

Решения второго теоретического тура

Неорганическая химия Решение задачи 1 (автор: Артыков Т.Б.)

1. Вещество **X** судя описанным превращениям диспропорционирует (многообразие форм трудно объяснить только кислотно-основными превращениями), т.е. один из элементов находится в нехарактерной для него степени окисления. При взаимодействии с раствором соляной кислоты выделяется желтый осадок и газ, что намекает на серу. Вещество проявляет восстановительные свойства (реакция с азотной кислотой и кислородом воздуха). **X** – соль натрия, т.к. продукты разложения окрашивают пламя в желтый цвет. После перекристаллизации вещества из водного раствора можно ожидать наличие кристаллизационной воды в составе **X**, а выдерживание над КОН в вакууме похоже на осушение кристаллогидрата. В рамках этого предположения можно рассчитать молярную массу соли **X** в расчете на одну молекулу кристаллизационной воды:

$$M(\mathbf{X}) = 18.015/0.17143 = 105.087 \text{ г/моль,}$$

вычтем молярную массу натрия и молекулы воды:

$$105.087 - 18.015 - 22.990 = 64.08 \text{ г/моль,}$$

Перебирая возможные варианты, приходим к $\text{NaSO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ или $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

И так, вещество **X** – $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

При высушивании над КОН 3.0 г вещества образуется безводная соль $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ массой 2.4857 г. Эту соль делят на 7 равных частей, т.е. в каждом опыте участвует по 0.3551 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Вывод о составе **X** можно подтвердить на основании данных о количестве выделившегося диоксида азота:

$$v(\text{NO}_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{100.0 \text{ кПа} \cdot 0.3000 \text{ л}}{8.314 \cdot (21.5 + 273.15)} = 0.01225 \text{ моль}$$

Восстановление до NO_2 одноэлектронное, т.е. в расчёте на 1 электрон $0.3551/0.01225 = 28.996 \text{ г/моль}$. Ранее полученное значение молярной массы безводной соли $(105.087 - 18.015) = 87.072 \text{ г/моль}$ позволяет определить, что на эту молярную массу приходится 3 электрона восстановителя, и если предположить, что в **X** содержится сера, то её степень окисления должна быть +3, что согласуется с полученной ранее формулой $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

Ещё одно подтверждение состава **X** можно получить из данных о массе осадка серы в реакции 3. Выпадение осадка и выделение газа с характерным запахом при подкислении позволяет предполагать образование S и SO_2 , значит в **X** сера находится в степени окисления от 0 до +4. Для серы нельзя исключать дробные

степени окисления из-за склонности к катенации. $\nu(\text{S}) = 0.0327/32 = 0.00102$ моль; $0.3551 / 0.00102 = 348.14$ г/моль.

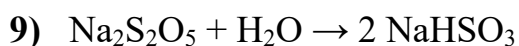
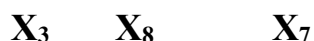
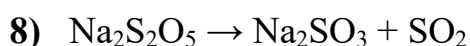
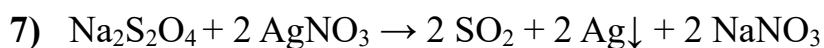
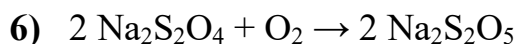
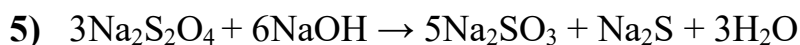
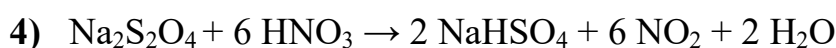
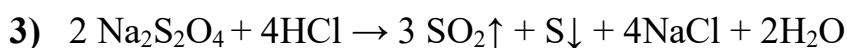
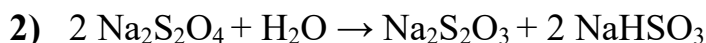
Исходя из молярной массы безводной соли в расчёте на 1 молекулу вводы получаем $348.14 / 87.072 = 4$ отношение 1:4, т.е. $4\text{X} \rightarrow \text{S} + 3\text{SO}_2$, что также как и данные по количеству выделившегося диоксида азота позволяют определить с.о. серы в $\text{X} + 3$.

Для определения состав X_3 единственного продукта реакции **6** можно воспользоваться численными данными $87.072 \cdot 0.09195 = 8$, что соответствует одному атому кислорода на формульную единицу X , т.е. $\text{X}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$.

В реакции **7** можно ожидать образование металлического серебра или сульфида, для подтверждения определим количество вещества серебра и сульфида исходя из приведённой в условии массы осадка: $\nu(\text{Ag}_2\text{S}) = 0.4406/247.81 = 1.778$ ммоль $\nu(\text{Ag}) = 0.4406/107.87 = 4.085$ ммоль $\nu(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4) = 0.3551/174.11 = 2.040$ ммоль

таким образом, количество вещества сульфида не кратно количеству вещества дитионита натрия $2.040 / 1.778 = 1.1472$, а значит, продуктом является металлическое серебро.

2. Уравнения реакций:





X_3

X_8

X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$	NaHSO_3	S	NaHSO_4
X_7	X_8	X_9	X_{10}	A	B
SO_2	Na_2SO_3	Na_2S	$\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$	NO_2	Ag

3. 1.829 г насыщенного раствора содержат 0.3551 гр $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, следовательно, растворимость составляет $0.3551/(1.829 - 0.3551) = 0.241$ г в 1 г воды или 24.1 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в 100 гр воды.

Массовая доля безводной соли в насыщенном растворе при комнатной температуре: $\omega_1 = 0.3551/1.829 = 0.19415$

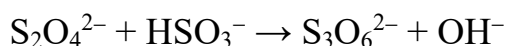
Массовая доля безводной соли в насыщенном растворе при 0°C : $\omega_1 = 11.8 / 111.8 = 0.10555$

Пусть для приготовления раствора при комнатной температуре взяли x моль дигидрата дитионита, и y г воды, тогда

$$\omega_1 = \frac{x \cdot 174.144}{x \cdot 210.174 + y} = 0.19415 \quad \omega_2 = \frac{210.174}{x \cdot 210.174 + y - 3} = 0.10555$$

Решая систему уравнений, находим: $x = 0.2729$ моль; $y = 18.743$ г; $m(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) = 5.736$ г.

4. Как уже ранее отмечалось, сера склонна к катенации:

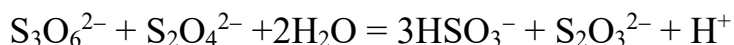


X_1

X_4

X_{10}

Отсутствие $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ в продуктах реакции можно объяснить, например, тем, что этот ион реагирует с дитионит-ионом:



Либо $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ реагируют между собой, либо с тиосульфат-анионом при этом баланс суммарной реакции должен сохраняться:



Система оценивания:

1	Вещества X , X_1 - X_9 , A и B по 1 баллу Без обоснования – 0 баллов	12 баллов
---	--	-----------

2	Уравнения реакций 1-10 по 1 баллу	10 баллов
3	Растворимость $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ – 1 балл Верный расчёт массы $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – 1 балл	2 балла
4	Вещество X_{10} – 0.5 балла Любое разумное объяснение, проиллюстрированное уравнением реакции – 0.5 балла	1 балл
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи 2 (авторы: Аверин Д.А., Скрипкин М.Ю.)

Из «разноцветных» элементов описанные переходы цветов характерны для хрома (Y) и ванадия (X).

Соединение X', которое растворяется в воде с образованием жёлтого раствора, а затем при подкислении с образованием оранжевого:



Последующее изменение окраски связано с восстановлением ванадия до VOSO_4 , $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$, VSO_4 . (реакции 1 – 3). Зелёная окраска при переходе к сульфату ванадила вызвана смешением цветов соединений ванадия(V) и (IV).

Данные титрования позволяют определить состав вещества D. Соль Мора – одноэлектронный восстановитель, ванадий в этих условиях восстанавливается до с.о. +4, таким образом, 200 мг вещества содержат 0.86 ммоль, тогда $M \approx 232$ г/моль, что соответствует K_3VO_4 .

Образование при окислении гидроксида B в щелочной среде желтого соединения, меняющего цвет на оранжевый при подкислении, может указывать на то, что речь идет о соединениях хрома. Этот вывод подтверждается и другими качественными данными задачи. Кроме того, на хром указывает тот факт, что он является соседом ванадия по таблице Д.И. Менделеева.

