМР указывают на то, что при этом вновь образуется карбоксильная группа (сигнал при 9.7 м.д.), а также образуется связь C=C, присутствующая в структуре ближайшего открытого на схеме соединения (два сигнала при 4.8 и 4.75 м.д.; сигнал при 3.9 м.д. соответствует диоксалановой группе). Это может быть объяснено протеканием реакции элиминирования с группой $-\text{CO}_2^-$ в качестве уходящей. Образующуюся в результате кислоту **N** метилируют по карбоксильной группе метилиодидом в присутствии основания DBU. После этого под действием *para*-толуолсульфоновой кислоты в ацетоне протекает расщепление диоксалановой защитной группы с образованием кетона **P**. Дальнейшая внутримолекулярная конденсация Дикмана приводит к получению вещества **Q**, содержащего спиросочленённые пяти- и шестичленные циклы. Затем при действии 2-диазопропана образуется эфир енола, структура которого приведена в условии (реакция аналогична метилированию карбоксильной группы диазометаном).



Судя по брутто-формуле **R**, при действии на эфир енола алюмогидридом лития с последующей обработкой водным раствором кислоты формально происходит замещение изопропоксигруппы на атом водорода. Можно

предложить механизм реакции, фактически соответствующий такому замещению (нуклеофильное присоединение гидрид-иона по связи С=С и последующее отщепление изопронат-иона). Однако образующееся в результате соединение должно далее восстанавливаться алюмогидридом лития до ненасыщенного или насыщенного спирта. С другой стороны, следующая стадия однозначно является реакцией Виттига, для протекания которой вещество **R** должно содержать карбонильную группу. Возникшие противоречия можно объяснить следующим образом. Вначале алюмогидрид лития восстанавливает карбонильную группу до спиртовой, на чём реакция восстановления останавливается. Затем при действии водного раствора кислоты происходит гидролиз эфира енола с образованием карбонильной группы, после чего отщепляется молекула воды и образуется ненасыщенный кетон **R**. Последующая реакция Виттига приводит к получению диена **S**, который восстанавливают натрием в жидком аммиаке до (-)- α -акорадиена **T**. В кислой среде соединение **T** циклизуется в (-)- α -цедрен.



Литература:

- 1) E.G. Breitholle, A.G. Fallis, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 1964–1968.
- 2) D. Solas, J. Wolinsky, *J. Org. Chem.*, **1983**, 48, 670–673.

Система оценивания:

- | | |
|--|------------------|
| 1. Структурные формулы A – I – по 1 баллу | 9 баллов |
| 2. Структурная формула J – 1 балл | 16 баллов |
| Структурные формулы K – T – по 1.5 балла | |

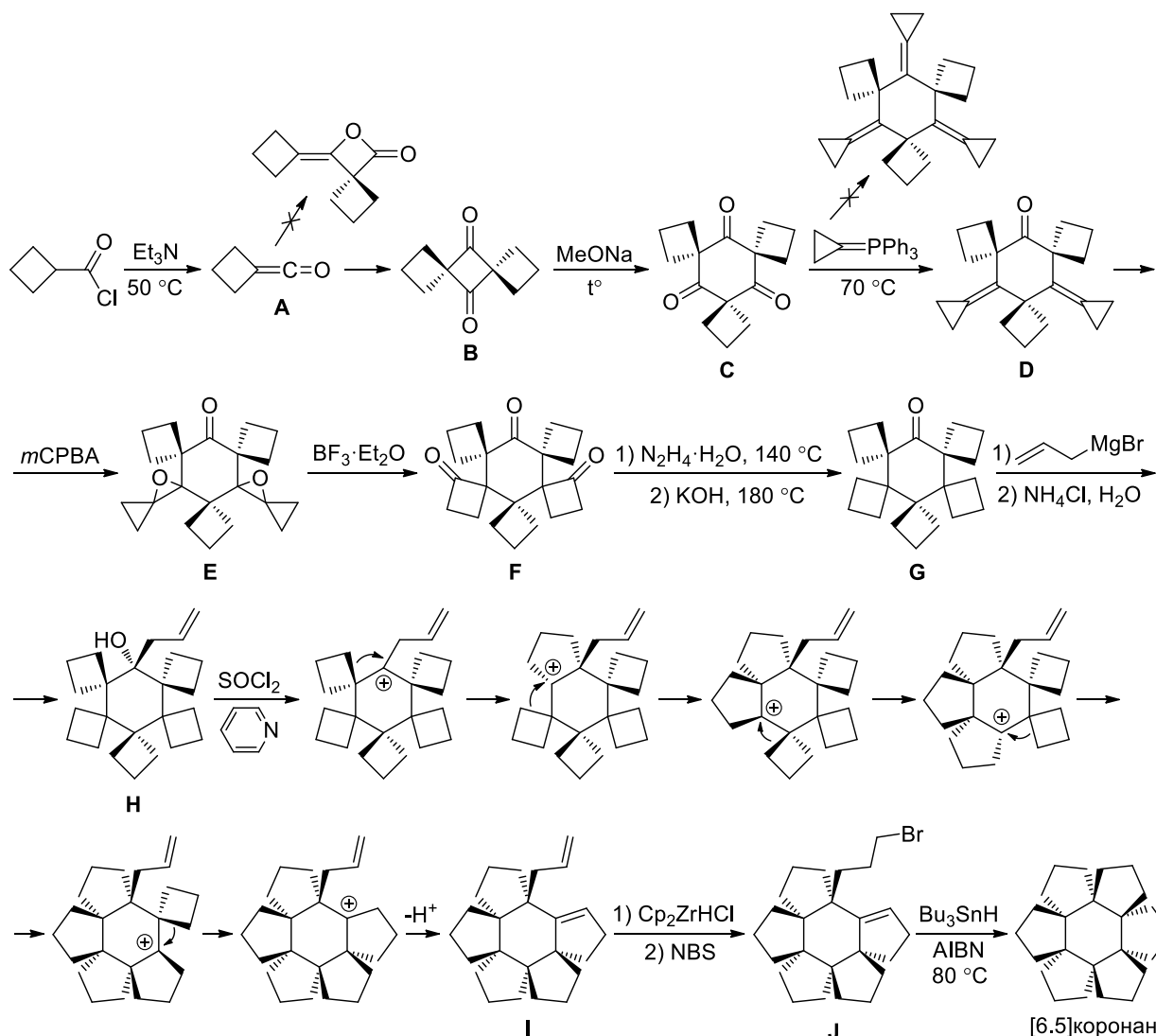
ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 4 (автор: Швед А.М.)

1. На первой стадии синтеза [6.5]коронана хлорангидрид циклобутанкарбоновой кислоты нагревают с основанием триэтиламино. Образование при этом нестабильного интермедиата наталкивает на мысль, что **A** – это триметиленкетен. Действительно, образование кетена из исходного хлорангидрида соответствует отщеплению молекулы HCl, что является вполне логичным при действии основания. Для кетенов характерна димеризация по реакции [2+2]-циклоприсоединения либо между связями C=C двух молекул кетена, либо между связью C=C одной молекулы и связью C=O другой молекулы. Однако во втором случае образуются производные оксетан-2-она, которые в случае кетена **A** никак не могут давать 2 сигнала в спектре ЯМР ¹H. Значит, **B** образуется в результате [2+2]-циклоприсоединения между связями C=C двух молекул кетена **A**. Отсутствие сопряжённых двойных связей говорит о том, что димеризация идёт по схеме «голова к хвосту», то есть в результате образуется производное циклобутан-1,3-диона, а не циклобутан-1,2-диона. Поскольку **C** имеет в полтора раза большую молярную массу, чем **B**, то оно является тримером кетена. Совпадение количеств сигналов в спектрах ЯМР для **B** и **C** говорит о том, что **C**, так же как и **B**, должно иметь высокую степень симметрии. Логично предположить, что **C** является производным циклогексан-1,3,5-триона. Дальнейшее взаимодействие с илидом фосфора является реакцией Виттига. Если предположить, что в реакцию вступают все три карбонильные группы **C**, то продукт должен иметь брутто-формулу C₂₄H₃₀, что не соответствует массовому содержанию углерода в **D**. Предположим, что реагируют только две карбонильные группы. Тогда продукт имеет брутто-формулу C₂₁H₂₆O, что сходится с массовым содержанием углерода. Дальнейшее окисление *мета*-хлорнадбензойной кислотой (*m*CPBA) может привести либо к эпоксидированию связей C=C, либо к реакции Байера-Виллигера с карбонильной группой, либо к протеканию обеих реакций. Однако в случае реакции Байера-Виллигера должно произойти расширение цикла до

