

## Одиннадцатый класс

### Решение задачи 11-1 (автор: Пошехонов И.С.)

1. Определим соотношение атомов углерода, водорода и кислорода в соединении **X** по данным элементного анализа:

$$x : y : z = \frac{22.4}{12} : \frac{2.8}{1} : \frac{29.9}{16} = 1.867 : 2.8 ; 1.869 = 1 : 1.5 : 1 = 2 : 3 : 2$$

Такое соотношение соответствует ацетат-аниону  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ . Значит, **X** – ацетат металла **M** и не содержит других лигандов. Представим формулу **X** как  $(\text{CH}_3\text{COO})_n\text{M}$ , где  $n$  – степень окисления металла, тогда:

$$\omega(\text{M}) = \frac{M(\text{M})}{M(\text{M}) + 59n} = 0.449$$

откуда:

$$M(\text{M}) = 48n$$

<b>n</b>	1	2	3	4
<b>M(M)</b>	48	<b>96</b>	144	192

Единственное рациональное решение получается при  $n = 2$ ,  $M(\text{M}) = 96$  г/моль. Такому значению молярной массы соответствует **молибден Mo**. Т.к. вещество **X** содержит связь металл-металл, его истинная формула **Mo<sub>2</sub>(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>**.

В результате *реакции 1* выделяется газ с относительной плотностью по воздуху 0.837. Значит, его молярная масса равна  $0.837 \cdot 29 = 24.273$  г/моль. Т.к. карбонил молибдена при взаимодействии с уксусной кислотой образует ацетатный комплекс, логично предположить выделение угарного газа ( $M = 28$  г/моль). Это противоречие в молярных массах можно объяснить лишь тем, что на самом деле выделяется смесь газов, и вторым может быть только водород  $\text{H}_2$ . Установить формулу карбонила молибдена можно либо по правилу Сиджвика (18 электронов), либо установив соотношение выделяющихся газов.

Представим формулу карбонила  $\text{Mo}(\text{CO})_x$ . Степень окисления молибдена равна 0, следовательно, он имеет 6 валентных электронов. Каждый лиганд С О подает пару электронов, следовательно:

$$6 + 2x = 18$$

$$x = 6$$

Формула карбонила молибдена  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . К такому же выводу можно прийти путем следующих рассуждений. Пусть объемная доля водорода  $\varphi(\text{H}_2) = x$ , тогда объемная доля угарного газа  $\varphi(\text{CO}) = 1 - x$ :

$$2x + 28(1 - x) = 24.273$$

$$x = 0.143$$

Получается, что  $\varphi(\text{H}_2) = 0.143$ ,  $\varphi(\text{CO}) = 0.857$ , а их соотношение  $0.143 : 0.857 = 1 : 6$ .



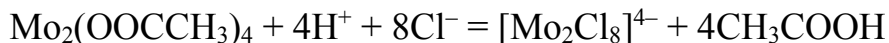
Откуда  $x = 6$



2. Обработка **X** концентрированной соляной кислотой при температуре не ниже комнатной приводит к образованию хлоридного комплекса **Y**:



или в ионном виде:



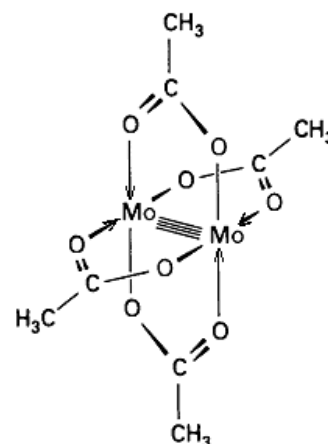
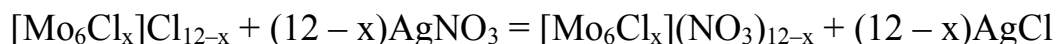
3. Кратность связи металл-металл в соединениях **X** и **Y** одинаковая, поэтому расчет можно вести по любому комплексу, например по **Y**. Степень окисления молибдена в нем равна +2, молибден имеет 4 валентных электрона. Ацетат-ион является бидентантным лигандом (координируется двумя атомами кислорода, по 2 электрона от каждого). Соседний атом молибдена поставляет на образование связи металл-металл еще  $x$  электронов. Учитывая, что для этих комплексов правило Сиджвика не выполняется, и они имеют 16 электронную конфигурацию:

$$4 + 2 \cdot 2 \cdot 2 + x = 16$$

$$x = 4$$

Таким образом, связь металл-металл является четверной.

4. Представим формулу дихлорида молибдена как  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_x]\text{Cl}_{12-x}$ , тогда в общем виде уравнение реакции с нитратом серебра будет выглядеть так:



Вычислим количества веществ, данные по которым приведены в условии:

$$v([\text{Mo}_6\text{Cl}_x]\text{Cl}_{12-x}) = \frac{50 \cdot 0.05}{1002} = 0.0025 \text{ моль}$$

$$v(\text{AgNO}_3) = 0.1 \cdot 0.15 = 0.015 \text{ моль}$$

$$v(\text{AgCl}) = \frac{1.43}{143.5} = 0.01 \text{ моль}$$

Нитрат серебра в избытке, значит, расчет следует вести по дихлориду молибдена:

$$\frac{v(\text{AgCl})}{v([\text{Mo}_6\text{Cl}_x]\text{Cl}_{12-x})} = 12 - x$$

$$\frac{0.01}{0.0025} = 12 - x$$

$$x = 8$$



Таким образом, кластерный ион **Z** –  $[\text{Mo}_6\text{Cl}_8]^{4+}$ , а осадить удастся только одну треть хлорид-ионов – тех, что входят во внешнюю сферу комплекса  $\frac{4}{4+8} = \frac{1}{3}$ .

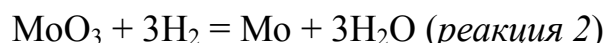
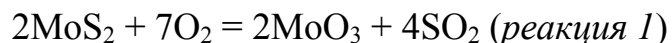
5. Пусть формула минерала **A** –  $\text{Mo}_x\text{Э}_y$ . По условию  $\omega(\text{Mo}) = 60.0\%$ , т.е. на неизвестный элемент приходится  $\omega(\text{Э}) = 100 - 60 = 40\%$ . Тогда соотношение индексов будет следующим:

$$x : y = \frac{60}{96} : \frac{40}{A_r(\text{Э})} = 0.625 : \frac{40}{A_r(\text{Э})} = 1 : \frac{64}{A_r(\text{Э})}$$

Отношение  $\frac{64}{A_r(\text{Э})}$  должно быть натуральным числом, тогда  $A_r(\text{Э}) = \frac{64}{n}$ , где  $n = 1, 2, 3, \dots$

<b>n</b>	1	2	3	4
<b>A<sub>r</sub>(Э)</b>	64	<b>32</b>	21.33	16

Химическому смыслу удовлетворяет единственный вариант  $n = 2$ ,  $A_r(\text{Э}) = 32$ , т.е. неизвестный элемент – сера, минерал **A** – молибденит  $\text{MoS}_2$ . Действительно, сульфидные минералы являются одними из основных для получения металлов пирометаллургическим способом. Он включает в себя обжиг и восстановление металла из его оксида. Учитывая, что в реакции 4 все элементы изменяют свои степени окисления, в результате получается высший оксид молибдена  $\text{MoO}_3$  (вещество **B**).



Для очистки оксида молибдена используют возгонку или растворяют в водном растворе аммиака:



перекристаллизовывают и вновь разлагают на воздухе до оксида.