Соединение C получается при прокаливании A и последующем сплавлении с X. Соединение A же, по условию задачи, образуется путём взаимодействия соли элемента X со щёлочью, что наталкивает на мысль о том, что это гидроксид. Следовательно, соединение C – оксид ванадия в низкой степени окисления, получившийся при спекании другого оксида с простым веществом. Структура каменной соли намекает на состав VO.

Найдём молярную массу соединения C:

$$M = \frac{N_A \cdot V \cdot \rho}{Z}$$

Структура каменной соли, в которой атомы натрия располагаются на всех вершинах и гранях куба, а хлора – на всех ребрах и один в центре имеет 4 формульных единицы ($Z = 4$) на элементарную ячейку.

Рассчитаем объём элементарной ячейки. Она представляет собой куб:

$$V = a^3 = (0.4093 \cdot 10^{-9} \text{ м})^3 = 0.06857 \cdot 10^{-27} \text{ м}^3 = 6.857 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3$$

Подставим имеющиеся данные при двух крайних значениях плотности:

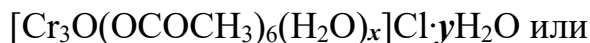
$$M_{\min} = \frac{6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 6.857 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3 \cdot 5.60 \text{ г/см}^3}{4} = 57.81 \text{ г/моль}$$

$$M_{\max} = \frac{6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot 6.857 \cdot 10^{-23} \text{ см}^3 \cdot 5.75 \text{ г/см}^3}{4} = 59.36 \text{ г/моль}$$

Получается, что молярная масса оксида С варьируется в пределах от 57.81 до 59.36, что соответствует составам от $\text{VO}_{0.429}$ до $\text{VO}_{0.526}$, что соответствует сильно дефектному VO_{1-x} . и его состав близок к V_2O .

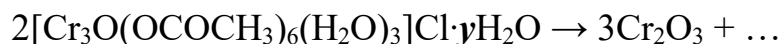
Поскольку ионы M^{3+} легко гидролизуются, а ацетат натрия имеет щелочную реакцию среды, вещества **I** и **K** не являются средними ацетатами (или кристаллогидратами таковых) хрома и ванадия, соответственно, а содержат в своем составе либо гидроксолиганды, либо оксолиганды. Можно вспомнить, что для карбоксилатов трехзарядных катионов весьма характерно образование фрагментов $\text{M}_3\text{O}(\text{OCOR})_6^+$, что хорошо известно для Fe^{3+} , Al^{3+} .

Ступенчатый характер потери массы веществом **I** указывает, скорее всего, на присутствие в составе молекул воды. Тогда возможен следующий состав вещества **I**:



Где $x = 3$ (координационное число иона хрома не выше 6). Строение катиона, входящего в состав данного вещества, представлено на рисунке.

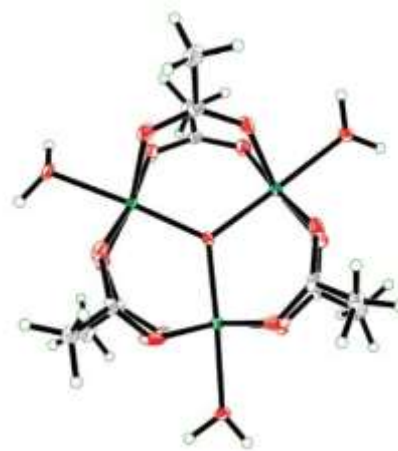
Рассмотрим соотношение масс при окислении этих веществ на воздухе



Молярная масса исходного вещества составляет 641.17 г/моль. $y = 1.43$, что маловероятно



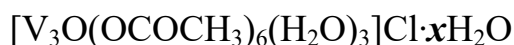
$y \approx 0$ (небольшое, в десятые доли, отличие может быть связано с точностью



округления на промежуточном этапе).

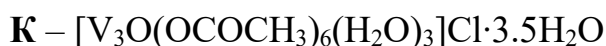
Таким образом, **I** – $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{CH}_3\text{COO})$.

В условии задания указано, что аналогичный катион входит и в состав вещества **K**, являющегося кристаллогидратом. Рассмотрим возможные варианты:



Молярная масса вещества составляет 676 г/моль, $x = 3.53 \approx 3.5$

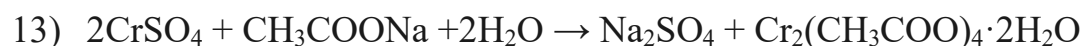
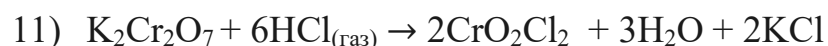
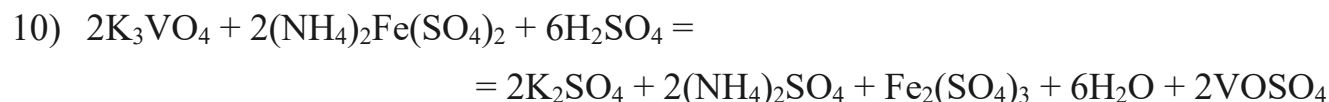
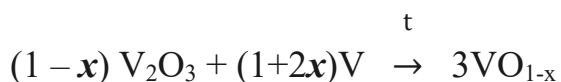
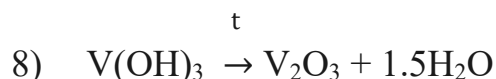
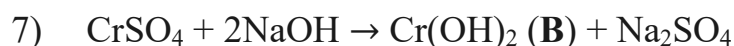
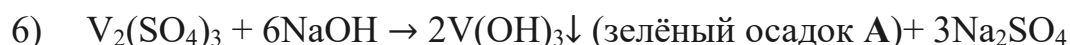
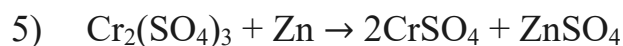
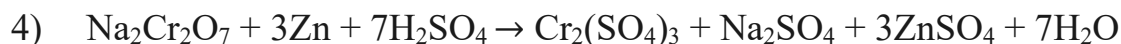
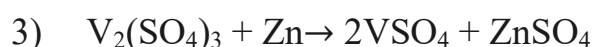
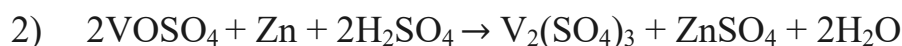
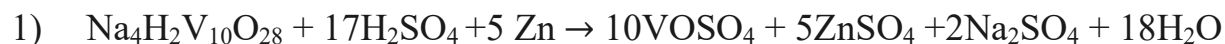
$[\text{V}_3\text{O}(\text{OCOCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3](\text{CH}_3\text{COO}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $x = 2.23$, что маловероятно



3. При сохранении стабильной структуры NaCl меняется заселённость позиций ионов кислорода в широких пределах, что влияет на плотность вещества.

4. Конечно, больше других названию разноцветные соответствуют иридий (*радужный*) и родий (назван в честь *царицы цветов* – розы), но почти любой переходный металл можно назвать разноцветным за многообразие окраски комплексных соединений. Пример любых трёх разноцветных веществ данного элемента является достаточным обоснованием для признания «разноцветности».

Уравнения реакций:



X	Y	X'	Y'	X''		Y''	A	B
V	Cr	NaVO_3	Na_2CrO_4	$\text{Na}_4\text{H}_2\text{V}_{10}\text{O}_{28}$		$\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	$\text{V}(\text{OH})_3$	$\text{Cr}(\text{OH})_2$

С	Д	Е	Ф	Г	Н
VO_{1-x}	K_3VO_4	CrCl_3 (p-p)	Cr_2O_3	CrO_2Cl_2	KCrO_3Cl
I		J	K		
$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OAc}$		$\text{Cr}_2(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{V}_3\text{O}(\text{OAc})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$		

Система оценивания

1.	Формулы веществ А – Н по 1 баллу	8 баллов
2.	Структуры I, K по 0,5 балла, структура J – 1 балл	2 балла
3.	Уравнения реакций 1-13 по 1 баллу <i>p-ция 8, верно записанная постадийно или в одну стадию, оценивается одинаково</i>	13 баллов
4.	Обоснование широкого диапазона значений плотности	1 балл
5.	Выбор еще двух «разноцветных» элементов с обоснованием – по 0.5 балла	1 балл
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 3 (авторы: Дмитриев Д.Н., Яшкин С.Н.)