семичленного с образованием лактона, а, по условию, ни одно из веществ, представленных на схеме, не содержит циклов, большего размера, чем шестичленные. Значит, **E** представляет собой диэпоксид. Взаимодействие **E** с кислотой Льюиса BF_3 , по-видимому, является одной из двух стадий, на которых происходят перегруппировки с расширением цикла. Логичным является вариант с протеканием аналога пинакон-пинаколиновой перегруппировки, поскольку в этом случае неустойчивые трёхчленные циклы смогут расшириться до четырёхчленных. Протекание такого процесса подтверждается данными ИК-спектроскопии для соединения **F**. Интенсивные полосы в области $1650\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ соответствуют колебаниям связей $\text{C}=\text{O}$. Поскольку **F** даёт две полосы в этой области, то, по-видимому, оно содержит как минимум два типа карбонильных групп, а продукт пинакон-пинаколиновой перегруппировки как раз и имеет карбонильные группы двух типов. Следующая стадия является восстановлением карбонильных групп до метиленовых по Кижнеру-Вольфу. Поскольку в ИК-спектре **G** присутствует одна полоса колебаний в области $1650\text{--}1800\text{ см}^{-1}$, то восстанавливаются только карбонильные группы одного типа. Логично предположить, что восстановление стерически более доступных карбонильных групп в четырёхчленных циклах будет идти быстрее. Тогда **G** является производным циклогексанона. Дальнейшее присоединение аллилмагнибромиды приводит к получению спирта **H**. Судя по брутто-формуле **I**, при действии на **H** SOCl_2 формально происходит отщепление молекулы H_2O . Отсутствие четырёхчленных циклов в структуре **I** говорит о том, что на этой стадии произошло расширение таких циклов до пятичленных. Логично предположить, что при действии на **H** SOCl_2 образуется карбокатион, который в результате серии перегруппировок с расширением цикла превращается в соединение **I**, содержащее 5 пятичленных циклов (вариант замыкания шестого пятичленного цикла на этой стадии не подходит, так как в **I** всего должно быть шесть циклов). Присоединение к **I** реагента Шварца (Cr_2ZrHCl) с последующим действием NBS формально является присоединением HBr по

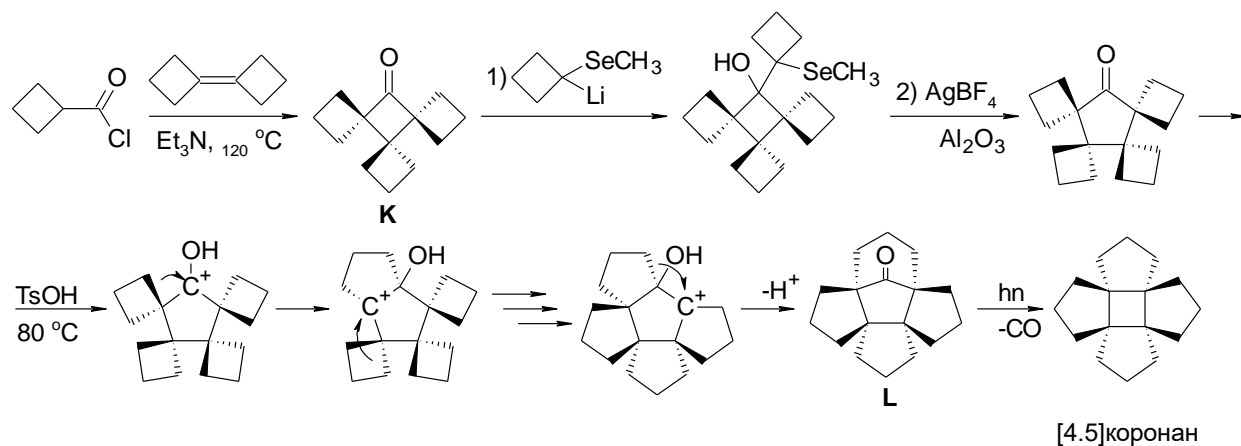
связи C=C против правила Марковникова. Образующееся при этом вещество **J** далее циклизуется в [6.5]коронан по радикальному механизму при действии $\text{Bu}_3\text{SnH/AIBN}$.



2. Выход [6.5]коронана $\eta = 0.70 \cdot 0.68 \cdot 0.50 \cdot 0.98 \cdot 0.71 \cdot 0.49 \cdot 0.60 \cdot 0.92 \times 0.82 \cdot 0.08 = 0.0029$ (0.29%).

3. На первой стадии синтеза [4.5]коронана образующийся из хлорангирида циклобутанкарбоновой кислоты триметиленкетен не димеризуется, как в предыдущем синтезе, а вступает в реакцию [2+2]-циклоприсоединения с би(циклобутилиденом). К карбонильной группе получившегося вещества **K** присоединяют литийорганическое соединение, что должно приводить к образованию третичного спирта. Дальнейшая реакция с тетрафтороборатом серебра неочевидна, однако структура продукта приведена в условии. При действии кислоты на получившееся соединение

происходит последовательность катионных перегруппировок с расширением цикла, в результате которых образуется кетон **L**. При облучении **L** теряет молекулу CO, превращаясь в [4.5]коронан.



Литература:

- 1) D. Wehle, L. Fitjer, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 130–132.
- 2) D. Wehle, N. Schormann, L. Fitjer, *Chem. Ber.*, **1988**, 121, 2171–2177.
- 2) L. Fitjer, U. Quabeck, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1987**, 26, 1023–1025.

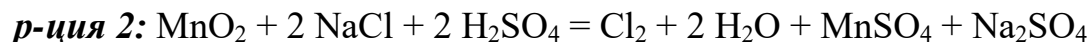
Система оценивания:

- | | |
|---|------------------|
| 1. Структурные формулы A – J – по 2 балла | 20 баллов |
| 2. Расчёт выхода – 1 балл | 1 балл |
| 3. Структурные формулы K и L – по 2 балла | 4 балла |
| ИТОГО: 25 баллов | |

Химия и жизнь

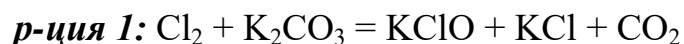
Решение задачи 1 (автор: Седов И.А.)

1. Очевидно, что газ Y_1 , получаемый взаимодействием H_2SO_4 , $NaCl$ и оксидов марганца – Cl_2 :



(Возможны варианты с другими исходными оксидами марганца: Mn_2O_3 , Mn_3O_4 , продуктом $NaHSO_4$).

При промывании растительной золы получают поташ K_2CO_3 (Y_2). Пропускание хлора через его раствор сопровождается выделением углекислого газа CO_2 (Y_3) и образованием раствора Y , содержащего гипохлорит и хлорид калия:



2. Рассчитаем молярную массу двухосновной кислоты X_4 :

$M(X_4) = 2 \cdot 1000 / (24.6 \cdot 0.490) = 165.9$ г/моль. Если это органическая дикарбоновая кислота $Z(COOH)_2$, то $M(Z) \approx 166 - 2 \cdot 45 = 76$ г/моль, что соответствует C_6H_4 . Значит, X_4 – одна из изомерных фталевых кислот. Кислота X_1 в таком случае должна также содержать бензольное кольцо. Ее молярная масса $M(X_3) = n \cdot 1000 / (14.9 \cdot 0.490) = 137n$ г/моль, где n – основность. Если $n = 1$, то молярная масса X_1 меньше, чем X_4 , на 29 г/моль. Это соответствует замене одной карбоксильной группы на аминогруппу, что происходит в результате перегруппировки Гофмана амида (либо имида в случае фталевой кислоты) кислоты X_4 под действием гипохлорита.

Далее аналогично найдем:

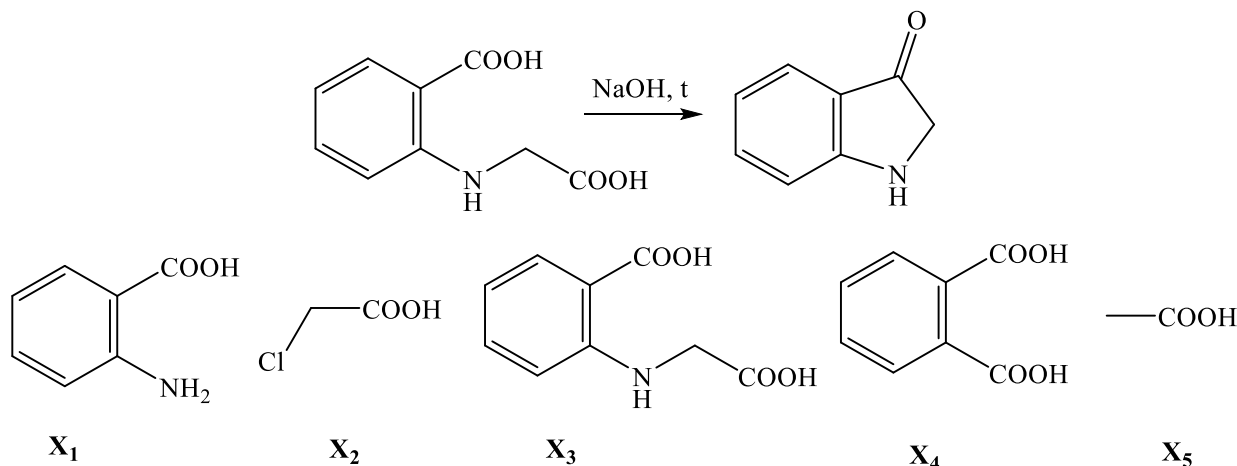
$M(X_5) = n \cdot 1000 / (34 \cdot 0.490) = 60n$ г/моль, при $n = 1$ получаем уксусную кислоту CH_3COOH .