**Система оценивания:**

<b>1.</b>	<p>Определение истинной формулы комплекса <b>X</b>: доказательство, что в качестве лиганда выступает только ацетат – 1 балл нахождение металла <b>M</b>, обоснование расчетом – 1 балл истинная формула комплекса <b>X</b> – 1 балл Определение формулы карбонила молибдена с обоснованием – 1 балл Уравнение <i>реакции 1</i> – 1,5 балла</p>	<b>5,5 баллов</b>
<b>2.</b>	<p>Формула комплекса <b>Y</b> – 1 балл Уравнение <i>реакции 2</i> – 1,5 балла</p>	<b>2,5 балла</b>
<b>3.</b>	Определение кратности связи в каждом комплексе по 1 баллу	<b>2 балла</b>
<b>4.</b>	<p>Состав кластера <b>Z</b> с зарядом 1,5 балла Уравнение <i>реакции 3</i> – 1,5 балла Указание, что осаждается только треть хлорид-ионов – 1 балл</p>	<b>4 балла</b>
<b>5.</b>	<p>Формулы <b>A</b> и <b>B</b> по 1 баллу Уравнения <i>реакций 4, 5</i> по 1,5 балла Способ очистки – 1 балл</p>	<b>6 баллов</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

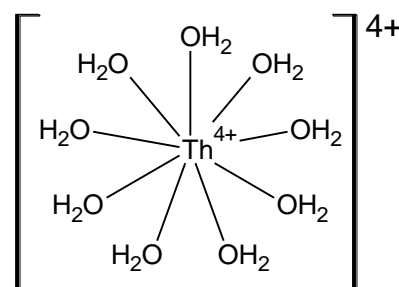
**Решение задачи 11-2 (автор: Долженко В.Д.)**

**1.** Для определения к.ч. рассмотрим фрагмент структуры перхлората тория. К ближайшему окружению относятся атомы кислорода, расположенные на расстоянии меньше  $2.76\text{\AA}$ , поэтому из таблицы стоит выбирать только атомы, удовлетворяющие этому условию. Атомы кислорода, расположенные дальше, вероятно, относятся к внешнесферным молекулам воды.

p-p	Th - O		к.ч.
	Расстояние, Å	Кол-во	
I	2.45	9.0	<b>9</b>
II	2.37	3.0	3 + 5 = <b>8</b>
	2.47	5.0	
III	2.37	2.5	2.5 + 5.5 = <b>8</b>
	2.47	5.5	
IV	2.39	4.67	4.67 + 3.33 = <b>8</b>
	2.50	3.33	

Так как растворы **II** и **III** содержат одинаковые частицы, но в различных соотношениях можно предположить, что во всех этих частицах **кч** тория равно **8**, т.к. среднее число атомов кислорода в ближнем окружении иона металла не зависит от соотношения концентраций частиц в растворе.

2. Проще всего с раствором **I**, т.к. отсутствуют расстояния Th-Th можно предположить, что это частица  $[\text{Th}(\text{OH}_2)_9]^{4+}$ . В пользу этого предположения служат структурные данные для перхлората тория, где расстояния Th – OH<sub>2</sub> хорошо согласуются с данными для раствора.


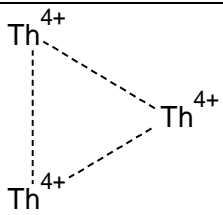
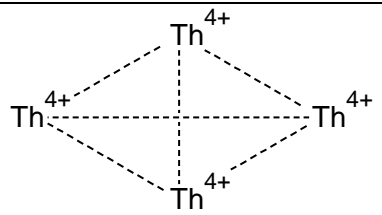
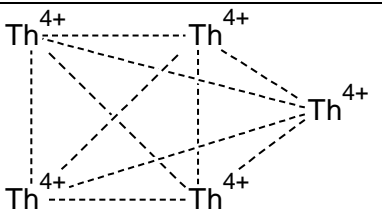


В растворах **II** и **III** присутствует несколько частиц. В отличие от раствора **I**, кроме характерных для Th – OH<sub>2</sub> наблюдаются более короткие расстояния Th – O. Можно предположить, что это расстояния Th – OH. Появляются они при увеличении pH раствора, т.е. при снижении концентрации H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.

p-p	Th - Th	
	Расстояние, Å	Кол-во
<b>II</b>	3.98	0.75
	4.72	0.13
	6.53	0.13
<b>III</b>	3.98	0.69
	4.72	0.10
	6.53	0.10

В таблице приведены несколько расстояний Th – Th, которые должны наблюдаться в одной частице. Рассмотрим несколько вариантов фрагментов,

содержащих различное число атомов тория и количество расстояний Th – Th в расчете на один атом металла в них:

Th <sub>2</sub>	Th <sub>3</sub>	Th <sub>4</sub>	Th <sub>5</sub>
			
$\frac{1}{2}$	$\frac{3}{3} = 1$	$\frac{6}{4} = 1.5$	$\frac{10}{5} = 2$

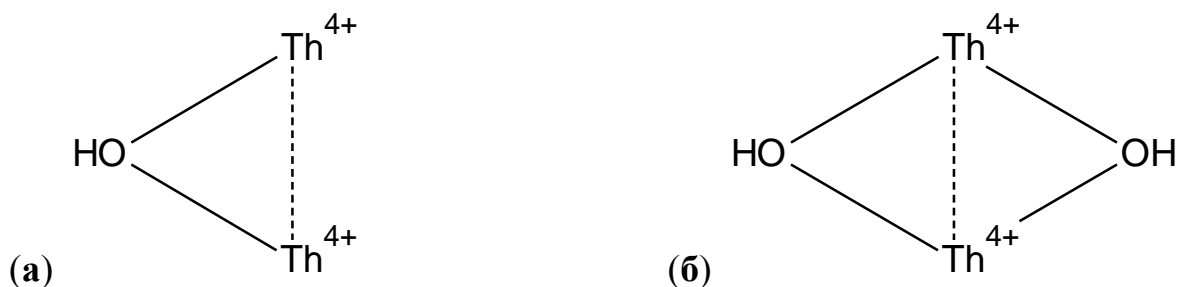
В частицах Th<sub>2</sub> и Th<sub>3</sub> возможен только один тип расстояний Th - Th, в частице Th<sub>4</sub> различных расстояний может быть 3, а в Th<sub>5</sub> – 2, если считать, что все короткие расстояния одинаковы. Это предположение обосновано, т.к. короткие расстояния определяются мостиковыми группами.

Общее число расстояний Th – Th – 1.01 и 0.89 для растворов II и III, соответственно. В таблице расстояний приведены три типа расстояний Th - Th. Следовательно, в растворах присутствуют частицы Th<sub>2</sub> и Th<sub>4</sub>.

Найдем соотношение, в котором они присутствуют в растворе. Пусть в растворе содержится  $x$  частиц Th<sub>2</sub> и  $y$  частиц Th<sub>4</sub>, тогда число коротких связей будет равно  $(x + 4y)$ , а число атомов тория будет равно  $(2x + 4y) \Rightarrow$  на один атом тория будет приходиться  $\frac{x + 4y}{2x + 4y} = 0.75$ , откуда  $x = 2y$ . Таким образом, в растворе II на 1 частицу Th<sub>4</sub> приходится 2 частицы Th<sub>2</sub>. В частице Th<sub>4</sub> кроме коротких, должны присутствовать два более длинных расстояния, их количество равно количеству частиц Th<sub>4</sub>, т.е.  $y$ , а общее число атомов металла остается прежним, значит в расчете на один атом тория:  $\frac{y}{2x + 4y} = \frac{y}{2(2y) + 4y} = \frac{1}{8} \approx 0.13$ , что согласуется с приведенными в условии данными.

Короткие расстояния Th – Th ( $\sim 4 \text{ \AA}$ ) не могут относиться к линейному фрагменту Th – O – Th, т.к. в этом случае расстояние было бы суммой расстояний Th – O и было бы не меньше  $4.74 \text{ \AA}$ , тем более невозможно ожидать мостиковый перхлорат-ион. Таким образом, следует предположить существование углового фрагмента (а) или фрагмента с 2-мя мостиковыми

кислородами (б).