Шоколадно-коричневый осадок, образовавшийся при взаимодействии соли Г и нитрата серебра – это одна из солей серебра. Приняв это, можно рассчитать молекулярную массу аниона соли серебра, полагая, что в брутто-формуле осадка содержится n атомов серебра: $M(\text{аниона}) = 108 \cdot n / 2.331$. Значения молекулярной массы аниона при разных n приведены в таблице:

$M(\text{аниона}), \text{г/моль}$	n		
	1	2	3
	46.33 (не подходит)	92.66 (не подходит)	139 (подходит)

При $n = 3$ $M(\text{аниона})$ равна 139 г/моль. Рассмотрим кислородсодержащий вариант аниона, т.к. заряд $3-$, как правило, дают именно кислородсодержащие анионы (XO_m^{3-}). Из возможных анионов XO_m^{3-} подходит ортоарсенат – анион AsO_4^{3-} . Таким образом, в данной задаче речь идёт о соединениях мышьяка ($\text{X} = \text{As}$).

Судя по описанию вещества А в условии задачи (информация о применении А в медицине с давних времён), речь идёт об оксиде мышьяка (III) (As_2O_3). Эту гипотезу легко подтвердить расчётом отношения общего числа нейтронов к общему числу протонов в As_2O_3 , оно равно 1.2.

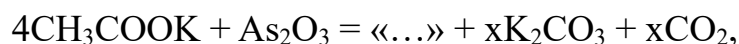
Очевидно, что при растворении А в воде образуется мышьяковистая кислота H_3AsO_3 (вещество Б), которая окисляется в прианодном пространстве до мышьяковой кислоты H_3AsO_4 (вещество В) при электролизе её достаточного концентрированного водного раствора. По аналогии с фосфорной кислотой, при нейтрализации мышьяковой кислоты каустической содой (NaOH) могут

образовываться три типа солей, однако разбавленный раствор щелочи не может обеспечить образование ортоарсенат-иона, а раствор дигидроарсената по аналогии с дигидрофосфатом имеет кислую реакцию среды. Таким образом, Г это гидроортоарсенат натрия (Na_2HAsO_4) ($\text{pH} > 7$).

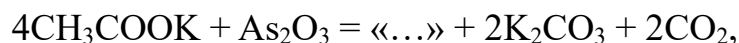
Анион вещества Ж представляет собой диортоарсенат (строение аналогично пироортофосфату). По описанию синтеза данного вещества в его катионную часть по условию задачи могут входить катионы магния, аммония или натрия. Однако катион аммония неустойчив к нагреванию, а двухзарядные ионы образуют более устойчивые кристаллические структуры с пирофосфат- и пироарсенат-ионами. Исходя из этих рассуждений, можно предположить, что Ж = $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$. Рассчитаем молекулярную массу Д: $nM(\text{Д})/(1 - 0.3114 - 0.1522) = 578$ г/моль. Т.к. практически всегда пиротформы солей получают нагреванием соответствующих ортоформ, то логично предположить, что Д и Е содержат по одному атому мышьяка. Тогда $M(\text{Д}) = 289$ г/моль, а потеря массы 31.14% соответствует потере 5 молекул воды. Вычитая из $M(\text{Д})$ молекулярную массу арсенат-иона и пяти молекул воды получаем 60 г/моль, что соответствует сумме молекулярных масс катионов аммония, магния и одной молекулы воды. Таким образом, Д = $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Е = $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ж = $\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$. Эти вещества могли быть определены по аналогии с соответствующими соединениями фосфора.

Газ с плотностью 1.964 г/л (н.у.) – это CO_2 , поташ – K_2CO_3 .

Запишем реакцию 7 в общем виде:



очевидно, что $x=2$ уравнение имеет вид:



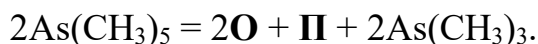
тогда исходя из материального баланса получаем, что $\langle \dots \rangle$ это $\text{As}_2\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}$ или $((\text{CH}_3)_2\text{As})_2\text{O}$, известное как оксид какодила. Таким образом, З = $((\text{CH}_3)_2\text{As})_2\text{O}$.

При действии на оксид какодила избытком соляной кислоты, по аналогии с органическими простыми эфирами, образуется хлористый какодил (И = $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$), который взаимодействуя с реактивом Гриньяра дает триметиларсин (К = $\text{As}(\text{CH}_3)_3$) и хлорид-иодид магния. Триметиларсин может окисляться хлором до производного пентавалентного мышьяка, т.е. веществом Л очевидно будет $\text{Cl}_2\text{As}(\text{CH}_3)_3$, который при нагревании разлагается на $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$ и Н в эквимольном количестве. Нетрудно видеть, что материальный баланс в реакции II сохраняется, если брутто-формула вещества Н - CH_3Cl (хлорметан).

Реакция $\text{Cl}_2\text{As}(\text{CH}_3)_3$ с метиллитием позволяет заменить атомы хлора на метильные группировки. Следовательно, вещество М это $\text{As}(\text{CH}_3)_5$, что также подтверждается отношением молекулярных масс веществ Л и М.

Реакцию разложения $\text{As}(\text{CH}_3)_5$ можно записать в виде:

$x\text{As}(\text{CH}_3)_5 = 2\text{O} + \text{II} + 2\text{As}(\text{CH}_3)_3$. Если предположить, что $x=2$, тогда:



Сумме веществ $2\text{O} + \text{II}$ соответствует состав C_4H_{12} , что, очевидно, можно записать как смесь $2\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$.

X	As	Г	Na_2HAsO_4	З	$((\text{CH}_3)_2\text{As})_2\text{O}$	М	$\text{As}(\text{CH}_3)_5$
A	As_2O_3	Д	$\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	И	$(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$	Н	CH_3Cl
Б	H_3AsO_3	Е	$\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	К	$\text{As}(\text{CH}_3)_3$	О	CH_4
В	H_3AsO_4	Ж	$\text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7$	Л	$\text{Cl}_2\text{As}(\text{CH}_3)_3$	П	C_2H_4

Уравнения реакций:

- $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_3$
- $\text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2$ (электролиз)
- $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HAsO}_4$
- $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 + \text{MgCl}_2 + \text{NH}_3(\text{p-p}) + 6\text{H}_2\text{O} = \text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaCl}$
- $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = \text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$
- $2\text{MgNH}_4\text{AsO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Mg}_2\text{As}_2\text{O}_7 + 2\text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$
- $\text{As}_2\text{O}_3 + 4\text{CH}_3\text{COOK} = ((\text{CH}_3)_2\text{As})_2\text{O} + 2\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{CO}_2$
- $((\text{CH}_3)_2\text{As})_2\text{O} + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + 2(\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$
- $(\text{CH}_3)_2\text{AsCl} + \text{CH}_3\text{MgI} = \text{As}(\text{CH}_3)_3 + \text{MgICl}$
- $\text{As}(\text{CH}_3)_3 + \text{Cl}_2 = \text{Cl}_2\text{As}(\text{CH}_3)_3$
- $\text{Cl}_2\text{As}(\text{CH}_3)_3 = \text{CH}_3\text{Cl} + (\text{CH}_3)_2\text{AsCl}$
- $\text{Cl}_2\text{As}(\text{CH}_3)_3 + 2\text{CH}_3\text{Li} = 2\text{LiCl} + \text{As}(\text{CH}_3)_5$
- $2\text{As}(\text{CH}_3)_5 = 2\text{As}(\text{CH}_3)_3 + \text{C}_2\text{H}_4 + 2\text{CH}_4$

Система оценивания:

1	Определение элемента X – 2.5 балла Определение веществ A и З – по 1.5 балла Определение веществ Б – Ж и И – П – по 1 баллу	18.5 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 13 – по 0.5 балла (при отсутствии правильных коэффициентов – по 0.25 балла)	6.5 баллов
		Итого: 25 баллов

Решение задачи 4 (автор: Гаркуль И.А^{*})

1. Иридий при сплавлении с пероксидом натрия окисляется им до наиболее стабильной в этих условиях степени окисления +4 с образованием иридата(IV) (*р-ция 1*). Далее при обработке плава концентрированной соляной кислотой происходит образования хлорокомплекса с сохранением степени окисления (*р-ция*

2). В действительности, для иридия также характерна степень окисления +3, поэтому в растворах часто сосуществуют две формы с разными степенями окисления – Ir(IV) и Ir(III). Однако, без присутствия восстановителя в системе, равновесие останется смещено в сторону образования формы Ir(IV). Избыток же восстановителя позволяет полностью перевести иридий в степень окисления +3, что и происходит в процессе добавления нитрита натрия с образованием нитрокомплекса $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ (*р-ция 3*). Стабилизация с.о. +3 происходит за счёт сочетания электронной конфигурации d^6 и лиганда сильного поля NO_2^- .