$M(X_2) = n \cdot 1000 / (21.6 \cdot 0.490) = 94.5n$ г/моль, при $n = 1$ с учетом того, что эта кислота образуется при хлорировании уксусной, находим формулу $CH_2ClCOOH$.

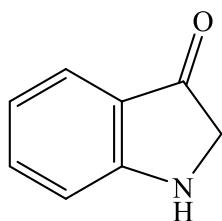
$M(X_3) = n \cdot 1000 / (20.9 \cdot 0.490) = 97.6n$ г/моль. При нагревании $CH_2ClCOONa$ и $NaOOC C_6H_4NH_2$ в результате нуклеофильного замещения

может образоваться натриевая соль двухосновной кислоты состава $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{COOH}$, имеющей молярную массу 195 г/моль, что соответствует $n = 2$.

Дальнейшее превращение этой кислоты при нагревании со щелочью наводит на мысль о том, что заместители бензольного кольца находятся в о-положении, и происходит внутримолекулярная циклизация. Значит, остальные кислоты также о-замещенные.



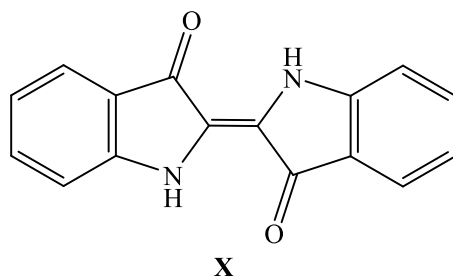
3. Раствор **X** реагирует с раствором, содержащим гипохлорит калия, при этом обесцвечивание соответствует полному окислению **X**. Согласно условию, в сорокаградусном растворе концентрация гипохлорита равна $40 / 22.4 = 1.79 \text{ M}$, т.к. из 1 моля хлора образуется 1 моль KClO . Если принять плотность раствора **X** 1 г/мл, то по условию масса **X** в 236 мл этого раствора равна $236/1009 = 0.234 \text{ г}$. В реакции окисления 1 моль NaClO может отдать органическому соединению 1 атом кислорода, или 2 электрона. С 1 молем NaClO реагирует $0.234 \cdot 1000 / 1.79 = 131 \text{ г X}$. Выше мы установили, что **X** образуется при окислении соединения со структурой:



Его молярная масса 133 г/моль, а значит, в результате окисления его молекула теряет 2 атома водорода (что как раз соответствует двухэлектронному окислению). С учетом наличия центра симметрии у

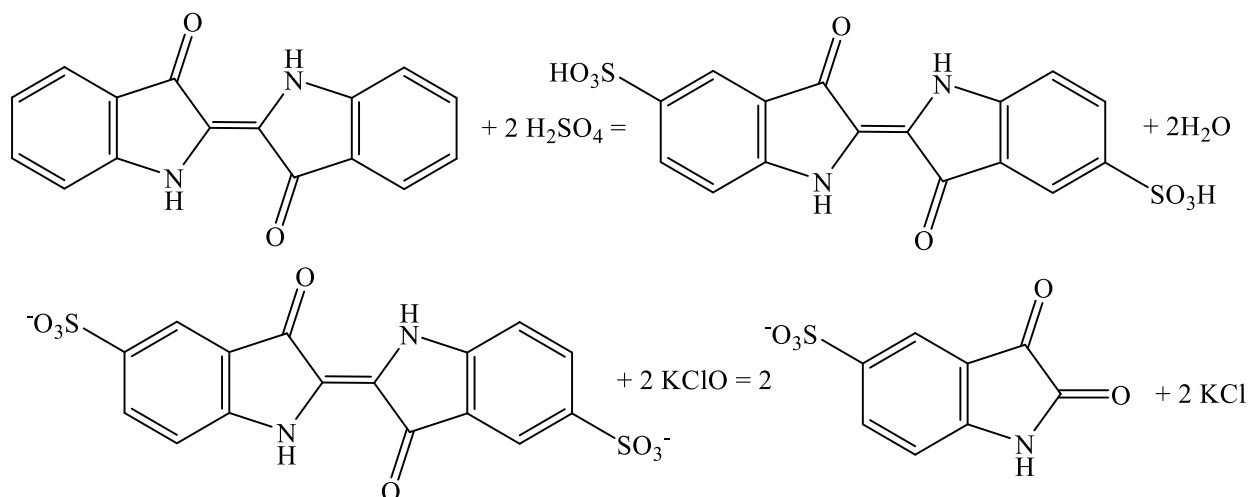
молекулы X следует предположить окислительную димеризацию с образованием транс-продукта.

X – индиго, известный с древности природный краситель:



Во времена Бертолле еще не было синтезировано ни одного органического соединения, и многие считали это принципиально невозможным (витализм). Индиго получали исключительно из растений.

4. Метод бертоллиметрии, называемый теперь титрованием, применялся для определения концентрации раствора, содержащего гипохлорит калия. В присутствии серной кислоты происходит сульфирование индиго с образованием индигокармина. Гипохлорит калия окисляет индигокармин с разрушением двойной связи и обесцвечиванием раствора:



Таким образом, индигокармин оказывается одновременно и реагентом, и индикатором титрования. В присутствии большого избытка гипохлорита продукт окисления может незначительно реагировать с ним дальше, с чем и связано требование к порядку добавления.

5. Как и сейчас, раствор гипохлорита применялся для отбеливания тканей (названного Декрузиллем бертолливанием), которое осуществлялось на

специальном заводе (бертоллячная).

6. Бертолетова соль – хлорат калия KClO_3 , бертоллиды – соединения с нестехиометрическим составом, не соответствующим закону кратных отношений, а также дерево бертолетия – бразильский орех.

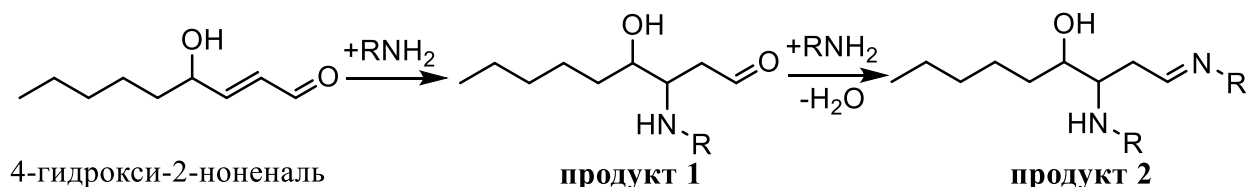
Система оценивания:

- | | | |
|---|--|------------|
| 1 | формулы Y_1 , Y_2 и Y_3 по 1.5 балла
состав раствора Y по 1.5 балла
уравнения реакций 1 и 2 по 1 баллу | 8 баллов |
| 2 | Структурные формулы X_1 , X_2 , X_3 , X_4 и X_5 по 1.5 балла | 7.5 баллов |
| 3 | Структурная формула X – 2.5 балла,
Указание на растительное сырье – 0.5 балла | 3 балла |
| 4 | Упоминание титрования – 1 балл,
уравнения реакций (2 шт) по 1 баллу,
объяснение порядка добавления – 0.5 балла | 3.5 балла |
| 5 | упоминание отбеливания | 1 балл |
| 6 | Любые 2 примера по 0.5 балла,
объяснение значений терминов – 0.5 баллов | 2 балла |

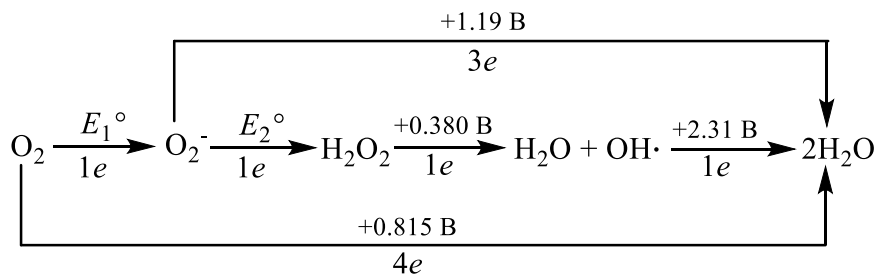
ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 2 (автор: Курамшин Б.К.)

1. 4-гидрокси-2-ноненаль присоединяет первую молекулу RNH_2 по Михаэлю к двойной связи, а вторую – к карбонильной группе. Значит, можно записать следующие структуры искомым веществ.