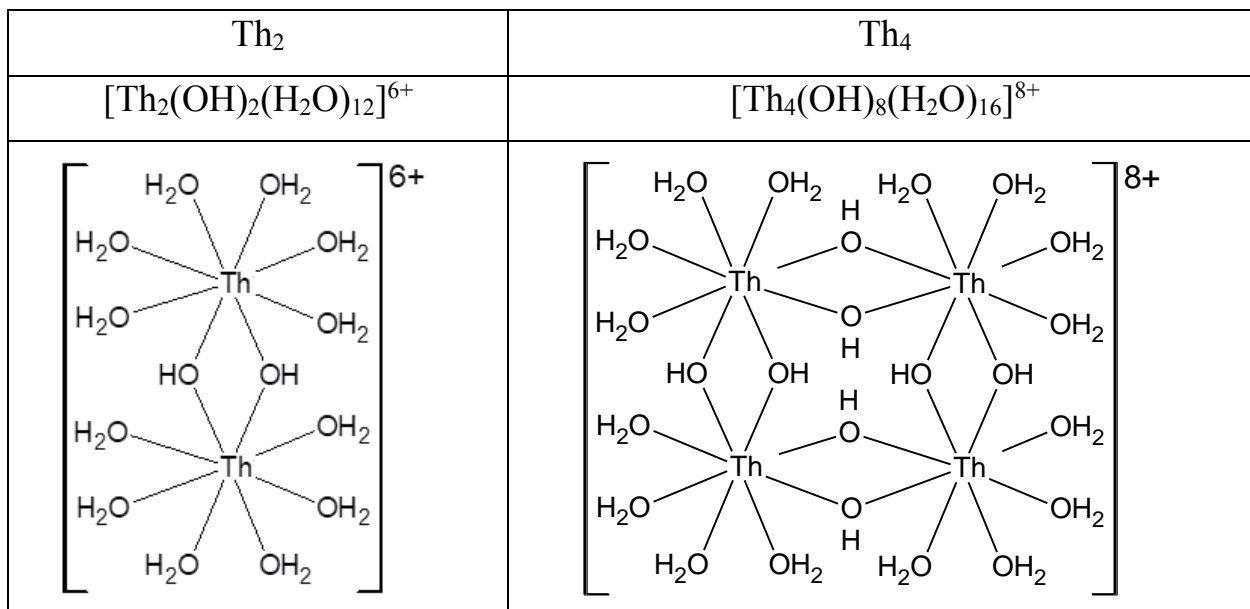
В качестве мостиковых следует предполагать ОН-группы, т.к. атом кислорода молекулы воды менее склонен к образованию мостиковых связей.

Во фрагменте (а) содержится 1 расстояние Th – Th на 2 атома, т.е. 0.5 на 1 атом металла и 2 связи Th – ОН, т.е. 1 на атом металла. Во фрагменте (б): 0.5 расстояний Th – Th и 2 связи Th – ОН на атом металла. Более предпочтительным является вариант (б), т.к. в варианте (а) катионы металла должны отталкиваться друг от друга, что будет приводить к линейной конфигурации фрагмента Th – О – Th, а образование связи металл-металл для  $\text{Th}^{4+}$  невозможно из-за отсутствия у него валентных электронов.

Рассчитаем число связей Th – ОН в  $\text{Th}_2$  и  $\text{Th}_4$ . Если предположить, что строение  $\text{Th}_2$  описывается фрагментом (б), то число связей Th – ОН будет равно  $4x$ , число связей в  $\text{Th}_4$  равно  $ny$ , где  $n$  – число связей ОН-групп в  $\text{Th}_4$ . Тогда общее число связей равно  $(2x + ny)$ , а в расчете на атом металла:

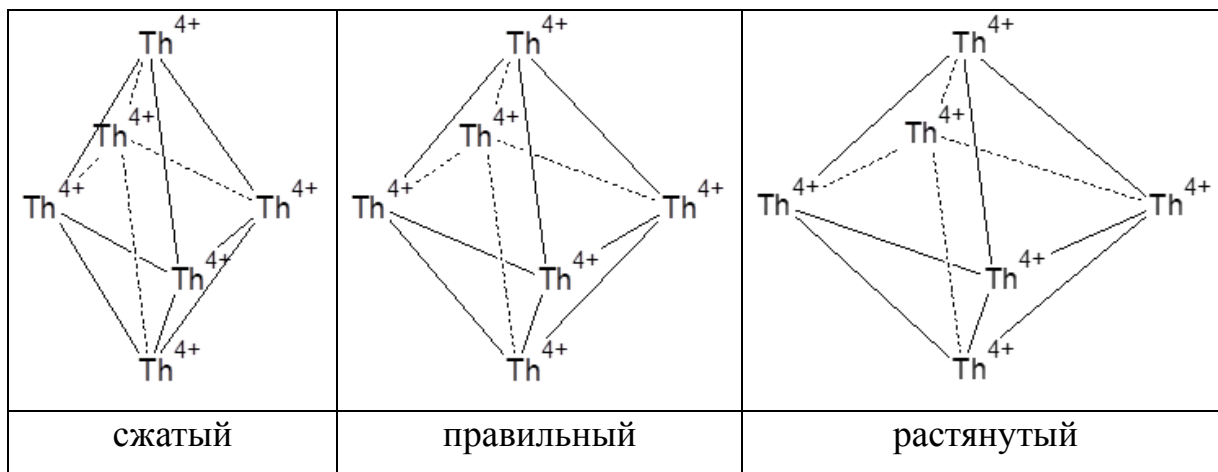
$$\frac{4x + ny}{2x + 4y} = \frac{8y + ny}{8y} = \frac{8 + n}{8} = 3, \text{ откуда } n = 16.$$

Так как координационное число тория равно 8, состав частицы  $\text{Th}_2 - [\text{Th}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+}$ . Аналогично Th – ОН, число молекул воды в частице  $\text{Th}_4$  примем за  $q$ , тогда  $\frac{12x + qy}{2x + 4y} = \frac{24y + qy}{8y} = \frac{24 + q}{8} = 5$ , откуда  $q = 16$ . Следовательно, если все ОН-группы являются мостиковыми, то  $\text{Th}_4 - [\text{Th}_4(\text{OH})_8(\text{H}_2\text{O})_{16}]^{8+}$ .



p-p	Th - Th		
	Расстояние, Å	Кол-во	Кол-во в Th <sub>6</sub>
IV	4.02	1.33	<b>8</b>
	4.71	0.83	<b>5</b>
	6.52	0.33	<b>2</b>

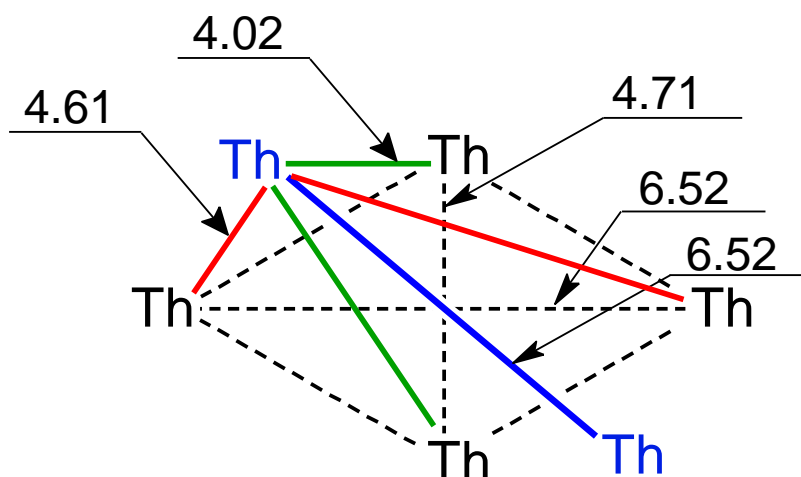
В растворе **IV** присутствует частица, судя по расстояниям Th-Th похожая на Th<sub>4</sub>, однако для нее два более длинных расстояния различным образом представлены, рассмотрим фрагмент Th<sub>6</sub> октаэдрического строения:



В октаэдре на 1 атом тория приходится  $15/6 = 2.5$  расстояния Th – Th, что согласуется с приведенным в таблице ( $1.33 + 0.83 + 0.33 = 2.49$ ), но в правильном октаэдре только 2 типа расстояний. В сжатом октаэдре две больших диагонали, а в растянутом – две меньших. Умножим количество расстояний на 6 для определения числа таких расстояний во фрагменте Th<sub>6</sub> (см. таблицу). Два



длинных расстояния «намекают» на сжатый октаэдр, однако странными являются 5 средних расстояний. Для объяснения вспомним, что расстояния измеряются с точностью 5-10%, а значит все расстояния, которые укладываются в интервал 4.5 – 4.9 будут неразличимы. Возьмем за основу плоский фрагмент Th<sub>4</sub> (черный пунктир), в котором присутствуют все необходимые расстояния и добавим к нему 2 атома тория (синего цвета):