При кипячении $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ в кислой среде образуется гран- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ (*р-ция 4*), о чем более подробно объяснено в решении ниже в пункте 3. Аналогичный путь получения гран- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ заключается в том, что к $\text{Na}_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ сперва добавляют 100-кратный избыток NH_4Cl до образования $(\text{NH}_4)_3[\text{Ir}(\text{NO}_2)_6]$ (*р-ция 5*), а далее термолиз протекает с внутримолекулярным сопропорционированием NH_4^+ и NO_2^- (*р-ция 6*).

В реакции гран- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ с bpy происходит замещение двух молекул воды на бидентантный 2,2'-бипиридил (*р-ция 7*), здесь и далее легкость протекания реакций замещения обусловлена сильным транс-влиянием нитролигандов. Данные ЯМР-спектроскопии подтверждают образование такого соединения, так как молекулярный комплекс содержит 10 атомов водорода, из которых каждые два эквивалентны. При добавлении щелочи к $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})(\text{bpy})(\text{NO}_2)_3]$ происходит депротонирование координированной молекулы воды с образованием $\text{Na}[\text{Ir}(\text{bpy})(\text{OH})(\text{NO}_2)_3]$ (*р-ция 8*).

* отдавая должное **Топчийн П.А.** и **Васильченко Д.Б.**

Замещение двух молекул воды на 1,10-фенантролин происходит схожим с 2,2'-бипиридил образом, в итоге образуется $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})(\text{NO}_2)_3]$ (*р-ция 9*). Это подтверждается данными масс-спектрометрии, согласно которым в щелочном растворе $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})(\text{phen})(\text{NO}_2)_3]$, наблюдается сигнал со значением 528 г/моль для изотопа ^{193}Ir , что соответствует комплексному аниону $[\text{Ir}(\text{phen})(\text{OH})(\text{NO}_2)_3]^-$, который образуется при депротонировании координированной молекулы воды.

При добавлении к гран- $[\text{Ir}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NO}_2)_3]$ уксусного ангидрида логично предположить протекание простого ацилирования с образованием $[\text{Ir}(\text{AcOH})_3(\text{NO}_2)_3]$, где вместо молекул воды теперь координированная уксусная кислота, в таком случае процесс был бы аналогичен тому, что представлено на примере с $[\text{Ni}(\text{AcOH})_6]^{2+}$ в условии задачи. Однако, в условии также сказано, что наряду с ацилированием происходит превращение одного нитролиганда в нитрозогруппу, а следовательно, образуется $[\text{Ir}(\text{NO})(\text{AcOH})(\text{AcO})_2(\text{NO}_2)_2]$ (*р-ция 10*).

При добавлении к гран-[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] раствора K₂CO₃ образуется K₄[Ir₂(μ-OH)₂(μ-CO₃)(NO₂)₆] (*р-ция 11*), о чем можно догадаться, используя данные условия, а именно – двухъядерный комплекс с двумя типами мостиковых лигандов. Кроме того, приведена геометрия этого комплексного аниона с указанием заряда – «4–», при этом по электронной плотности атомы водорода определить нельзя. В этом случае легко определяются нитролиганды и мостиковый карбонат-ион, а для того, чтобы идентифицировать именно мостиковый OH[–], а не оксолиганд, нужно правильно посчитать суммарный заряд. Процесс получения K₄[Ir₂(μ-OH)₂(μ-CO₃)(NO₂)₆] – это не ОВР, значит оба атома иридия сохраняют свою степень окисления «+3». Тогда, 2·(3) + 6·(–1) + 1·(–2) + 2·(–x) = –4, откуда x = –1, что указывает на OH[–], а не O^{2–}.

A	Na ₂ IrO ₃	G	Na[Ir(bpy)(OH)(NO ₂) ₃]
B	H ₂ [IrCl ₆] [*]	H	[Ir(H ₂ O)(phen)(NO ₂) ₃]
C	Na ₃ [Ir(NO ₂) ₆]	I	[Ir(NO)(AcOH)(AcO) ₂ (NO ₂) ₂]
D	(NH ₄) ₃ [Ir(NO ₂) ₆]	J	K ₄ [Ir ₂ (μ-OH) ₂ (μ-CO ₃)(NO ₂) ₆]
E	гран-[Ir(H ₂ O) ₃ (NO ₂) ₃]	K	[Ir(AcOH) ₃ (NO ₂) ₃]
F	[Ir(H ₂ O)(bpy)(NO ₂) ₃]		

Уравнения реакций:

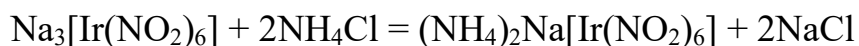
- 1) Ir + 2Na₂O₂ → Na₂IrO₃ + Na₂O
- 2) Na₂IrO₃ + 8HCl → H₂[IrCl₆] + 2NaCl + 3H₂O
- 3) 2H₂[IrCl₆] + 21NaNO₂ → 2Na₃[Ir(NO₂)₆] + 4NaNO₃ + 12NaCl + 6NO + 2H₂O
- 4) Na₃[Ir(NO₂)₆] + 2HClO₄ + 2H₂O → [Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] + NaNO₃ + 2NaClO₄ + 2NO

* (допустимо написать H₃[IrCl₆], так как формы Ir(IV) и Ir(III) находятся в равновесии, которое все же сильно смещено в сторону образования [IrCl₆]^{2–})

- 5) Na₃[Ir(NO₂)₆] + 3NH₄Cl → (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] + 3NaCl
- 6) (NH₄)₃[Ir(NO₂)₆] → [Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] + 3N₂ + 3H₂O
- 7) [Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] + bpy → [Ir(H₂O)(bpy)(NO₂)₃] + 2H₂O
- 8) [Ir(H₂O)(bpy)(NO₂)₃] + NaOH → Na[Ir(bpy)(OH)(NO₂)₃] + H₂O
- 9) [Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] + phen → [Ir(H₂O)(phen)(NO₂)₃] + 2H₂O
- 10) [Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] + 3Ac₂O → [Ir(NO)(AcOH)(AcO)₂(NO₂)₂] + 3AcOH + H₂O
- 11) 2[Ir(H₂O)₃(NO₂)₃] + 3K₂CO₃ → K₄[Ir₂(μ-OH)₂(μ-CO₃)(NO₂)₆] + 2KHCO₃ + 4H₂O

2. Если реакцию 5 проводить при стехиометрических количествах хлорида аммония, то будет выпадать гексанитроиридат(III) натрия-диаммония (NH₄)₂Na[Ir(NO₂)₆], который изоструктурен более знакомому для большинства

гексанитрокобальтату(III) натрия-дикалия $K_2Na[Co(NO_2)_6]$. В таком случае останется натрий и при термоллизе уже не удастся получить грантринитротриакваиридий(III).



3. При кипячении гексанитроиридата(III) натрия в кислой среде замещаются 3 нитрогруппы на аквалиганд, причем с образованием именно **гран**-изомера. Это объясняется сильным транс-влиянием нитрогруппы по отношению к аквалиганду. Таким образом, более выгодным является замещение нитрогруппы, имеющий в транс-положении другую нитрогруппу, а не воду.

4. Как видно из реакции 4, в процессе кипячения образуется гран- $[Ir(H_2O)_3(NO_2)_3]$, имеющий эквивалентные атомы азота, а также свободный нитрат-ион, причем по реакции образуются эквимольные количества комплекса **Е** и NO_3^- , откуда соотношение ^{15}N в реакционном растворе как раз получится 1:3.