2. Для процесса восстановления кислорода по данным таблицы можно составить диаграмму Латимера.



Для нахождения E_2° изменение энергии Гиббса при восстановлении O_2^- до H_2O представим как сумму изменений энергии Гиббса трех одноэлектронных процессов^o:

$$-3F \cdot 1.19 = -1F \cdot E_2^\circ - 1F \cdot 0.38 - 1F \cdot 2.31$$

$$E_2^\circ = 3 \cdot 1.19 - 0.38 - 2.31 = 0.88 \text{ В.}$$

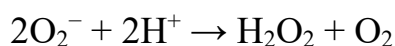
Аналогично, перенос восстановления кислорода до воды представим как последовательность восстановления до супероксид-аниона, затем его – до воды.

$$-4F \cdot 0.815 = -1F \cdot E_1^\circ - 3F \cdot 1.19$$

$$E_1^\circ = 4 \cdot 0.815 - 3 \cdot 1.19 = -0.31 \text{ В.}$$

Как видим, действительно, одноэлектронное восстановление кислорода наименее выгодно.

3. В реакции диспропорционирования O_2^- и окислителем, и восстановителем выступает супероксид-анион.



Разность потенциалов этой реакции равна $E_2^\circ - E_1^\circ$. Исходя из этого, можно рассчитать изменение энергии Гиббса.

$$\Delta_r G^\circ = -nFE^\circ = -F(E_2^\circ - E_1^\circ) = -96485 \cdot (0.88 + 0.31) = -114800$$

$$\text{кДж/моль} = -114.8 \text{ кДж/моль}$$

4. Выразим концентрации $[\text{O}_2^-]$ и $[\text{HO}_2]$ при $\text{pH} = 7.4$ и общей концентрации $1.0 \cdot 10^{-6} \text{ M}$.

$$\begin{cases} K_1 = \frac{[\text{O}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{HO}_2]} \\ [\text{O}_2^-] + [\text{HO}_2] = c \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} [\text{O}_2^-] = c \cdot \frac{K_1}{K_1 + [\text{H}^+]} = 10^{-6} \cdot \frac{1.6 \cdot 10^{-5}}{1.6 \cdot 10^{-5} + 10^{-7.4}} = 9.98 \cdot 10^{-7} \text{ M} \\ [\text{HO}_2] = c \cdot \frac{[\text{H}^+]}{K_1 + [\text{H}^+]} = 10^{-6} \cdot \frac{10^{-7.4}}{1.6 \cdot 10^{-5} + 10^{-7.4}} = 2.48 \cdot 10^{-9} \text{ M} \end{cases}$$

Общая скорость реакции диспропорционирования равна сумме скоростей второй и третьей стадии.

$$r = r_2 + r_3 = k_2[HO_2]^2 + k_3[HO_2][O_2^-]$$

$$r = 8.3 \cdot 10^5 \cdot (2.48 \cdot 10^{-9})^2 + 9.7 \cdot 10^7 \cdot 2.48 \cdot 10^{-9} \cdot 9.98 \cdot 10^{-7} = 2.40 \cdot 10^{-7} \text{ моль/(л} \cdot \text{с)}$$

5. Выразим скорость через общую концентрацию и мольные доли (α) протонированной и депротонированной формы супероксид-аниона.

$$\begin{aligned} r = r_2 + r_3 &= k_2[HO_2]^2 + k_3[HO_2][O_2^-] = k_2(\alpha_{HO_2} c)^2 + k_3(\alpha_{HO_2} c) \cdot (\alpha_{O_2^-} c) = c^2(k_2 \alpha_{HO_2}^2 + k_3 \alpha_{HO_2} \alpha_{O_2^-}) = \\ &= c^2[k_2 \alpha_{HO_2}^2 + k_3 \alpha_{HO_2} (1 - \alpha_{HO_2})] = c^2[(k_2 - k_3) \alpha_{HO_2}^2 + k_3 \alpha_{HO_2}] \end{aligned}$$

Мольная доля однозначно задается рН раствора, поэтому достаточно найти мольную долю, при которой скорость максимальна. Функция $r(\alpha_{HO_2})$ – парабола, максимум которой расположен в вершине.

$$\alpha_{HO_2}^{\max} = -\frac{k_3}{2(k_2 - k_3)} = \frac{9.7 \cdot 10^7}{2 \cdot (9.7 \cdot 10^7 - 8.3 \cdot 10^5)} = 0.504$$

Воспользуемся результатами пункта 4, чтобы связать рН с мольной долей.

$$[HO_2] = c \cdot \frac{[H^+]}{K_1 + [H^+]}, \Rightarrow \alpha_{HO_2} = \frac{[HO_2]}{c} = \frac{[H^+]}{K_1 + [H^+]} \Rightarrow [H^+] = \frac{\alpha_{HO_2} K_1}{1 - \alpha_{HO_2}}$$

$$[H^+] = \frac{0.504 \cdot 1.6 \cdot 10^{-5}}{1 - 0.504} = 1.63 \cdot 10^{-5} \text{ М.}$$

$$\text{pH} = -\lg[H^+] = 4.79.$$

6. Лимитирующая стадия определяет скорость всей реакции. Поскольку у реакций с окисленной и восстановленной Cu-SOD константы скорости одинаковы, то скорости лимитирующих стадий для этих двух форм также равны.

Скорость замещения лиганда (3) и скорость переноса электрона (2) зависят от степени окисления иона металла, поэтому скорость стадий (2) и (3) различна. В то же время, поскольку форма канала в двух формах фермента одинакова, то скорость переноса через канал для двух форм фермента близка. Значит, лимитирующая стадия – (1).

Система оценивания:

- | | | |
|----|---|-----------------|
| 1. | 3 структурные формулы по 2 балла | 6 баллов |
| 2. | Расчет двух потенциалов E_1°, E_2° – по 1.5 балла | 3 балла |
| 3. | Расчет энергии Гиббса – 2 балла. | 2 балла |
| | Формула без расчета – 1 балл. | |
| 4. | Расчет концентраций O_2^- и HO_2 – по 2 балла. | 6 баллов |
| | Расчет скорости – 2 балла | |
| | Расчет α^{\max} – 3 балла | |
| 5. | Расчет $[H^+]$ – 2 балла | 6 баллов |
| | Расчет рН – 1 балл | |
| 6. | Выбор лимитирующей стадии с обоснованием – 2 балла | 2 балла |
| | Выбор без обоснования – 0 баллов | |

ИТОГО: 25 баллов

Физическая химия

Решение задачи 1 (автор: Зима А.М.)

1. Обозначим вместимость корпуса огнетушителя за V_0 , а массу CO_2 в нем за m_0 . Поскольку огнетушитель находится в состоянии термодинамического равновесия, в нем содержится $\text{CO}_{2(\text{ж.})}$ в равновесии со своим насыщенным паром. Таким образом, можно воспользоваться выражением из условия задачи и найти давление $\text{CO}_{2(\text{г.})}$ в ОУ-4

$$\lg p = 4.707 - \frac{861.8}{298 - 1.267} = 1.80, p = 63.5 \text{ атм.}$$

Объем $\text{CO}_{2(\text{г.})}$ в ОУ-4 составляет $V_{\text{г}} = \frac{m_{\text{г}}RT}{Mp}$, а массу $\text{CO}_{2(\text{ж.})}$ можно представить как $m_{\text{ж}} = \rho V_{\text{ж}}$. Обозначим долю $\text{CO}_{2(\text{г.})}$ от вместимости ОУ-4 за $\alpha = \frac{V_{\text{г}}}{V_0}$ и составим уравнение массобаланса

$$m_0 = \frac{Mp\alpha V_0}{RT} + \rho V_0(1 - \alpha).$$

Решим полученное уравнение

$$3800 = \frac{44 \cdot 63.5 \cdot 5.4 \cdot \alpha}{0.082 \cdot 298} + 771 \cdot 5.4 \cdot (1 - \alpha),$$

откуда $\alpha = 0.102$, или 10 %.

2. Максимальная масса CO_2 получится в том случае, если весь огнетушитель будет заполнен жидким CO_2 , поскольку плотность жидкости больше, чем плотность газа. Тогда $m_{\text{max}} = \rho V_0 = 0.771 \cdot 5.4 = 4.2$ кг. Однако, поскольку весь ОУ-4 будет заполнен жидкостью, при повышении температуры даже на один градус произойдет увеличение объема жидкости и взрыв.