Пусть большие диагонали будут равны 6.52 Å, тогда «красное» расстояние может быть найдено по теореме Пифагора:

$$\sqrt{\left(\frac{6.52}{2}\right)^2 + \left(\frac{6.52}{2}\right)^2} = 4.61 \text{ Å},$$

зеленое расстояние равно 4.02 Å по построению. В итоге получаются следующие расстояния Th – Th:

Расстояние, Å	Кол-во
4.02	8
4.61	4
4.71	1
6.52	2

Расстояния 4.61 и 4.71 в пределах указанной погрешности неразличимы.

p-p	Th - O		
	Расстояние, Å	Кол-во	Кол-во в Th <sub>6</sub>
IV	2.39	4.67	<b>28</b>
	2.50	3.33	<b>20</b>

Как уже ранее отмечалось атомы металла не могут быть связаны между

собой ковалентными связями, значит, ионы тория должны быть связаны между собой мостиковыми ОН-группами. Так как известно лишь количество связей возможен некоторый произвол при распределении ОН-групп или ионов  $O^{2-}$ :

1) 12 ОН-групп распределены по всем ребрам, каждая из них образует две связи, и остаётся еще 4 ОН-группы, которые связаны только с одним ионом тория. Молекулы воды дополняют кч тория до 8, состав катиона  $[Th_6(OH)_{16}(H_2O)_{20}]^{8+}$

2) 8 ОН-групп располагаются над каждой гранью, каждая из них образует три связи, и остаётся еще 4 ОН-группы, которые связаны только с одним ионом тория. Молекулы воды дополняют кч тория до 8, состав катиона  $[Th_6(OH)_{12}(H_2O)_{20}]^{12+}$

3) Вместо ОН-групп над каждой гранью располагается 8 ионов  $O^{2-}$ , 4 ОН-группы связаны только с одним ионом тория, а молекулы воды дополняют кч тория до 8, состав катиона  $[Th_6O_8(OH)_4(H_2O)_{20}]^{4+}$ .

3. Для расчета доли  $Th_2$  в растворе **III** достаточно использовать кол-во коротких расстояний Th-Th по аналогии с ранее проведенным расчетом:

$$\frac{x + 4y}{2x + 4y} = 0.69 \Rightarrow x = 3.26y$$

$$2 C(Th_2) + 4 C(Th_4) = C(Th)$$



Р-р	C(Th), М	C(Th <sub>2</sub> )/C(Th <sub>4</sub> )	C(Th <sub>2</sub> ), М	C(Th <sub>4</sub> ), М
<b>II</b>	0.88	2.00	0.22	0.11
<b>III</b>	0.44	3.26	0.136	0.042

4. Ион  $Th^{4+}$  склонен к гидролизу благодаря чему при перекристаллизации из водного раствора невозможно получить перхлорат тория(IV), вместо этого кристаллизуются продукты частичного гидролиза, полиядерные катионы.

Для получения перхлората тория кристаллизацию необходимо проводить в присутствии хлорной кислоты (~5 моль/л).

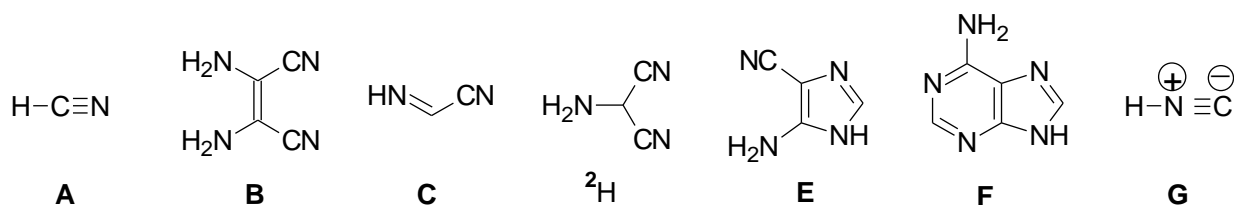
**Система оценивания:**

1.	Определение кч Th в 4-х частицах по 1 баллу	4 балла
2.	Состав 4-х частиц по 1 баллу Структура 4-х частиц по 2 балла	12 баллов
3.	Концентрации комплексов Th в р-рах II и III по 1 баллу	2 баллов
4.	Указание на полиядерные комплексы как продукт перекристаллизации – 1 балл Указание на необходимость кристаллизации из раствора хлорной кислоты – 1 балл	2 балла
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		

**Решение задачи 11-3 (автор: Трушков И.В.)**

1. Из состава соединений **A–G** легко можно определить мольное соотношение  $n(\text{C}) : n(\text{H}) = 44.4/12 : 3.7/1 = 1 : 1$ , при этом на третий элемент остаётся 51.9% по массе. Тогда единственным вариантом простейшей формулы для этих соединений будет  $(\text{CHN})_x$ . При этом описание свойств **A** не оставляет сомнений, что это – простейшее соединение такого состава, а именно синильная кислота  $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ . Тогда **G** – её изомер  $\text{H}-\text{N}=\text{C}$ . Только одно азотистое основание содержит лишь атомы углерода, водорода и азота. Это – аденин  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}_5$  (**F**), бициклическое соединение, содержащее конденсированные пиримидиновый и имидазольный фрагменты. При этом **F** образуется взаимодействием производного имидазола **E** с  $\text{HCN}$ . Легко сделать вывод, что **E** имеет молекулярную формулу  $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4$ , а значит, в имидазольном цикле присутствуют заместители, содержащие один атом углерода и два атома азота. Наиболее вероятно, что эти атомы входят в состав двух заместителей (т.е. замещают два атома водорода). Тогда эти заместители – цианогруппа ( $-\text{CN}$ ) и аминогруппа ( $-\text{NH}_2$ ). При этом оба заместителя должны участвовать в образовании пиримидинового цикла при взаимодействии **E** с  $\text{HCN}$ . Отсюда можно сделать вывод о структуре **E**. Ациклическое соединение **B** является изомером **E**, причём, согласно условию, предполагалось, что оно образуется из **A** через промежуточное образование **C**, а затем **D**. Можно сделать вывод, что формула **C** –  $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2$  (димер  $\text{HCN}$ ), а формула **D** –  $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3$  (тример), причём образование **B** из **D** в реакции с  $\text{HCN}$  позволяет утверждать, что **D** – не 1,3,5-триазин, а ациклическое соединение,

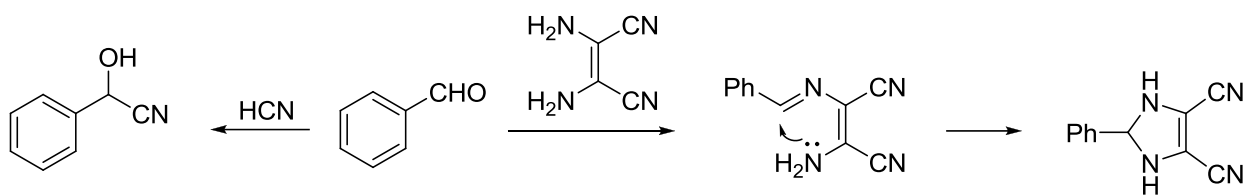
содержащее аминогруппу (**D** образует соль с кислотой). Тогда **C** – иминоацетонитрил, а **D** – 2-аминомалонитрил, который можно представить как продукт присоединения HCN к иминогруппе **C** в соответствии с общим правилом (протон идет к нуклеофильному атому азота, а цианид-ион – к электрофильному атому углерода). Среди ациклических соединений формулы C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub> описанным свойствам соединения **B** лучше всего удовлетворяет динитрил 2,3-диаминомалеиновой кислоты. Как и соответствующий *E*-изомер (2,3-диаминофумаронитрил), это соединение может превращаться в 5(4)-амино-4(5)-цианоимидазол под действием формамидина. Однако 2,3-диаминофумаронитрил имеет центр симметрии, а значит, не может иметь большого дипольного момента, указанного для **B**. В свою очередь, образование 2,3-диаминомалеонитрила из **D** является логичным результатом присоединения HCN к таутомеру 2-аминомалонитрила. Наконец, образование как ациклического, так и циклического продукта в реакции **B** с альдегидами говорит о наличии двух аминогрупп при соседних атомах углерода. Таким образом, можно написать все структуры соединений **A–G**.