5. Если в реакции 7 будет создана кислая среда, то это приведет к протонированию бипиридила, что сделает невозможным процесс замещения. В щелочной же среде в гран-тринитротриакваиридии(III) аквалиганд будет замещаться на гидроксогруппу, которая в реакциях замещения уходит хуже, чем молекула воды, что снова сделает невозможным процесс обмена лигандами в обсуждаемом случае. **Список литературы:**

- 1) Topchiyan P., Vasilchenko D., Tkachev S., Baidina I., Korolkov I., Sheven D., Berdyugin S., Korenev S. New heteroleptic iridium(III) nitro complexes derived from *fac*- $[Ir(NO_2)_3(H_2O)_3]$ // J. Mol. Struct. 2019. Vol. 1182. P. 100–108.
- 2) Топчийн П.А. Акванитрокомплексы иридия: получение, свойства и реакционная способность: дис. к-та хим. наук. Новосибирск, 2022.
- 3) Davies J., Hockensmith C., Kukushkin Yu., Kukushkin V. Synthetic Coordination Chemistry: Principles And Practice. World Scientific, 1996. 472 p.

Система оценивания:

1	Вещества А – Ж – по 1 баллу Уравнения реакций 1, 2, 4 – 11 – по 0.5 балла Уравнения реакции 3 – 1 балл	17 баллов
2	Образование $(NH_4)_2Na[Ir(NO_2)_6]$ – 1 балл Уравнение реакции – 1 балл	2 балла
3	Структурная формула соединения Е – 1 балл Объяснение образования гран-изомера – 1 балл	2 балла

4	Объяснение двух сигналов – 1 балл Объяснение соотношения 1:3 – 1 балл	2 балла
5	Протонирование бипиридила в кислой среде – 1 балл Образование гидрокомплекса в щелочной среде – 1 балл	2 балла
ИТОГО: 25 баллов		

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

1. Рассмотрим соединения **I** и **IV**, поскольку они имеют наиболее простые решётки. Стехиометрия вещества **I** – XY , стехиометрия **IV** – X_4Y . Элементарная ячейка **I** содержит 4 формульные единицы, а для вещества **IV** $Z = 1$. Рассчитаем молярные массы соединений: $M(\text{I}) = \frac{5.81 \cdot 10^{-23} \cdot 6.022 \cdot 10^{23}}{4} = 69.9 \text{ г/моль}$

$$M(\text{IV}) = \frac{4 \cdot 7.24 \cdot 10^{-23} \cdot 6.022 \cdot 10^{23}}{1} = 237.3 \text{ г/моль}$$

Тогда $M(\text{I}) = M(\text{X}) + M(\text{Y})$, а $M(\text{IV}) = 4M(\text{X}) + M(\text{Y})$

Решение системы уравнений с молярными массами даёт $M(\text{X}) = 55.8 \text{ г/моль}$ и $M(\text{Y}) = 14.0 \text{ г/моль}$, что соответствует железу и азоту. Итак, $\text{X} - \text{Fe}$, $\text{Y} - \text{N}$.

Определим стехиометрию соединения **II**. Внимательное рассмотрение показывает, что 8 атомов железа находятся на гранях, а два – в центре ячейки. Таким образом, количество атомов железа в ячейке равно 6. Количество атомов азота равняется трём. Простейшая формула вещества Fe_2N .

В случае соединения **III** определить расположение некоторых атомов железа затруднительно. Часть из них находится на гранях, часть – на рёбрах, часть – в центре элементарной ячейки. Для определения формулы можно использовать плотность. Молярная масса вещества в расчёте на 1 атом азота равна:

$$M(\text{III}) = \frac{7.22 \cdot 10^{-24} \cdot 6.022 \cdot 10^{23}}{2} = 181.5 \text{ г/моль}$$

За вычетом одного атома азота получаем 167.5 г/моль , что соответствует трём атомам железа. Формула вещества **III** – Fe_3N .

I	II	III	IV
----------	-----------	------------	-----------

FeN	Fe ₂ N	Fe ₃ N	Fe ₄ N
-----	-------------------	-------------------	-------------------

2. Выразим плотность вещества II:

$$\frac{3 \cdot 125.7}{4.791 \cdot 4.791 \cdot 4.421 \cdot \sin(120)} \cdot 10^{-24} \cdot 10^{23} = 7.13 \text{ г/см}^3$$

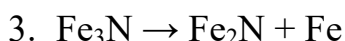
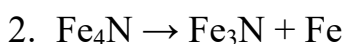
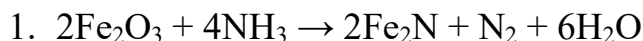
10

6.022 10

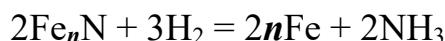
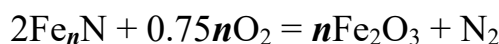
3. Газ Z должен содержать азот и обладать восстановительными свойствами.

Очевидно, что это аммиак.

Уравнения реакций:



4. Выразим формулу вещества как Fe_nN и запишем уравнения реакций в общем виде:



Рассмотрим сначала реакцию с водородом. Если количество исходного Fe_nN было x моль, то потеря массы в ходе этой реакции составит:

$$55.85 \cdot n \cdot x - (55.85 \cdot n + 14) \cdot x = -14 x.$$

Эта потеря равна -0.350 г. Тогда $x = 0.35 / 14 = 0.025$ моль. В

реакции с кислородом изменение массы составит:

$$0.5 \cdot 159.7 \cdot x - (55.85 \cdot n + 14) \cdot x = 24 \cdot n \cdot x - 14 x = 1.310 \text{ г. При}$$

$x = 0.025$ моль получаем $n = 2.77$.

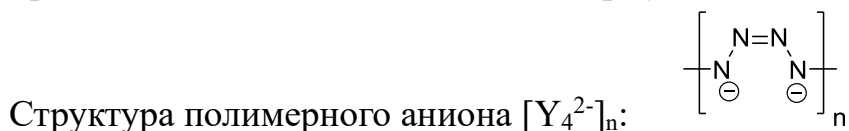
Тогда формула вещества Fe_{2.77}N, а его масса равна 4.218 г.

5. Рассчитаем формулу карбида хрома. Соотношение атомов равно:

$$86.66 / 52 : 13.13 / 12 = 1.666 : 1.112 = 1.5 : 1 = 3 : 2.$$

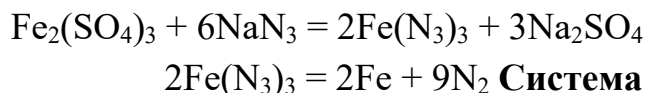
Формула вещества Cr₃C₂. Тогда формула соединения V – Fe₃N₂. Формулу VI необходимо установить по описанию его структуры. Если слои образованы октаэдрами FeN₆ и каждый имеет общие рёбра с другими октаэдрами, атомы азота внутри слоя делятся между четырьмя атомами железа. Тогда из каждых 4 атомов азота октаэдрического окружения данному атому железа принадлежит только один. Оставшиеся два атома азота образуют вершины, соединяющие слои. Эти атомы делятся между двумя атомами железа двух октаэдров, на один атом железа приходится один азот. Суммарно получается 2 атома азота на 1 атом железа. Формула VI – FeN₂.

В соединении **VII** массовые доли элементов примерно равны. На 1 атом железа приходится $56/14 = 4$ атома азота. Формула вещества – FeN_4 .



6. Нестабильное взрывоопасное соединение – вероятно, азид железа, разлагающийся до элементарного железа. Потеря массы около 70 % соответствует азиду железа (III) $\text{Fe}(\text{N}_3)_3$: $14 \cdot 9 / (14 \cdot 9 + 56) = 0.69$.