3. а) Для выброса порошка CO_2 должен его полностью вытеснить из огнетушителя (при этом кинетическую энергию порошка в момент выброса можно принять равной нулю, поскольку речь идет о минимальном значении давления CO_2). Происходит расширение газа от начального давления p_x и объема V_1 до $p_0 = 1$ атм и V_2 . Найдем исходный объем CO_2 $V_1 = V_2 - \frac{m}{\rho} = 5 - \frac{4}{2.16} = 3.15$ л. Поскольку известно, что

$$\Delta U = 28.1 \left(\frac{\text{Дж}}{\text{моль}} \cdot \text{К} \right) \cdot n(T_2 - T_1) = W = -p_0(V_2 - V_1),$$

можно записать

$$28.1 \cdot n(T_2 - T_1) = \frac{28.1}{R} \cdot (p_0V_2 - p_xV_1) = -p_0V_2 + p_0V_1,$$

Откуда

$$p_x = -\frac{-p_0V_2 + p_0V_1}{28.1 \cdot V_1} R + \frac{p_0V_2}{V_1} = -\frac{-1 \cdot 5 + 1 \cdot 3.15}{28.1 \cdot 3.15} 8.314 + \frac{1 \cdot 5}{3.15} = 1.8 \text{ атм.}$$

б) В случае вылета порошка со скоростью 300 км/ч необходимо учесть его кинетическую энергию, которая составит

$$\frac{mv^2}{2} = \frac{4 \cdot \left(300 \cdot \frac{1000}{3600}\right)^2}{2} = 13.9 \text{ кДж.}$$

Тогда

$$\frac{28.1}{R} \cdot (p_0V_2 - p_xV_1) + \frac{mv^2}{2} = -p_0V_2 + p_0V_1,$$

откуда

$$p_x = -\frac{-p_0V_2 + p_0V_1 - \frac{mv^2}{2}}{28.1 \cdot V_1} R + \frac{p_0V_2}{V_1} = \frac{5 - 3.15 + 13900 \cdot 10^3 / (1.01325 \cdot 10^5)}{28.1 \cdot 3.15} \cdot 8.314 + \frac{5}{3.15} = 15 \text{ атм.}$$

4. а) ОП-4. Поскольку объем, в котором находится CO_2 при нагревании не меняется, максимальная температура задается соотношением $T_{max} = T_1 \frac{p_{max}}{p_0} = 298 \cdot \frac{91 \cdot 1.01325}{15} = 1832 \text{ K}$, то есть взрыв от повышения давления CO_2 баллону не грозит.

б) ОУ-4. Максимальное давление в баллоне выше, чем 100 атм, поэтому использовать приближение идеального газа мы здесь не можем. Найдем максимальную плотность CO_2 , допустимую в баллоне $\rho_{max} = \frac{m_0}{V_0} = \frac{3.8}{5.4} = 0.704 \text{ г/см}^3$, что из справочных данных соответствует температуре $T_{max} = 323 \text{ K}$.

5. а) углекислотный, поскольку MacBook – ценное устройство, которое будет невозможно очистить от порошка для дальнейшей эксплуатации,

б) порошковый, поскольку горение книги сопровождается тлением, потушить ее при помощи углекислотного огнетушителя не удастся,

в) порошковый, поскольку есть опасность задохнуться в большом количестве CO_2 ,

г) порошковый, поскольку твердый CO_2 имеет низкую температуру и есть риск обморожения,

д) ни один из указанных, поскольку натрий горит в CO_2 .

6. «451 градус по Фаренгейту» – произведение Рэя Брэдбери, в котором идет речь о сжигании книг, находящихся под запретом. Название расшифровывается в эпиграфе книги: «451 градус по Фаренгейту – температура, при которой воспламеняется и горит бумага». Альтернативная версия, что в названии книги перепутаны шкалы Фаренгейта и Цельсия, и бумага воспламеняется при $451\text{ }^\circ\text{C}$, также засчитывается.

Система оценивания:

- | | |
|---|-------------------|
| 1. Давление насыщенного пара – 1.5 балла | 4.5 балла |
| Уравнение массобаланса – 1.5 балла | |
| Процент от вместимости ОУ-4 – 1.5 балла | |
| 2. Максимальная масса – 1 балл | 2 балла |
| Температура – 1 балл | |
| 3. а) Расчет начального объема, занятого газом – 1 балл | 7 баллов |
| минимальное давление – 3 балла | |
| б) Расчет кинетической энергии – 1 балл | |
| реальное давление – 2 балла | |
| 4. Максимальная температура для ОП-4 – 1.5 балла | 3 балла |
| Максимальная температура для ОУ-4 – 1.5 балла | |
| 5. Верный выбор с пояснением – $5 \cdot 1.5$ балла | 7.5 баллов |
| 6. Автор – 0.5 балла | 1 балл |
| Соответствие температуры – 0.5 балла | |

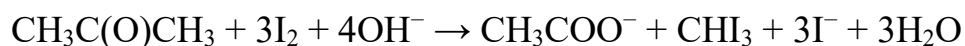
ИТОГО:25 баллов

Решение задачи 2 (автор: Курамшин Б.К.)

1. В кислой среде идёт замещение только одного атома водорода на иод:



В щелочной среде идет замещение всех трёх атомов водорода с последующим отщеплением иодоформа:



Последняя реакция служит качественной реакцией на метилкетоны (группу $-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$). Также ее можно применять для обнаружения

гидроксиэтильной группы $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$.

2. Пусть выражение для скорости реакции имеет вид $r = k[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]^a[\text{H}^+]^b[\text{I}^-]^c$. Тогда отношение двух скоростей не зависит от константы скорости:

$$\frac{r_1}{r_2} = \left(\frac{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_1}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_2}\right)^a \cdot \left(\frac{[\text{H}^+]_1}{[\text{H}^+]_2}\right)^b \cdot \left(\frac{[\text{I}^-]_1}{[\text{I}^-]_2}\right)^c$$

$$\ln\left(\frac{r_1}{r_2}\right) = a \cdot \ln\left(\frac{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_1}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_2}\right) + b \cdot \ln\left(\frac{[\text{H}^+]_1}{[\text{H}^+]_2}\right) + c \cdot \ln\left(\frac{[\text{I}^-]_1}{[\text{I}^-]_2}\right)$$

Подставив в полученное выражение данные из таблицы для трёх пар строчек, получим следующую систему уравнений относительно a, b, c :

$$\begin{cases} \ln\left(\frac{1.05 \cdot 10^{-4}}{5.30 \cdot 10^{-5}}\right) = a \cdot \ln\left(\frac{0.110}{0.130}\right) + b \cdot \ln\left(\frac{0.70}{0.30}\right) + c \cdot \ln\left(\frac{0.012}{0.017}\right) \\ \ln\left(\frac{1.05 \cdot 10^{-4}}{3.06 \cdot 10^{-4}}\right) = a \cdot \ln\left(\frac{0.110}{0.250}\right) + b \cdot \ln\left(\frac{0.70}{0.90}\right) + c \cdot \ln\left(\frac{0.012}{0.023}\right) \\ \ln\left(\frac{1.05 \cdot 10^{-4}}{1.65 \cdot 10^{-4}}\right) = a \cdot \ln\left(\frac{0.110}{0.270}\right) + b \cdot \ln\left(\frac{0.70}{0.45}\right) + c \cdot \ln\left(\frac{0.012}{0.012}\right) \end{cases}$$

$$\begin{cases} 0.693 = -0.167a + 0.847b - 0.348c \\ 1.070 = 0.821a + 0.251b + 0.651c \\ -0.452 = -0.898a + 0.442b \end{cases}$$

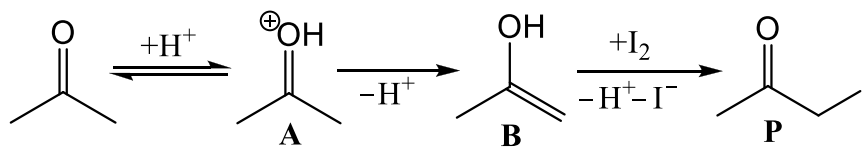
Решением этой системы уравнений является $a = 1.00$, $b = 1.01$, $c = -0.009$. С учётом округления получаем, что $\rho(\text{C}_3\text{H}_6\text{O}) = 1$, $\rho(\text{H}^+) = 1$, $\rho(\text{I}_2) = 0$.

Кинетическое уравнение имеет вид $r = k[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}][\text{H}^+]$.