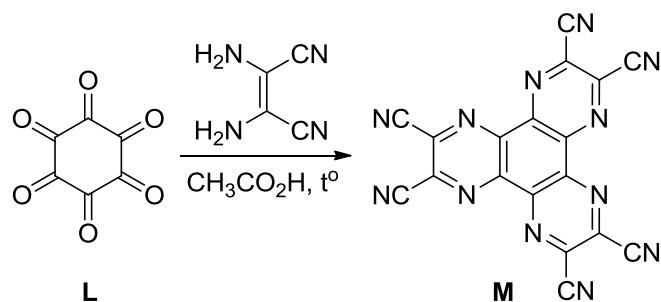
2. Бинарный газ **K**, выделяющийся при действии сильного основания, – явно аммиак NH<sub>3</sub>. Тогда соль **H** – соль аммония. При взаимодействии HCN с водой для образования соли аммония требуется две молекулы воды. Следовательно, анион этой соли – HCO<sub>2</sub><sup>-</sup>, т.е. **H** – формиат аммония. При растворении HCN в водном растворе KOH, очевидно, образуется раствор KCN (**I**), который при длительном стоянии выделяет аммиак, в результате чего остаётся формиат калия, HCO<sub>2</sub>K (**J**).

3. При взаимодействии HCN с альдегидами образуются циангидрины. То есть, из **A** и бензальдегида получится PhCH(OH)CN. При взаимодействии

бензальдегида с аминами образуются имины, однако в случае 1,2-диаминов может образовываться также циклический продукт – аминаль.



4. Поскольку соединение **L** синтезируют окислением динатриевой соли тетрагидрокси-*пара*-бензохинона, логично предположить, что оно содержит 6 атомов углерода. Тогда его молярная масса равна  $12 \cdot 6 / 0.429 = 168$  г/моль. На второй элемент приходится 96 г/моль, что соответствует 6 атомам кислорода. Тогда **L** – циклогексангексаон. Бинарное соединение с плоским строением и осью симметрии третьего порядка, которое может образоваться при его взаимодействии с **B** – гексаазатрифениленгексакарбонитрил (**M**).



#### Система оценивания:

- |  |                  |
|--|------------------|
| 1. Структурная формула соединения <b>A</b> – 2 балла               | <b>11 баллов</b> |
| Структурные формулы соединений <b>B–G</b> – по 1.5 балла           |                  |
| 2. Формулы соединений <b>H–K</b> – по 1 баллу                      | <b>4 балла</b>   |
| 3. Структурные формулы продуктов – по 1 баллу                      | <b>3 балла</b>   |
| 4. Структурные формулы соединений <b>L</b> и <b>M</b> – по 1 баллу | <b>2 балла</b>   |

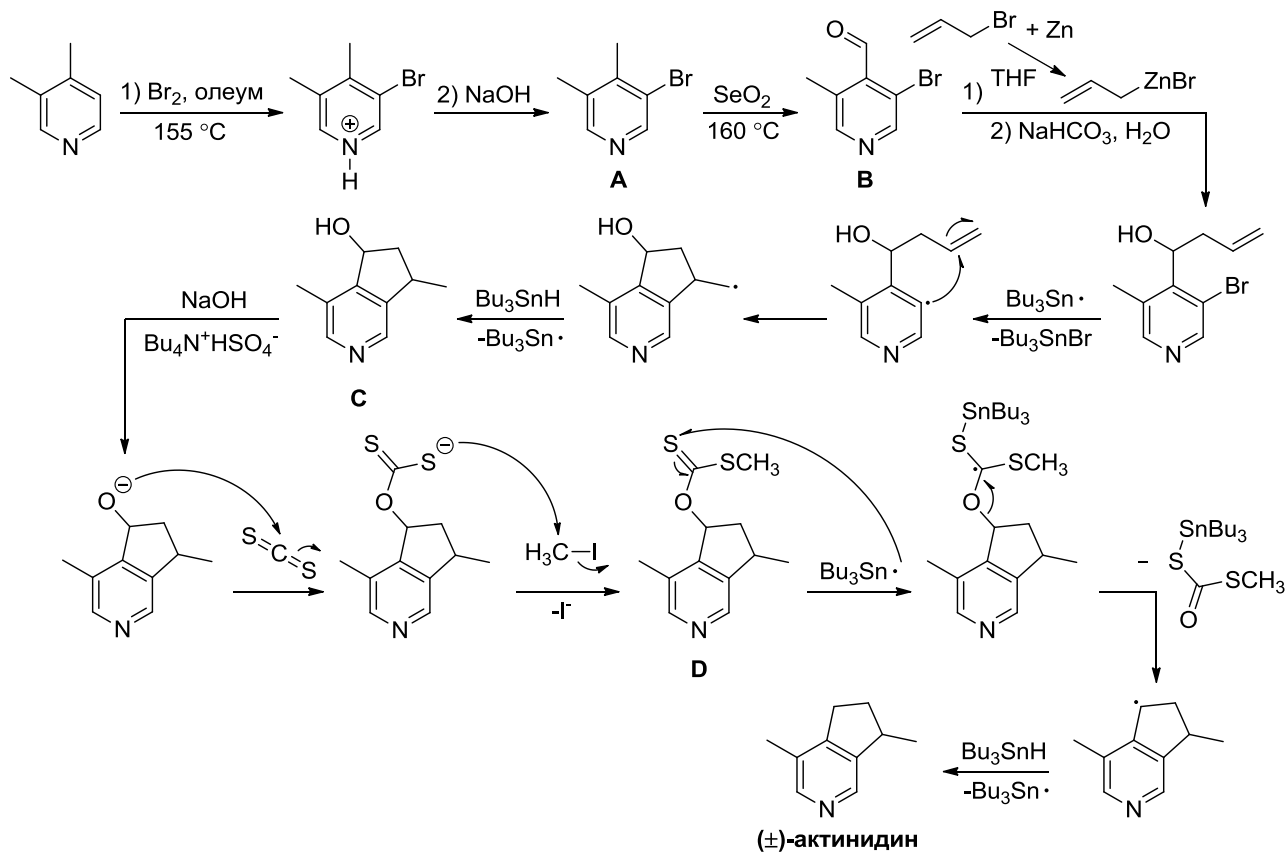
**ИТОГО: 20 баллов**

#### Решение задачи 11-4 (автор: Швед А.М.)

1. Первая стадия представляет собой электрофильное замещение атома водорода на бром в положении 5 пиридина, что следует из приведённой на схеме структуры промежуточного продукта. Дополнительная обработка щёлочью необходима для нейтрализации соответствующей пиридиновой соли, в форме

которой продукт существует в условиях проведения бромирования. Действие  $\text{SeO}_2$  позволяет окислить атом углерода в бензильном положении с образованием альдегида, причём, судя по структуре промежуточного продукта, окислению будет подвергаться метильная группа в положении 4 пиридинового кольца. Дальнейшее превращение представляет собой нуклеофильное присоединение цинкорганического соединения к карбонильной группе аналогично присоединению реактивов Гриньяра.

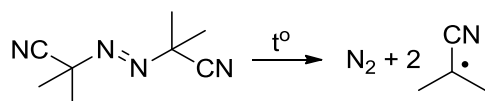
Стадия получения соединения **C** как раз является ключевой стадией, на которой происходит замыкание пятичленного цикла по радикально-цепному механизму. Из AIBN генерируются свободные радикалы (см. пункт 3), которые способствуют гомолитическому разрыву связи  $\text{Sn-H}$  в  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  и последующему образованию арильного радикала. Его внутримолекулярная атака по двойной связи даёт пятичленный цикл, после чего получившийся алкильный радикал отрывает атом водорода от  $\text{Bu}_3\text{SnH}$  с образованием соединения **C** и радикала  $\text{Bu}_3\text{Sn}\cdot$ , продолжающего цепь. При действии сероуглерода ( $\text{CS}_2$ ) и метилиодида ( $\text{CH}_3\text{I}$ ) на спирт **C** в щелочных условиях образуется ксантогенат (дитиокарбонат) **D**, который затем восстанавливается в конечный продукт **актинидин** по реакции Бартона–МакКомби, также протекающей по радикально-цепному механизму.