Для его получения достаточно взять растворимую соль железа (III) и любой азид:



Система

оценивания:

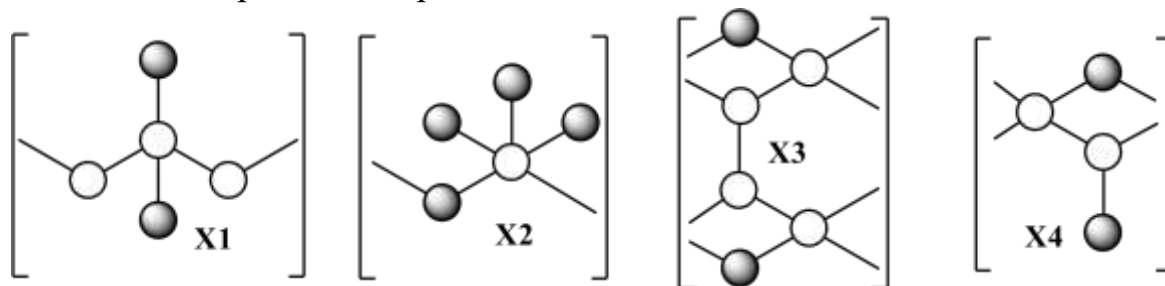
1	Элементы X и Y – по 1 баллу Формулы соединений I-IV – по 1 баллу	6 баллов
2	Плотность вещества II	3 балла
3	Уравнения реакций 1 – 4	4 балла
4	Значение <i>n</i> в образце – 3 балла Масса образца – 2 балла	5 балла
5	Формулы соединений V-VII – по 1 баллу Структура аниона – 1 балл	4 балла
6	Формула VIII Уравнения реакций 5 и 6	3 балла
ИТОГО: 25 баллов		

Список литературы:

1. Bykov, M., Bykova, E., Aprilis, G., Glazyrin, K., Koemets, E., Chuvashova, I., ... & Dubrovinsky, L. (2018). Fe-N system at high pressure reveals a compound featuring polymeric nitrogen chains. *Nature communications*, 9(1), 1-8.
2. Andrew D. White (2001). "Iron(III) Azide". *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. John Wiley & Sons, Ltd.
3. Ye, S., & Cao, Y. (2016, September). Structure of iron nitrides under different nitridation temperatures. In *4th International Conference on Advanced Materials and Information Technology Processing (AMITP 2016)*.
4. Kano, M., Nakagawa, T., Yamamoto, T. A., & Katsura, M. (2001). Magnetism, crystal structure and nitrogen content near the ϵ - ζ phase boundary of iron nitrides. *Journal of alloys and compounds*, 327(1-2), 43-46.
5. Jacobs, H., Rechenbach, D., & Zachwieja, U. (1995). Structure determination of γ - Fe_4N and ϵ - Fe_3N . *Journal of Alloys and Compounds*, 227(1), 10-17.

Решение задачи 6 (автор: Серяков С.А.)

1. Элементарные повторяющиеся звенья цепей:



B_3C_2

BC_4

B_2C

BC

2. Оба элемента в составе **X1-X4** являются неметаллами: Б проявляет склонность к образованию протяженных цепей, а С имеет низкие координационные числа (1 и 2), нехарактерные для металлов. Склонность к образованию цепей посредством ковалентных неполярных связей проявляют элементы VI группы: сера, селен и теллур (реже кислород), эти элементы подходят на роль атомов Б. Судя по молекулярной формуле BC_4 , естественная валентность элемента С не должна превышать I, в противном случае валентность Б в **X2** равна VIII. На роль атомов С подходят галогены.

Проверим расчётом две возможных гипотезы:

1) Б – один и тот же элемент VI группы, С – разные элементы VII группы.

2) Б – разные элементы VI группы, С – один и тот же элемент VII группы.

Выразим молярные массы С через молярную массу Б = М. $w_{X1} = 3M / (3M + 2C_1) = 0.8437$; $w_{X2} = M / (M + 4C_2) = 0.6267$; $w_{X3} =$

$2M / (2M + C_3) = 0.7616$; $w_{X4} = M / (M + C_4) = 0.5014$. Выражения для $C_1 - C_4$ молярных масс

предполагаемых галогенов:

$C_1 = 0.2779M$; $C_2 = 0.1489M$; $C_3 = 0.6261M$; $C_4 = 0.9944M$. Если речь идёт о галогенах, то самый лёгкий F = C_2 , Cl = C_1 , Br = C_3 , I = C_4 . Сравним $C_1/C_2 = 0.2779M / 0.1489M = 1.8664$ с $M(Cl)/M(F) = 35.5/19 = 1.8684$, далее сравним $C_4 / C_3 = 0.9944M / 0.6261M = 1.5882$ с $M(I)/M(Br) = 127/80 = 1.5875$.

Погрешность в четвертом знаке свидетельствует о верности гипотезы «1»). $M = C_4/0.9944 = 127/0.9944 = 127.7$ г/моль, следовательно А = Те.

Покажем несостоятельность гипотезы «2»): пусть M_1-M_4 молярные массы различных Б, а С – молярная масса одного и того же элемента (предположительно галогена):

Выразим из полученных выше формул для C_1-C_4 , соответствующие М: $M_1 = 3.598C$; $M_2 = 6.716C$; $M_3 = 1.597C$; $M_4 = 1.006C$, самые лёгкие элементы группы это

M_3 и M_4 , проверим $M_3 = S$, $M_4 = O$. $1.597C / 1.006C = 1.588$, что не соответствует как $2 = 32/16 = M(S)/M(O)$, так и $2.468 = 79/32 = M(Se)/M(S)$.

Формулы соединений: **X1** = Te_3Cl_2 , **X2** = TeF_4 , **X3** = Te_2Br , **X4** = TeI .

3. Подобно сере и селену, теллур окисляется кислородом до +4, **X5** = TeO_2 , растворение в перекиси водорода приводит к кислоте в высшей степени окисления элемента **X6** = H_6TeO_6 (из-за большего радиуса атома, в отличие от селена и серы, образующих «привычные» H_2EO_4), а царская водка окисляет Te до **X7** = $H_2[TeCl_6]$, в котором не самая высокая степень окисления стабилизирована благоприятным «мягким» окружением теллура из ионов Cl^- .

В состав катиона **X8** могут входить кислород, сера, водород и обязательно Te . Оценим, сколько атомов теллура (как самого тяжелого из названных элементов) может содержать этот катион: $k = 510/127.6 = 3.997$. Возникает мысль что $k = 4$ и других атомов, кроме Te в его составе нет, если учесть склонность к образованию цепей и циклов как в виде простых веществ, так и в составе катионов / анионов неметаллами VI группы. Для определения заряда иона вспомним что степень окисления Te в нем такая же как в Te_2Br , т.е. на 4 атома Te будет приходиться заряд +2, откуда формула красного иона $[Te_4]^{2+}$. Формула соли **X8** = $[Te_4]SO_4$ либо $[Te_4](HSO_4)_2$.

Для **X9** число атомов Te в ионе $m = 770/127.6 = 6.034 \approx 6$ при той же степени окисления Te что в **X1**, значит формула зелёного иона $[Te_6]^{4+}$, откуда молекулярная формула **X9** = $[Te_6](AsF_6)_4$.

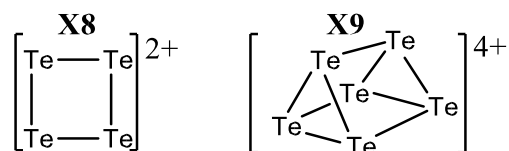
Для иона **X10** $p(Te) = 320/127.6 = 2.508$, т.е. содержит 2 атома Te и другие элементы. Это не может быть ион « $[Te_2(NO_3)]^{+1}$ », поскольку степень окисления Te по условию +4, таким образом наличие азота в его составе исключаем. Остаются O и H , на которые из 320 г/моль приходится $16a + b = 320 - 127.6 \cdot 2 = 64.8$ г/моль или 4 атома O и 1 атом H . Формула катиона $[HTe_2O_4]^+$, **X10** = $[Te_2O_3OH]NO_3$.