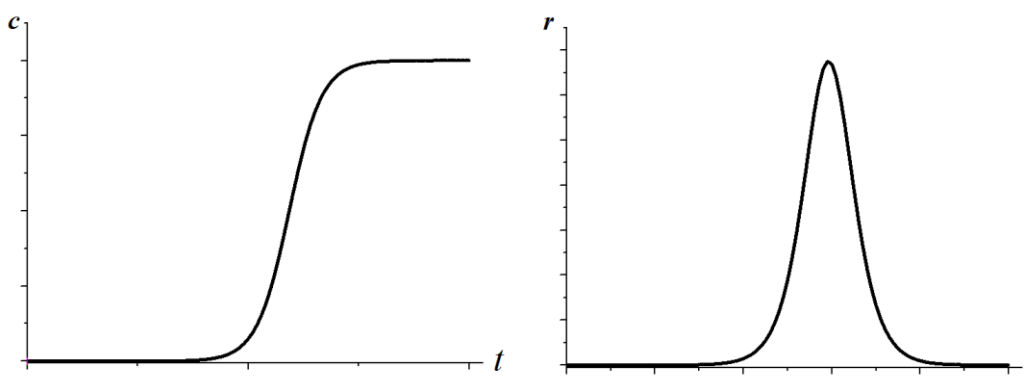
$$k = \frac{r}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}][\text{H}^+]} = 1.36 \cdot 10^{-3} \text{M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$$

$[\text{I}_2]_0, \text{M}$	$[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0, \text{M}$	$[\text{HCl}]_0, \text{M}$	$r_0, \text{M} \cdot \text{мин}^{-1}$	$k, \text{M}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$
0.012	0.110	0.70	$1.05 \cdot 10^{-4}$	$1.36 \cdot 10^{-3}$
0.017	0.130	0.30	$5.30 \cdot 10^{-5}$	$1.36 \cdot 10^{-3}$
0.023	0.250	0.90	$3.06 \cdot 10^{-4}$	$1.36 \cdot 10^{-3}$
0.012	0.270	0.45	$1.65 \cdot 10^{-4}$	$1.36 \cdot 10^{-3}$

3. Полный механизм реакции:



4. В случае проведения реакции в нейтральной среде, в самом начале ($t = 0$) скорость реакции почти равна нулю. После медленного накопления катионов водорода скорость реакции возрастает, достигает своего максимума, после чего понижается из-за уменьшения концентрации ацетона. Соответствующие графики зависимости концентрации продукта и скорости реакции от времени приведены ниже.



5. Скорость сложной последовательной реакции можно считать равной скорости лимитирующей (то есть самой медленной) стадии. Самая первая стадия механизма (протонирование ацетона) имеет такое же кинетическое уравнение, как и найденное нами в п. 2: $r = k[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}][\text{H}^+]$. Значит, скорость реакции иодирования ацетона определяется первой стадией, т. е. самая медленная стадия – протонирование ацетона.

6. Поскольку скорость процесса определяется стадией, в которой не участвует галоген, то скорость галогенирования ацетона в кислой среде при замене иода на бром почти **не изменится**.

7. Пусть концентрация ацетона в некоторый момент времени t равна $(0.50 - x)$ М. Тогда $[\text{H}^+] = 0.05 + x$. Зависимость скорости реакции от x имеет вид:

$$r = k \cdot (0.5 - x)(0.05 + x),$$

или

$$r = k(-x^2 + 0.45x + 0.1).$$

Таким образом, задача сводится к нахождению максимума функции в скобках. Он соответствует вершине параболы, то есть $x_{max} = \frac{0.45}{2} = 0.225 \text{ M}$.

Тогда $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}] = 0.5 - x = 0.275 \text{ M}$, $[\text{H}^+] = 0.05 + x = 0.275 \text{ M}$.

Воспользуемся данной в условии формулой:

$$\frac{1}{[\text{H}^+]_0 + [\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0} \ln \frac{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0 \cdot [\text{H}^+]}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}] \cdot [\text{H}^+]_0} = kt,$$

$$t = \frac{1}{k([\text{H}^+]_0 + [\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0)} \ln \frac{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0 \cdot [\text{H}^+]}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}] \cdot [\text{H}^+]_0} =$$

$$= \frac{1}{1.36 \cdot 10^{-3} \cdot (0.05 + 0.50)} \ln \frac{0.50 \cdot 0.275}{0.275 \cdot 0.05} = 3078 \text{ мин}$$

Система оценивания:

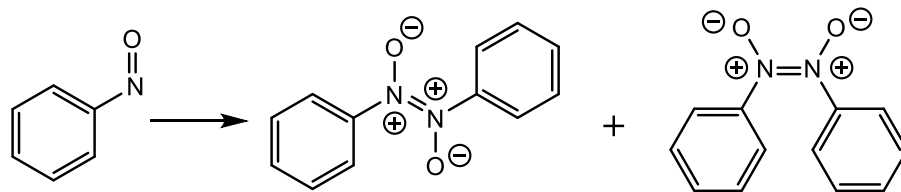
- | | |
|---|-----------------|
| 1. Уравнения реакции в кислой и в щелочной среде – по 1 баллу
Две функциональные группы – по 0.5 балла | 3 балла |
| 2. Порядок реакции по иоду, ацетону и ионам водорода – по 2 балла
(без расчетов – 0 баллов)
Расчет константы скорости – 2 балла | 8 баллов |
| 3. Структурные формулы A, B, P – по 1 баллу | 3 балла |
| 4. Два верных графика $r(t)$ и $c(t)$ – по 2 балла | 4 балла |
| 5. Выбор самой медленной стадии – 1 балл | 1 балл |
| 6. Верный ответ (не изменится) – 2 балла.
Без объяснения – 0 баллов | 2 балла |
| 7. Расчёт концентраций ацетона и H^+ , при которых скорость максимальна – 2 балла.
Расчет времени – 2 балла | 4 балла |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 3 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Нитрозобензол содержит бензольное кольцо и нитрозогруппу $-\text{N}=\text{O}$. Его димер, как сказано в условии, содержит двойную связь $\text{N}=\text{N}$, значит два изомера – это цис- и транс-изомеры. Их существование возможно в случае, когда каждый азот имеет 2 различных заместителя – фенильную группу и кислород.

Структуры изомеров продукта димеризации и нитрозобензола:



Основной вклад в полярность молекул димера вносят связи N–O. В транс-изомере дипольные моменты этих связей противоположны, поэтому более полярны молекулы цис-изомера.

2. Начальная концентрация нитрозобензола в растворе составляет

$$c_0 = \frac{m}{MV} = \frac{13.60 \cdot 10^{-3}}{(6 \cdot 12.01 + 5 \cdot 1.01 + 14.00 + 16.00) \cdot 0.400 \cdot 10^{-3}} = 0.3174 \text{ моль/л.}$$

Из условия следует, что после достижения равновесия $[C_6H_5NO] = 1.089[cis-D]$ и $[trans-D] = 3.678[cis-D]$, где *cis-D* и *trans-D* – цис- и транс-изомеры димера. Запишем материальный баланс по нитрозобензолу, при этом учтем, что димер образуется из двух молекул мономера.

$$c_0 = [C_6H_5NO] + 2[cis-D] + 2[trans-D]$$

$$c_0 = 1.089[cis-D] + 2[cis-D] + 2 \cdot 3.678[cis-D] = 10.445[cis-D]$$

$$[cis-D] = \frac{c_0}{10.445} = 0.0304 \text{ моль/л}$$

$$[trans-D] = 3.678[cis-D] = 0.1118 \text{ моль/л}$$

$$[C_6H_5NO] = 1.089[cis-D] = 0.0331 \text{ моль/л}$$

3. Константа равновесия процесса $cis-D \rightleftharpoons trans-D$ равна отношению равновесных концентраций изомеров в смеси.

$$K = \frac{[trans-D]}{[cis-D]} = \frac{0.1118}{0.0304} = 3.68$$

4. Найдем логарифм отношения констант равновесия при двух температурах, поскольку в условии дано отношение констант равновесия при 290 и 310 К.

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta_r H^\circ}{RT_2} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1 T_2}$$

$$\Delta_r H^\circ = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{K_1}{K_2}$$

Подставим значения $T_1 = 290 \text{ К}$, $T_2 = 310 \text{ К}$, $K_1/K_2 = 1.42$ и найдем энтальпию реакции.

$$\Delta_r H^\circ = \frac{8.314 \cdot 290 \cdot 310}{290 - 310} \ln 1.42 = -13.1 \text{ кДж/моль.}$$

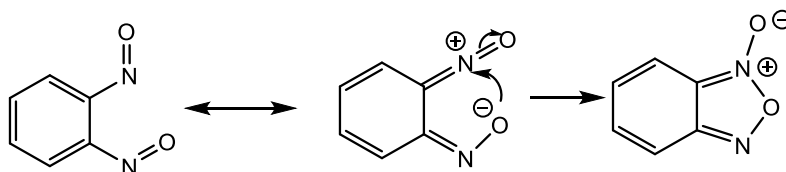
5. В параллельных реакциях соотношение между концентрациями продуктов равно отношению скоростей их образования. Отношение скоростей равно отношению констант скоростей.

$$\frac{[cis - D]}{[trans - D]} = \frac{k_{cis}}{k_{trans}} = \frac{Ae^{-\frac{E_{a,cis}}{RT}}}{Ae^{-\frac{E_{a,trans}}{RT}}} = e^{\frac{E_{a,trans} - E_{a,cis}}{RT}} = 11.6$$

6. Полимеризация мета- и пара-нитрозобензола аналогична димеризации нитрозобензола, наличие двух нитрозо-групп делает возможным конденсацию с двух концов молекулы и образование полимера.