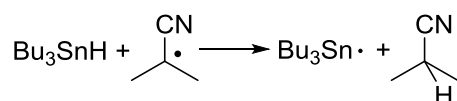
2. В структуре актинидина присутствует один хиральный атом углерода в пятичленном цикле при метильной группе. Старшинство заместителей убывает в порядке  $-C(Ar)$ ,  $-CH_2-$ ,  $-CH_3$ ,  $-H$ , поэтому (*S*)-энантиомер будет иметь следующую структурную формулу:



3. AIBN – азобисизобутиронитрил, является инициатором в радикальных реакциях:

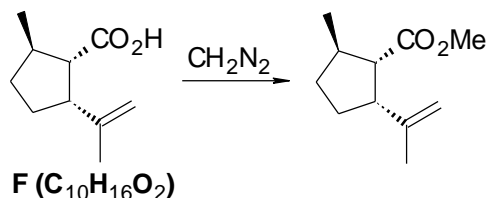


Образовавшийся радикал запускает радикальный механизм, активируя субстрат для дальнейших превращений. Например, в случае  $Bu_3SnH$  происходит отщепление атома водорода и образование радикала трибутилолова, который затем атакует либо атом галогена с образованием арильного радикала, либо атом серы в соединении **D**.



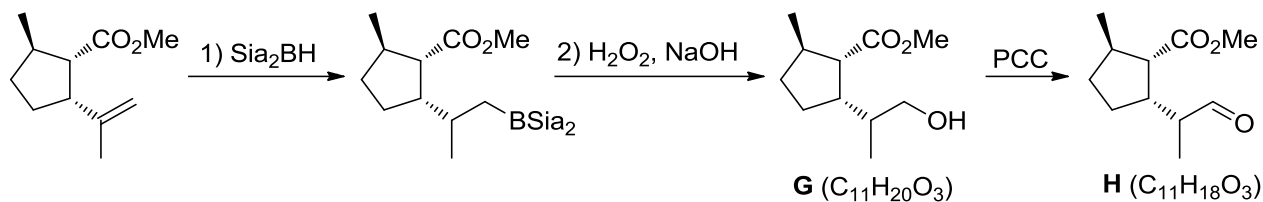
4. Первая стадия представляет собой многоэтапное превращение, которое, по-видимому, включает в себя перегруппировку шестичленного цикла в пятичленный. Ввиду неочевидности структуры **E** попробуем найти его молекулярную формулу методом исключения, вначале разгадав остальные продукты.

Так, действие на вещество **F** диазометаном даёт метиловый эфир, приведённый на схеме. Тогда **F** может быть соответствующей карбоновой кислотой с молекулярной формулой  $C_{10}H_{16}O_2$  (**1** или **4** из списка).

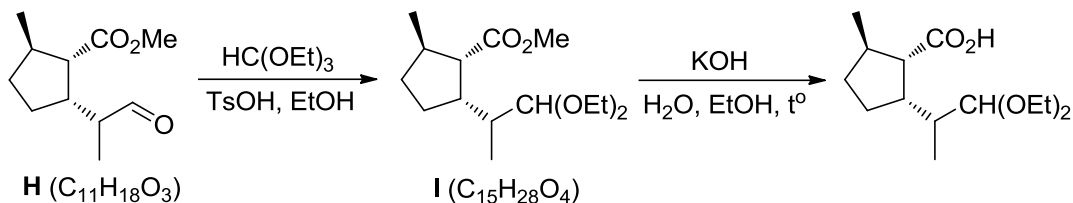


Обработка приведённого на схеме ненасыщенного сложного эфира дистиамилбораном приводит к продукту присоединения  $Sia_2BH$  по двойной связи против правила Марковникова. Последующая обработка перекисью водорода в щелочной среде позволяет получить спирт **G** с молекулярной

формулой  $C_{11}H_{20}O_3$  (**3**). Его окисление с помощью PCC даст альдегид **H** с молекулярной формулой, содержащей на 2 атома водорода меньше, чем у **G**, т.е.  $C_{11}H_{18}O_3$  (**6**).

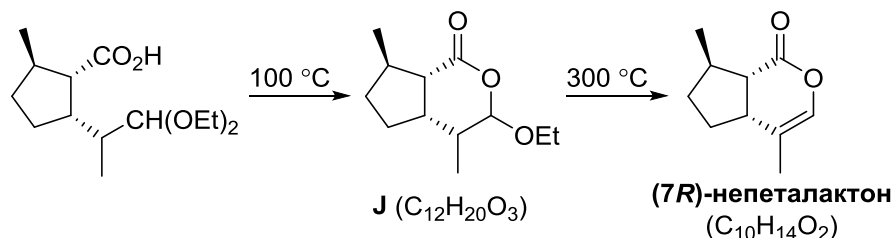


При действии на альдегиды триэтилортоформиатом в кислой среде образуются ацетали. При этом молекулярная формула увеличивается на  $C_4H_{10}O$ . Тогда ацеталь **I** имеет формулу  $C_{15}H_{28}O_4$ , что как раз есть в списке под номером **2**. Последующая обработка водно-спиртовым раствором щёлочи приводит к гидролизу сложноэфирной группы, не затрагивая ацетальную группу.

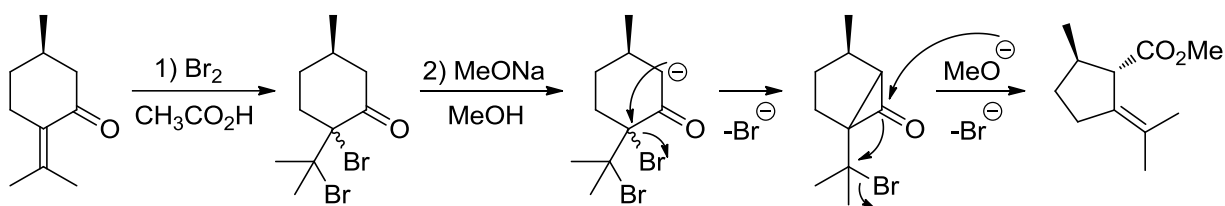


Термическая обработка получившейся кислоты, скорее всего, приведёт либо к изомеризации, либо к отщеплению низкомолекулярного продукта. У нас осталось две формулы под номерами **1** или **4** ( $C_{10}H_{16}O_2$ ) и **5** ( $C_{12}H_{20}O_3$ ), соответствующие продуктам **E** и **J**. Вычтем из формулы предшественника **J** данные молекулярные формулы, чтобы понять суть данного превращения. Так,  $C_{14}H_{26}O_4 - C_{10}H_{16}O_2 = C_4H_{10}O_2$ , что вряд ли может соответствовать какому-либо продукту отщепления. В то же время  $C_{14}H_{26}O_4 - C_{12}H_{20}O_3 = C_2H_6O$ , что соответствует молекуле этилового спирта. Тогда соединение **J** имеет формулу  $C_{12}H_{20}O_3$  (**5**) и представляет собой продукт замещения этоксигруппы карбоксильной группой, приводящего к замыканию лактонного цикла и отщеплению одной молекулы  $C_2H_5OH$ . На данном этапе также можно предположить, что при получении из **J** непетолактона происходит отщепление второй молекулы этилового спирта с образованием неопределённого лактона состава  $C_{10}H_{14}O_2$ .

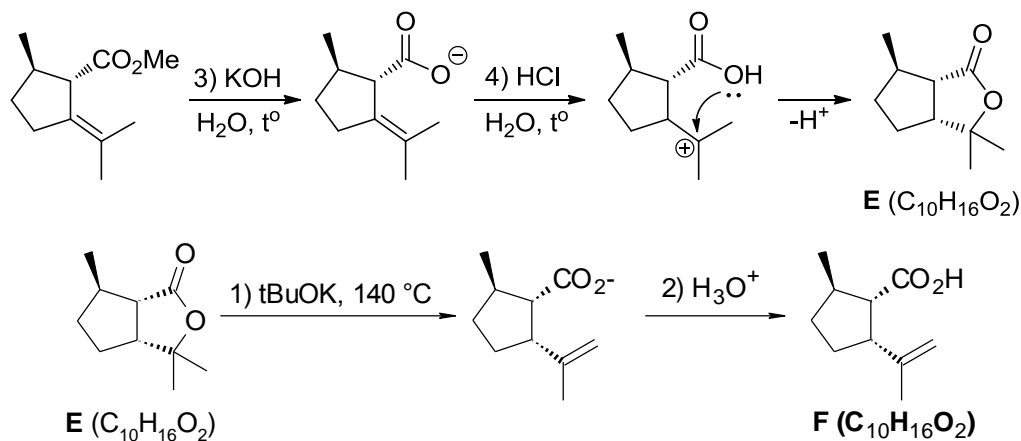




Осталось неразгаданным только соединение **E**, молекулярная формула которого  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ . Так как соединение **F** имело ту же формулу и не являлось бициклическим, то по условию именно **E** должно иметь два цикла. На первой стадии бром, вероятно, присоединяется по двойной связи, после чего возможна протекающая под действием метилата натрия перегруппировка Фаворского с сужением цикла.