X1	X2	X3	X4	X5	X6	X7
Te_3Cl_2	TeF_4	Te_2Br	TeI	TeO_2	H_6TeO_6	$H_2[TeCl_6]$
X8		X9		X10		
$[Te_4]SO_4$ или $[Te_4](HSO_4)_2$		$[Te_6](AsF_6)_4$ или $[Te_6](AsF_6)_4 \cdot 2AsF_3$		$[Te_2O_3OH]NO_3$		

4. Обсуждение возможной структуры катионов начнем с информации о равноценности атомов в них и того, что они содержит один и тот же геометрический фрагмент, не являющийся участком цепи. Структурой красного иона $[Te_4]^{2+}$ в **X8** может быть либо цикл, либо треугольная пирамида. Цикл выглядит предпочтительнее с учетом числа неподелённых пар у атома теллура: в пирамиде каждый атом оказался бы вовлечен в 3 ковалентные связи, что повлекло бы заметный избыток электронов у каждого атома. «Собрать» зелёный ион $[Te_6]^{4+}$ из четырехчленных циклов $[Te_4]$ можно лишь в том случае, если атомы теллура

образуют правильную треугольную призму, боковые грани которой и будут циклами $[\text{Te}_4]$. Обратите внимание что с увеличением степени окисления Te при переходе от красного иона к зеленому у атомов теллура появилась возможность образовывать третью связь, вследствие ненасыщенности валентной оболочки Te за счет собственных электронов в зеленом ионе по сравнению с красным.

Изобразим структуры катионов **X8** (плоский квадрат) и **X9** (треугольная призма):



Система оценивания:

1	Верные формулы B_xC_y для X1 – X4 – по 1.5 балла	6 баллов
2	Формулы X1-X4 , подтверждённые расчетом – по 1.5 балла <i>Ошибочные формулы «H_2TeO_4» и «$\text{H}_2[\text{TeCl}_8]$» – 0.5 балла каждая</i>	6 баллов
3	Формулы X5-X10 – по 1.5 балла	9 баллов
4	Структура катионов X8 и X9 – по 2 балла	4 балла
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи 7 (автор: Беззубов С.И.)

7. Рассмотрим масс-спектр газа **Г**. Максимальный пик имеет $m/z = 44$. Наиболее вероятно, что этот ион однозарядный. С учетом того, что **Г** получается при действии газа **В** на углеродный стержень, разумно предположить, что **Г** – это углекислый газ CO_2 . Тогда газ **В** – это кислород ($T_{\text{кип}} = 90\text{K}$), испаряющийся из смеси продуктов *p-ции* **3** при отогревании смеси немного выше температуры кипения жидкого азота (77K). Сделаем отнесение пиков в масс-спектре (см. таблица). Максимальный пик ($m/z = 44$) – молекулярный ион CO_2^+ , полученный ионизацией углекислого газа. Малоинтенсивный пик с $m/z = 45$ – такой же ион, но содержащий более тяжелый изотоп углерода ^{13}C . Малая интенсивность отражает его содержание в естественном углероде. Слабый пик с $m/z = 22$ (половина от 44) отвечает двухзарядному иону CO_2^{2+} . Ионы, имеющие m/z 28, 16 и 12 – соответственно, продукты фрагментации исходного CO_2 .

m/z	частица
12	$^{12}\text{C}^+$
16	$^{16}\text{O}^+$
22	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^{2+}$
28	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}^+$
44	$^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$

45	$^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2^+$
----	----------------------------------

Кислород получается при действии BrF_5 (сильный окислитель и фторирующий агент) на жидкость из банки, значит, кислород есть в составе этой жидкости. Обратимся к ее масс-спектру. Максимальный пик имеет $m/z = 20$.

Предположим, что он однозарядный, и отвечает, как и в случае CO_2^+ , молекулярному иону. В составе этого молекулярного иона, очевидно, может быть лишь один атом кислорода. Тогда оставшиеся 4 а.е.м., учитывая стабильность **X**, могут соответствовать только двум атомам дейтерия. Значит, жидкость в банке – это D_2O с примесью H_2O , а вещество **X** – чистая D_2O .

Если бы сохранившаяся на банке надпись была « D O », то неопределенность заключалась бы только в том, какой изотоп кислорода там присутствует. Массспектрометрический анализ содержимого банки дал бы однозначный ответ на это (m/z максимального пика 20 либо 22), и не потребовалось бы проводить дополнительные исследования. Поскольку первичный анализ не дал однозначного ответа, то неопределенными были изотопы обоих элементов, то есть надпись была « H O ». Максимальный пик с $m/z = 20$ мог соответствовать как $^2\text{H}_2^{16}\text{O}$, так и $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$, поэтому понадобился анализ на кислород.

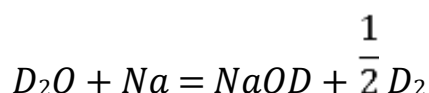
Во втором опыте с помощью разогретого урана воду (тяжелую с примесью обычной) восстанавливают до смеси D_2 и H_2 . Поскольку дейтерий в 2 раза тяжелее протия, то масс-спектрометрический анализ полученной смеси наиболее точный. За счет высокой степени изотопного обмена содержание H_2 будет ничтожным, а реально детектируемыми в смеси будут D_2 и HD , что отражается в результатах анализа. Если школьники не знают об изотопном обмене водорода, они могут к этому прийти, сопоставляя результаты масс-спектрометрии газовой смеси и продукты реакции **X** (чистой D_2O) с натрием (выделяется **A** = D_2) и гидридом лития (выделяется **B** = HD).

Сделаем отнесение пиков в масс-спектре жидкости из банки (D_2O с примесью H_2O). В приведенном фрагменте масс-спектра присутствуют сигналы ионов, полученных ионизацией молекул (D_2O^+ , HDO^+ и H_2O^+), сигналы соответствующих протонированных (дейтерированных) форм (H_3O^+ , H_2DO^+ , D_2HO^+ и D_3O^+) и сигналы частиц, полученных при фрагментации (O^+ , HO^+ и DO^+).

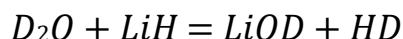
m/z	частица
16	O^+
17	HO^+
18	DO^+ ; H_2O^+
19	HDO^+ ; H_3O^+
20	D_2O^+ ; H_2DO^+
21	D_2HO^+

22	D ₃ O ⁺
----	-------------------------------

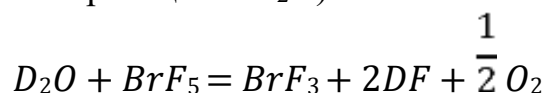
8. реакция 1



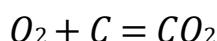
реакция 2



реакция 3 (принимается реакция с H₂O)

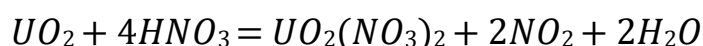


реакция 4

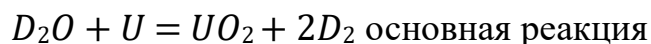


реакция 5

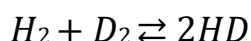
Уран – достаточно активный металл, поэтому на воздухе он быстро покрывается оксидной пленкой. Для ее удаления стружки промыли азотной кислотой.



реакция 6



реакция с примесной водой и изотопный обмен с большим избытком D₂



2HDO + U = UO₂ + 2HD реакция с примесной полутяжелой водой 9. В водном растворе тяжелой воды присутствуют как молекулы D₂O, H₂O, так и ионы, образующиеся при их диссоциации, D₃O⁺, OD⁻, H₃O⁺, OH⁻. Важно также не забыть про изотопный обмен и упомянуть частицы HDO, H₂DO⁺, HD₂O⁺.

Итого, 9 частиц.

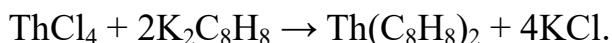
Система оценивания:

1	За указание хотя бы одного верного катиона для пика – 1 балл	13 баллов
2	За каждое уравнение реакции – 1 балл	6 баллов
3	За каждую частицу с H или D – 0.5 балла За каждую частицу с H и D (смешанные) – 1 балл	6 баллов
		ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 8 (авторы: Б.К. Курамшин, В.А. Миронов)

1. Оба элемента в соединениях $A(C_8H_8)_2$ и $B(C_8H_8)_2$ имеют степень окисления +4. Значит, в нейтральном состоянии атомы **A** и **B** содержат на 4 и на 6 электронов больше радона, соответственно. Это торий и уран: **A – Th, B – U**.

Уравнение реакции:



Сэндвичевые комплексы тория и урана с циклооктатетраеном по аналогии с комплексами *d*-элементов с циклопентадиенил-анионом называют металлоценами: **тороцен** и **ураноцен**.

2. При движении от тория к урану радиус атома падает, как и ионный радиус в одинаковой степени окисления +4. Поэтому расстояние между плоскими лигандами $C_8H_8^{2-}$ больше в **тороцене**.