Орто-изомер циклизуется внутримолекулярно с образованием пятичленного бензофуоксана.



Система оценивания:

- | | | |
|----|--|-----------------|
| 1. | 3 структурные формулы – по 1 баллу, выбор более полярного изомера – 1 балл | 4 балла |
| 2. | Расчет начальной концентрации нитрозобензола – 1 балл, расчет концентрации трех веществ – по 2 баллу | 7 баллов |
| 3. | Расчет константы равновесия – 1 балл
Верный вывод формулы или составленная система из двух | 1 балл |
| 4. | уравнений для нахождения энтальпии – 2 балла,
Верное значение энтальпии – 1 балл | 3 балла |
| 5. | Идея о том, что отношение концентраций продуктов равна отношению констант скорости – 2 балла,
Расчет отношения концентраций – 2 балла | 4 балла |
| 6. | 3 продукта реакции по 2 балла | 6 баллов |

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 4 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Для трубок диаметром 0.9 нм выгодность процесса объясняется, как сказано в условии, энтропийным фактором. Поскольку $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, то в этом случае $\Delta S > 0$.

2. Для трубок диаметром 1.2 нм выгодность процесса объясняется, как сказано в условии, энтальпийным фактором. Поскольку $\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0$, то $\Delta H < 0$.

3. Пусть в поглощенной воде каждая молекула в среднем образует x водородных связей. Тогда в 1 моль воды всего $0.5x$ водородных связей, поскольку каждая связь образована двумя молекулами. Поскольку энтальпия реакции определяется только изменением количества водородных связей, энтальпия реакции связана с энергией водородной связи следующим образом.

$$\Delta H = \left(\frac{3.5}{2} - \frac{x}{2} \right) \cdot E_{\text{вод.св.}}$$

$$x = 3.5 - 2 \frac{\Delta H}{E_{\text{вод.св.}}} = 3.5 - 2 \cdot \frac{9}{21} = 2.6$$

Далее воспользуемся связью между энтальпией, энтропией процесса и изменением энергии Гиббса.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = \Delta H - T \cdot (S_{\text{погл}} - S_{\text{жид.}})$$

$$S_{\text{погл.}} = S_{\text{жид.}} + \frac{\Delta H - \Delta G}{T} = 70.0 + \frac{9000 + 3980}{300} = 113 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К}).$$

Аналогично найдем энтальпию поглощения воды нанотрубками диаметром 1.1 нм. Пусть поглощенная вода образует y связей на молекулу.

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S = \Delta H - T \cdot (S_{\text{погл}} - S_{\text{жид.}})$$

$$\Delta H = \Delta G + T \cdot (S_{\text{погл}} - S_{\text{жид.}}) = -2630 \text{ Дж}/\text{моль} \approx -2.6 \text{ кДж}/\text{моль}$$

$$y = 3.5 - 2 \frac{\Delta H}{E_{\text{вод.св.}}} = 3.5 - 2 \cdot \frac{-2.6}{21} = 3.7$$

Заполненная верными значениями таблица:

Диаметр нанотрубок, нм	ΔH , кДж/моль	S , Дж/(моль·К)	ΔG , кДж/моль	n
0.8	9.0	113	-4.0	2.6
1.1	-2.6	65.9	-1.4	3.7

4. Объем, занимаемый водой, в обоих случаях равен объему цилиндра

высотой 10 нм и радиусом $\frac{d}{2} - 0.15 \text{ нм} = \frac{d}{2} - 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ см}$, где d – диаметр нанотрубки. В одном цилиндре находится N молекул воды.

$$V = Sh = \pi r^2 h$$

$$m = \frac{NM}{N_A}$$

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{NM}{N_A \pi \left(\frac{d}{2} - 1.5 \cdot 10^{-8} \right)^2 h}$$

Воспользуемся полученным выражением, чтобы найти плотность воды в нанотрубке диаметром 0.96 нм:

$$\rho = \frac{102 \cdot 18}{6.02 \cdot 10^{23} \cdot 3.14 \cdot \left(\frac{9.6 \cdot 10^{-8}}{2} - 1.5 \cdot 10^{-8} \right)^2 \cdot 10 \cdot 10^{-7}} = 0.89 \text{ г/мл.}$$

Из этого же выражения получим число молекул воды в нанотрубке диаметром 1.10 нм:

$$N = \frac{\rho N_A \pi \left(\frac{d}{2} - 1.5 \cdot 10^{-8} \right)^2 h}{M} = \frac{1.0 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 3.14 \cdot \left(\frac{1.1 \cdot 10^{-7}}{2} - 1.5 \cdot 10^{-8} \right)^2 \cdot 10 \cdot 10^{-7}}{18} = 168$$

Система оценивания:

1. Определение знака ΔS – 2 балла. **2 балла**
2. Определение знака ΔH – 2 балла. **2 балла**
3. Расчет каждой из 4 величин – по 3 балла
Если не учтено, что связь образована двумя молекулами, при расчете количества водородных связей – по 1.5 балла за два значения n . **12 баллов**
4. Связь радиуса цилиндра, занимаемого молекулами воды, с диаметром нанотрубки, с учетом радиуса атома углерода – 2 балла,
Выражение объема цилиндра через радиус – 1 балл, **9 баллов**
Верная связь массы воды в 1 цилиндре с количеством молекул – 2 балла
Расчет плотности поглощенной воды – 2 балла
Расчет количества молекул – 2 балла

ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 5 (авторы: Карнаухов Т.М., Ерёмин В.В.)

1. На стадии 0 происходит образование свободных радикалов из молекул водорода и кислорода, поэтому эта стадия – зарождение цепи. Стадии 1 и 3 являются стадиями продолжения цепи, так как в ходе них не изменяется число свободных валентностей, продолжающих цепь. На стадии 2 при наличии среди реагентов свободного радикала H^\bullet происходит увеличение числа свободных валентностей (с одной до трёх), поэтому это – разветвление цепи. Стадии 4 и 5 приводят к гибели радикалов H^\bullet , участвующих в стадиях продолжения цепи, поэтому эти стадии являются реакциями обрыва цепи.

Примечание: несмотря на то, что на стадии 5 не изменяется количество радикалов, она является стадией обрыва цепи, так как частица HO_2^\bullet малоактивна и не участвует в реакциях образования новых свободных валентностей (стадиях продолжения цепи). Итого,

0 – зарождение цепи	3 – продолжение цепи
1 – продолжение цепи	4 – обрыв цепи
2 – разветвление цепи	5 – обрыв цепи

2. Неконтролируемое накопление в системе свободных радикалов возможно в том случае, когда на протяжении всей реакции скорость их накопления $w_R > 0$. Так как a и $[R^\bullet]$ – положительные величины (a – согласно условию, $[R^\bullet]$ – концентрация, не может быть отрицательной), условие на постоянно положительную скорость накопления выполняется при $\phi \geq 0$.

В том случае, когда величина ϕ отрицательна, вначале положительная w_R по мере накопления радикалов уменьшается (см. выражение). В определенный момент значения a и $\phi[R^\bullet]$ сравняются и скорость накопления радикалов будет равна нулю (т. е. цепная реакция будет протекать *стационарно* – без накопления в системе свободных валентностей).

3. Общая скорость накопления радикалов w_R равна сумме скоростей накопления свободных валентностей в системе. Согласно полустационарному приближению Семёнова,

$$w_{OH^\bullet} = w_{O^\bullet} = 0, \quad w_{H^\bullet} \neq 0.$$

$$w_{\text{OH}^\bullet} = -k_1[\text{OH}^\bullet][\text{H}_2] + k_2[\text{H}^\bullet][\text{O}_2] + k_3[\ddot{\text{O}}][\text{H}_2] = 0$$

$$w_{\ddot{\text{O}}} = k_2[\text{H}^\bullet][\text{O}_2] - k_3[\ddot{\text{O}}][\text{H}_2] = 0$$

$$w_{\text{H}^\bullet} = w_0 + k_1[\text{OH}^\bullet][\text{H}_2] - k_2[\text{H}^\bullet][\text{O}_2] + k_3[\text{H}_2][\ddot{\text{O}}] - k_4[\text{H}^\bullet] - k_5[\text{H}^\bullet][\text{O}_2][\text{M}]$$

В связи с этим, $w_R = w_{\text{H}^\bullet}$, $[\text{R}^\bullet] = [\text{H}^\bullet]$.