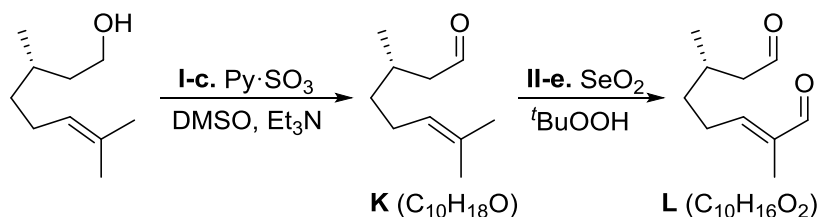


Образовавшийся неопределённый эфир затем подвергается щелочному гидролизу. Дальнейшее действие кислоты приводит к образованию лактона с формулой  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_2$ , который при нагревании с сильным основанием даёт изомерный продукт **F** уже разгаданной нами структуры.

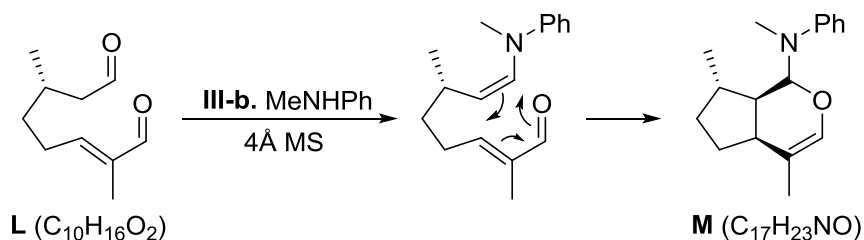


5. Схему проще всего разгадывать на основе анализа изменения состава веществ. Так, на первой стадии из исходного соединения ( $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$ ) получается вещество **K** с формулой  $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ . Это соответствует окислению спирта в альдегид, что можно достичь с помощью реагентов и условий (с) ( $\text{Py}\cdot\text{SO}_3$ , DMSO,  $\text{Et}_3\text{N}$ ) – окисление по Париху-Дёрингу. На второй стадии к формуле **K** добавляется атом O и убирается 2 атома H. Это похоже на превращение метильной или метиленовой группы в кетогруппу. Реагентом, который

способен к такому превращению, является  $\text{SeO}_2$  (**e**), который окисляет метиленовую или метильную группу в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе или связи  $\text{C}=\text{C}$  (реакция Райли). Окисление алкенов по Райли протекает с образованием аллиловых спиртов, однако в данном случае  $\text{SeO}_2$  используется в комбинации с соокислителем  $^t\text{BuOOH}$ , что позволяет получить  $\alpha,\beta$ -ненасыщенный альдегид. Анализ структуры непеталактона, установленной в п. 4, позволяет сделать выбор в пользу окисления атома углерода именно в положении 8.

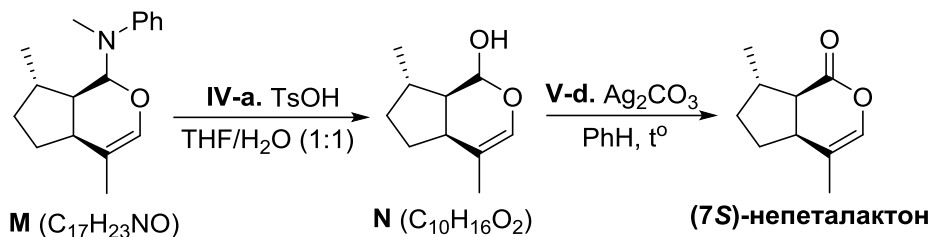


На следующей стадии к формуле **L** прибавляется  $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}$  и уходит один атом  $\text{O}$ . Это соответствует условиям (**b**) – присоединению  $\text{MeNHPh}$  ( $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ ) и отщеплению молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  (этому способствует добавление в реакционную смесь молекулярных сит). Это похоже на образование енамина, однако по условию **M** имеет бициклическое строение. По структуре непеталактона можно заметить, что должна образоваться связь  $\text{C}-\text{C}$  между атомами углерода в положениях 2 и 6. Имея структуру енамина, содержащего также гетеродиеновый фрагмент ( $\alpha,\beta$ -непредельный альдегид), мы можем образовать такую связь по реакции [4+2]-циклоприсоединения, т.е. реакции гетеро-Дильса-Альдера.

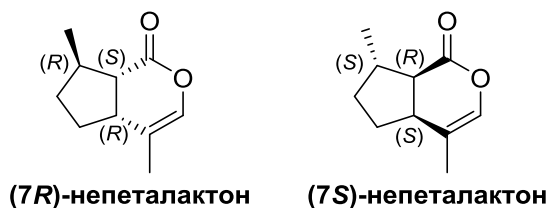


При образовании **N** формула становится такой же, как в **L**, что означает гидролиз с отщеплением  $\text{MeNHPh}$ . Это могло произойти в условиях (**a**), т.е. в присутствии кислоты  $\text{TsOH}$  в водном THF. Так как **N** также имеет бициклическое строение, как и **M**, а конечной структурой является лактон, то на данной стадии происходит замещение группы  $-\text{NMePh}$  на  $-\text{OH}$  с образованием полуацетала. Последняя стадия – это окисление полуацетала в

лактон, чему могут соответствовать условия (d), где в качестве окислителя используется соль Ag(I). Структура получившегося (7S)-непеталактона действительно соотносится с полученной нами ранее структурой его энантиомера.



6. Энантиомеры непеталактона и абсолютная конфигурация хиральных центров:

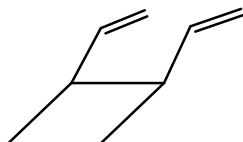


**Система оценивания:**

1.	Структурные формулы соединений А – D – по 1 баллу	4 балла
2.	Структурная формула (S)-актинидина	1 балл
3.	Структурная формула AIBN – 0.5 балла Название AIBN – 0.5 балла Уравнения реакций – 0.5 балла	1.5 балла
4.	Структурные формулы соединений Е – J – по 1 баллу (при верной брутто-формуле, но неверной структуре – по 0.5 балла)	6 баллов
5.	Структурные формулы соединений К – N – по 1 баллу Верное соотнесение стадии и условий – по 0.2 балла	5 баллов
6.	Структурная формула непеталактона (без учёта стереохимии) – 1 балл Транс-расположение метильной группы и цикла – 0.5 балла Верное определение конфигурации центров – по 0.5 балла за соединение	2.5 балла
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

### Решение задачи 11-5 (автор: Ерёмин В.В.)

1. А – *цис*-1,2-дивинилциклобутан:



$$2. \text{ a) } k_1 = 1.2 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{110000}{8.314 \cdot 343}\right) = 2.1 \cdot 10^{-6} \text{ c}^{-1}$$

$$k_2 = 4.8 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{100000}{8.314 \cdot 343}\right) = 2.8 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1}$$

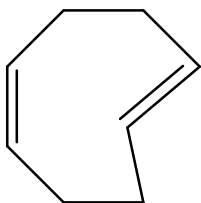
В параллельных реакциях 1-го порядка отношение концентраций продуктов равно отношению соответствующих констант скорости:

$$\frac{c_C(\infty)}{c_B(\infty)} = \frac{k_2}{k_1} = 13.3$$

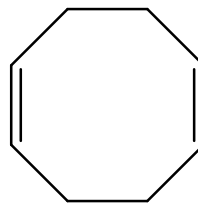
Все вещество **A** превращается в **B** и **C**:  $c_A(0) = c_B(\infty) + c_C(\infty)$ , отсюда

$$\frac{c_C(\infty)}{c_A(0)} = \frac{c_C(\infty)}{c_B(\infty) + c_C(\infty)} = \frac{13.3}{13.3 + 1} = 0.93 = 93\%$$

б) **B** – *цис-транс*-циклооктадиен-1,5, **C** – *цис-цис*-циклооктадиен-1,5:



**B**



**C**

в) Вещество **A** расходуется суммарно по реакции 1-го порядка с эффективной константой скорости

$$k = k_1 + k_2 = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ c}^{-1},$$

период полупревращения:

$$t_{1/2} = \ln(2) / (k_1 + k_2) = 23000 \text{ c} = 6.4 \text{ ч.}$$

Долю превращения за один час найдём из уравнения:

$$kt = \ln \frac{c_0}{c}, \text{ откуда } \frac{c}{c_0} = \exp(-kt) = \exp(-3.0 \cdot 10^{-5} \cdot 3600) = 0.90.$$

Через час остаётся 90 % исходного вещества, следовательно, реагирует за это время 10 %.

г) Первый способ – воспользоваться известной формулой для эффективной энергии активации в параллельных реакциях 1-го порядка:

$$E_{\text{эфф}} = \frac{k_1 E_1 + k_2 E_2}{k_1 + k_2} = \frac{2.1 \cdot 10^{-6} \cdot 110 + 2.8 \cdot 10^{-5} \cdot 100}{2.1 \cdot 10^{-6} + 2.8 \cdot 10^{-5}} = 101 \text{ кДж/моль.}$$

Другой способ – рассчитать эффективную константу скорости  $k = k_1 + k_2$ , используя таблицу 1, при двух температурах и найти энергию активации по формуле:

$$E_{\text{эфф}} = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)},$$

следующей из уравнения Аррениуса.

Например, возьмем следующие данные:

$$T_1 = 343 \text{ К}, k(T_1) = 3.01 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$$

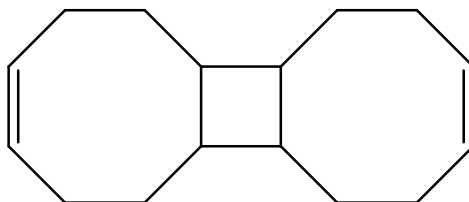
$$T_2 = 363 \text{ К}, k(T_2) =$$

$$= 1.2 \cdot 10^{11} \cdot \exp\left(-\frac{110000}{8.314 \cdot 363}\right) + 4.8 \cdot 10^{10} \cdot \exp\left(-\frac{100000}{8.314 \cdot 363}\right) = 2.1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1},$$

$$E_{\text{эфф}} = \frac{8.314 \cdot 343 \cdot 363}{20} \ln \frac{2.1 \cdot 10^{-4}}{3.0 \cdot 10^{-5}} = 101000 \text{ Дж/моль} = 101 \text{ кДж/моль}.$$

Принимается любой разумный способ расчета. Интересно, что независимо от способа расчета, эффективная энергия активации будет лишь немного превышать 100 кДж/моль, так как основной вклад в изомеризацию **A** вносит вторая реакция,  $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{C}$ .

3. а) Димер циклооктадиена-1,5:



**B<sub>2</sub>**

б) Запишем выражения для скорости расходования вещества **B**:

$$r_{\text{B}} = k_3 c_{\text{B}} + 2k_4 c_{\text{B}}^2$$

(двойка в правой части написана потому, что в одном элементарном акте реакции 4 расходуются две молекулы **B**), и скорости образования вещества **C**:

$$r_{\text{C}} = k_3 c_{\text{B}}.$$

Из последнего выражения находим  $k_3$ :

$$k_3 = \frac{r_{\text{C}}}{c_{\text{B}}} = \frac{7.7 \cdot 10^{-9}}{7.0 \cdot 10^{-4}} = 1.1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1},$$

а из первого –  $k_4$ :

$$k_4 = \frac{r_B - k_3 c_B}{2c_B^2} = \frac{8.2 \cdot 10^{-9} - 7.7 \cdot 10^{-9}}{2 \cdot (7.0 \cdot 10^{-4})^2} = 5.1 \cdot 10^{-4} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}.$$

в) Реакции – необратимые, поэтому  $c_B(\infty) = 0$ , следовательно  $r_B = r_C = 0$ . Первые три пустые клетки в нижней строке таблицы 2 заполняем нулями. Для расчёта  $c_{B_2}(\infty)$  используем материальный баланс. В реакцию изомеризации  $B \rightarrow C$  вступило  $6.7 \cdot 10^{-4}$  М вещества  $B$ , тогда в  $B_2$  димеризовалось  $7.0 \cdot 10^{-4} - 6.7 \cdot 10^{-4} = 3 \cdot 10^{-5}$  М  $B$  и образовалось  $3 \cdot 10^{-5} / 2 = 1.5 \cdot 10^{-5}$  М димера  $B_2$ .

**Таблица 2**

$t, \text{с}$	Суммарная скорость расходования В, $r_B, \text{М / с}$	Скорость образования С, $r_C, \text{М / с}$	$c(B),$ М	$c(C),$ М	$c(B_2),$ М
0	$8.2 \cdot 10^{-9}$	$7.7 \cdot 10^{-9}$	$7.0 \cdot 10^{-4}$	0	0
$\infty$	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	$6.7 \cdot 10^{-4}$	<b><math>1.5 \cdot 10^{-5}</math></b>

г) Вещество  $B$  расходуется в двух параллельных реакциях. В первой реакции порядок по  $B$  равен 1, во второй – 2, поэтому в суммарном уравнении порядок должен быть больше 1, но меньше 2. При этом первая реакция вносит намного больший вклад в скорость расходования  $B$ , поэтому кинетический порядок должен быть ближе к 1, чем к 2. Кроме того, он будет незначительно меняться в ходе реакции.

Проверить это расчетом в данном случае невозможно, так как не приведены кинетические данные в ходе реакции.

**Система оценивания:**

<b>1.</b>	Правильная структура – <b>2 балла</b> 1,3-дивинилциклобутан засчитывается. <i>Транс</i> -изомер – 0 баллов. Стереохимия не учитывается.	<b>2 балла</b>
<b>2.</b>	а) Расчёт констант скорости – <b>2 x 0.5 балла</b> (за отсутствие единиц измерения балл не снижается, так как имеет значение только отношение констант), выражение $\frac{c_C(\infty)}{c_B(\infty)} = \frac{k_2}{k_1}$ или аналогичное – <b>1 балл</b> , расчет – <b>1 балл</b> . б) Каждая правильная структура – <b>1 балл</b> . в) Период полупревращения: формула – <b>0.5 балла</b> , расчет – <b>0.5 балла</b> (ответ без единиц измерения – 0 баллов) Процент изомеризации: правильный ответ – <b>1 балл</b> (формула дана в условии). (Расчет только процента непрореагировавшего вещества – 0 баллов.) г) Любой разумный способ – <b>1 балл</b> , расчет по нему – <b>2 балла</b> (при отсутствии единиц измерения – 0 баллов).	а) <b>3 балла</b> б) <b>2 балла</b> в) <b>2 балла</b> г) <b>3 балла</b>  <b>Всего –</b> <b>10 баллов</b>
<b>3.</b>	а) Структура – <b>1 балл</b> б) выражения для $r_B$ и $r_C$ – <b>2 x 0.5 балла</b> (если нет двойки в выражении для $r_B$ – 0.25 балла), расчет констант скорости <b>2 x 1 балл</b> (при отсутствии единиц измерения – 0 баллов) в) Три нуля – <b>3 x 0.5 балла</b> , концентрация $B_2$ – <b>1 балл</b> г) Порядок между 1 и 2 – <b>0.5 балла</b> , порядок ближе к 1, чем к 2 – <b>1 балл</b> (любой ответ без объяснения – 0 баллов).	а) <b>1 балла</b> б) <b>3 балла</b> в) <b>2.5 балла</b> г) <b>1.5 балла</b>  <b>Всего –</b> <b>8 баллов</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>