Способ 1 (стандартный). В полустационарном приближении,

$$k_2[\text{H}^\bullet][\text{O}_2] = k_3[\ddot{\text{O}}][\text{H}_2],$$

$$k_1[\text{OH}^\bullet][\text{H}_2] = k_2[\text{H}^\bullet][\text{O}_2] + k_3[\ddot{\text{O}}][\text{H}_2] = 2k_2[\text{H}^\bullet][\text{O}_2],$$

и выражение для общей скорости накопления радикалов принимает вид:

$$w_R = w_{\text{H}^\bullet} = w_0 + 2k_2[\text{O}_2][\text{H}^\bullet] - k_4[\text{H}^\bullet] - k_5[\text{H}^\bullet][\text{O}_2][\text{M}].$$

Способ 2 (быстрый). Внимательно присмотревшись к механизму реакции, замечаем, что накопление свободных валентностей происходит на стадиях 0) и 2), причем на стадии 2) количество валентностей, участвующих в цепи, увеличивается на 2. Таким образом, общая скорость образования радикалов в системе равна:

$$w_{\text{обр}} = w_0 + 2k_2[\text{O}_2][\text{H}^\bullet].$$

В то же время, гибель радикалов происходит на стадиях 4) и 5), общая скорость которых составляет

$$w_{\text{гиб}} = k_4[\text{H}^\bullet] + k_5[\text{H}^\bullet][\text{O}_2][\text{M}].$$

Общая скорость накопления радикалов равна разности между суммарными скоростями их образования и гибели

$$w_R = w_{\text{обр}} - w_{\text{гиб}} = w_0 + 2k_2[\text{O}_2][\text{H}^\bullet] - k_4[\text{H}^\bullet] - k_5[\text{H}^\bullet][\text{O}_2][\text{M}].$$

Далее, вынеся за скобки концентрацию радикалов $[\text{H}^\bullet]$, а также записав концентрацию кислорода в виде $[\text{O}_2] = \gamma[\text{M}]$, где γ – объёмная (мольная) доля кислорода в смеси, $[\text{M}]$ – общая концентрация (всех частиц), получаем выражение для w_R в требуемом виде:

$$w_R = w_0 + (2k_2\gamma[\text{M}] - k_4 - k_5\gamma[\text{M}]^2)[\text{H}^\bullet].$$

Сверяясь с данной в условии формой этого выражения, находим:

$$a = w_0;$$

$$\varphi = 2k_2\gamma[M] - k_4 - k_5\gamma[M]^2.$$

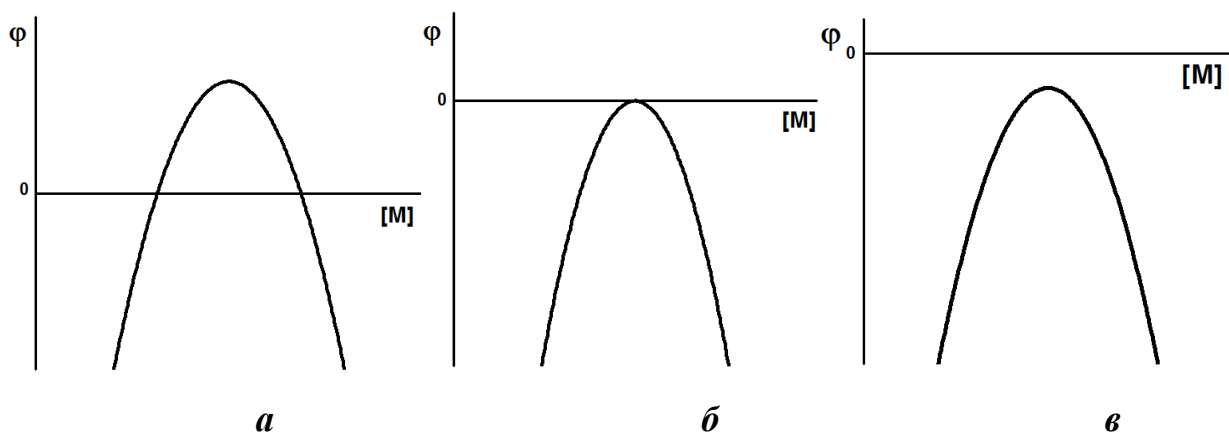
Видим, что условие на накопление радикалов в системе $\varphi \geq 0$, как и следовало ожидать, соответствует заведомо положительному значению разности $w_{\text{обр}} - w_{\text{гиб}}$, то есть ситуации, когда не все образовавшиеся радикалы успевают погибнуть.

4. Как видно из полученного в п. 3 выражения, φ имеет квадратичную зависимость от $[M]$, поэтому график функции $\varphi([M])$ во всех случаях представляет собой параболу, направленную ветвями вниз (отрицательный коэффициент при $[M]^2$). В п. 2 мы выяснили, что для возможности самовоспламенения смеси необходимо, чтобы $\varphi \geq 0$. В связи с этим, фактором, определяющим режим протекания реакции, будет характер «прохождения» значения функции $\varphi([M])$ через ноль:

а) В том случае, когда график функции $\varphi([M])$ дважды пересекает ось абсцисс, самовоспламенение происходит в диапазоне концентраций $[M]$ (см. рис. а).

б) Самовоспламенение при единственной концентрации $[M]$ возможно, когда вершина параболы лежит на оси абсцисс (см. рис. б).

в) Наконец, если парабола целиком лежит ниже оси абсцисс ($\varphi < 0$), цепная реакция протекает в стационарном режиме без самовоспламенения (см. рис. в)



5. а) Пределы области самовоспламенения – точки, в которых φ обращается в 0.

Поскольку нам известно, что давление на верхнем пределе самовоспламенения очень высоко, можно упростить выражение, пренебрегая свободным членом (k_4 , как константа скорости обрыва цепи, не слишком велика):

$$\varphi = 2k_2\gamma[M] - k_4 - k_5\gamma[M]^2 \approx 2k_2\gamma[M] - k_5\gamma[M]^2 = 0$$

Так как заведомо выражение $\gamma[M] \neq 0$, можно поделить на него:

$$2k_2 - k_5[M] = 0$$

Таким образом, концентрация на верхнем пределе самовоспламенения равна

$$[M]_{\text{верх}} = \frac{2k_2}{k_5}.$$

Поскольку на нижнем пределе самовоспламенения давление очень мало, можно пренебречь квадратичным членом:

$$\varphi = 2k_2\gamma[M] - k_4 - k_5\gamma[M]^2 \approx 2k_2\gamma[M] - k_4 = 0,$$

$$[M]_{\text{нижн}} = \frac{k_4}{2k_2\gamma}.$$

6. Из рисунка следует, что при увеличении температуры границы области самовоспламенения расширяются: значение давления на верхнем пределе увеличивается, на нижнем – уменьшается. Давление в системе прямо пропорционально общей концентрации $[M]$:

$$P = [M] \cdot RT,$$

поэтому изменение давления на пределах равносильно изменению значений $[M]$.

Для верхнего предела, согласно уравнению Аррениуса:

$$[M]_{\text{верх}} = \frac{2k_2}{k_5} = \frac{2k_{02}e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}}{k_{05}e^{-\frac{E_{a5}}{RT}}} = \frac{2k_{02}}{k_{05}} e^{\frac{E_{a5}-E_{a2}}{RT}}.$$

Значение этого выражения возрастает при повышении температуры в том случае, когда показатель экспоненты отрицателен, т. е. $E_{a2} > E_{a5}$. Аналогично, для нижнего предела имеем:

$$[M]_{\text{нижн}} = \frac{k_4}{2k_2\gamma} = \frac{k_{04}e^{-\frac{E_{a4}}{RT}}}{2k_{02}\gamma e^{-\frac{E_{a2}}{RT}}} = \frac{k_{04}}{2k_{02}\gamma} e^{\frac{E_{a2}-E_{a4}}{RT}}$$

Согласно графику, нижний предел с ростом температуры понижается, поэтому $E_{a2} > E_{a4}$.

Система оценивания:

- | | | |
|----------|---|------------------|
| 1 | Названия шести стадий по 0.5 балла | 3 балла |
| 2 | Условие на φ – 1 балл, (за $\varphi > 0$ – 0.5 балла) | 1 балл |
| 3 | Скорости по радикалам по 1 баллу (3·1 балл = 3 балла) | 10 баллов |
| | $w_{\text{OH}^\bullet} = w_{\text{O}^\bullet} = 0$, $w_{\text{H}^\bullet} \neq 0$ – 1 балл | |
| | $w_{\text{R}^\bullet} = w_{\text{H}^\bullet}$, $[\text{R}^\bullet] = [\text{H}^\bullet]$ – 1 балл | |
| | Преобразования – 3 балла | |
| | (для решения быстрым способом: общая скорость образования, гибели радикалов (2·3.5 балла = 7 баллов); общая скорость накопления радикалов в системе 1 балл) | |
| | Выражение концентрации кислорода через объемную долю | |
| | балл | |
| | Значения a , φ по 0.5 балла (2·0.5 балла = 1 балл) | |
| 4 | Графики a , б и в по 1 баллу | 3 балла |
| 5 | Верхний и нижний пределы воспламенения по 2 балла | 4 балла |
| 6 | Соотношения между E_a отдельных стадий по 2 балла | 4 балла |
| | ИТОГО: 25 баллов | |