3. Начнем определение с оксида X_3 . При его восстановлении другой оксид X_4 . Запишем формулу оксида X_3 в виде C_2O_a , а X_4 – в виде C_2O_b . Поскольку в такой записи количество оксида при восстановлении не изменяется, отношение масс равно отношению молярных масс.

$$\frac{647.1}{617} = \frac{2M(C) + 16a}{2M(C) + 16b}$$

$$2.0976M(C) + 16.7806b = 2M(C) + 16a$$

$$M(C) = 163.93a - 171.93b \text{ Переберём разумные значения } a \text{ и } b:$$

	$a = 2$	$a = 3$	$a = 4$	$a = 5$	$a = 6$	$a = 7$
$b = 1$	155.93	319.86	483.79	647.72	811.65	975.58
$b = 2$		147.93	311.86	475.79	639.72	803.65
$b = 3$			139.93	303.86	467.79	631.72
$b = 4$				131.93	295.86	459.79
$b = 5$					123.93	287.86
$b = 6$						115.93

Подходит только вариант $a = 4, b = 3, C - Ce, X_3 - CeO_2, X_4 - Ce_2O_3$.

X_1 и X_2 запишем в виде $Ce(C_8H_8)_q$ и $Ce(C_8H_8)_k$. При сжигании $Ce(C_8H_8)_q$ с образованием CeO_2 количество вещества не изменяется, значит, молярная масса $Ce(C_8H_8)_q$ равна:

$$M = 1.31 : (0.6471/172.11) = 348.42 = 140.12 + 104.15q$$
$$q = 2.$$

Значит, **$X_1 - Ce(C_8H_8)_2$** .

Исходя из потери массы, молярная масса X_2 равна $348.42 \cdot (1 - 0.1495) = 296.33 = 140.12 + 104.15k$, то есть $k = 1.5$. Тогда **$X_2 - Ce_2(C_8H_8)_3$** .

Рассчитаем молярную массу исходного вещества $\text{Ce}(\text{OC}_3\text{H}_7)_m \cdot \text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$, исходя из того, что теоретически из 1.000 г реагента должно быть получено $0.346/0.434 = 0.7972$ г $\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ (или 0.002288 моль).

$$M = 1 / 0.002288 = 437.05 \text{ г/моль} = 140.12 + 59.09m + 60.10m = 4.$$

Рассчитаем соотношение $\text{Ce} : \text{O}$ в X_5 и X_6 .

$$\frac{26.35}{140.12} : \frac{6.02}{16} = 0.188:0.376 = 1:2$$

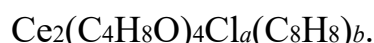
$$\frac{33.05}{140.12} : \frac{7.55}{16} = 0.236:0.472 = 1:2$$

Молярная масса X_5 в расчете на 1 атом церия составляет $140.12/0.2635 = 531.76$ г/моль. Поскольку X_5 содержит церий в анионе, вероятно, он содержит также калий в катионе. Кислород может содержаться в X_5 только в виде ТГФ. Кроме того, в анионе, по-видимому, содержится C_8H_8 . Тогда предварительно формулу X_5 можно записать в виде: $\text{K}_x(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_y$.

$$39.10x + 72.11 \cdot 2 + 140.12 + 104.15y = 531.76.$$

Данному уравнению удовлетворяет только целочисленная комбинация $x = 1, y = 2$. Поскольку вещество не должно содержать несвязанных с металлом сольватных молекул воды, формулу X_5 запишем в виде $[\text{K}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2][\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$.

X_6 , по-видимому, содержит 2 атома церия (ввиду описания его как димера), а значит, из соотношения, полученного выше, 4 молекулы ТГФ. Попытка представить состав X_6 в таком же виде терпит при этом фиаско, поэтому приходится предположить, что при образовании X_6 произошло лишь частичное замещение хлора в составе хлорида, и тогда его состав в общем виде:



$$M = 2 \cdot 140.12/0.3305 = 2 \cdot 140.12 + 4 \cdot 72.11 + 35.45a + 104.15c$$

Получаем решение в целых числах: $a = 2, c = 2$. $\text{X}_6 - \text{Ce}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_8)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_4$.

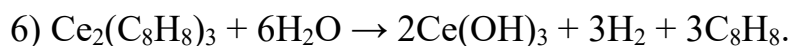
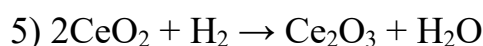
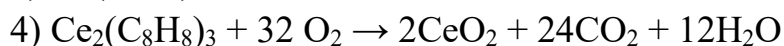
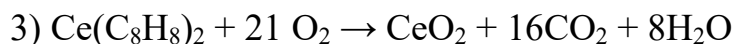
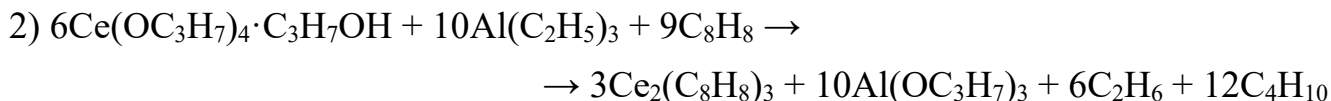
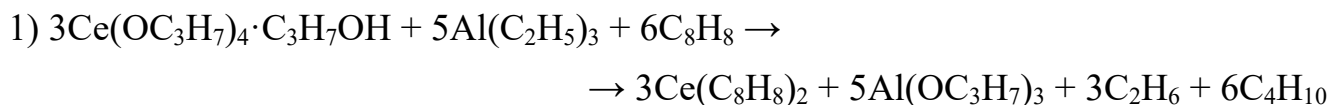
Поскольку при получении X_5 и X_6 степень окисления церия не изменяется, исходный хлорид должен содержать также церий(III), то есть $p = 3$.

X_7 содержит анион $\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2^-$ и калий в схожем с X_5 координационном окружении (2 атомов кислорода). Значит, с учетом того, что моноглим – бидентатный лиганд, $\text{X}_7 - [\text{K}(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)][\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$. Продукт его дальнейшего восстановления калием в моноглиме, отличающийся зарядом аниона – это $[\text{K}(\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_4\text{OCH}_3)]_2[\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$ (X_8).

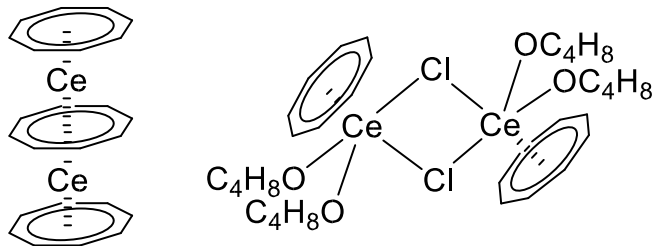
X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	X_6
$\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$	$\text{Ce}_2(\text{C}_8\text{H}_8)_3$	CeO_2	Ce_2O_3	$[\text{K}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2][\text{Ce}(\text{C}_8\text{H}_8)_2]$	$\text{Ce}_2\text{Cl}_2(\text{C}_8\text{H}_8)_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_4$

X_7	X_8	m	p
$[K(CH_3OC_2H_4OCH_3)][Ce(C_8H_8)_2]$	$[K(CH_3OC_2H_4OCH_3)]_2[Ce(C_8H_8)_2]$	4	3

4. Уравнения реакций:



5. Структурные формулы:



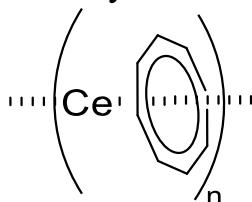
6. Исходя из описания, происходит реакция:



$X_9 - Ce(C_8H_8)$.

Аналоги данного вещества должны содержать атомы лантаноидов в степени окисления +2. 7 неспаренных электронов соответствуют конфигурации $4f^7$, что при заряде +2 соответствует европию, **D – Eu**. Отсутствие неспаренных электронов, объясняющее диамагнетизм, реализуется при конфигурации $4f^{14}$, что при заряде +2 соответствует иттербию, **F – Yb**.

7. Стехиометрия и нелетучесть соответствуют полимерному строению X_9 :



Система оценивания:

1	Элементы А и В, уравнение реакции – по 0.5 балла Названия – 0.5 балла	2 балла
----------	--	----------------

2	Выбор большего расстояния с объяснением – 1 балл <i>Без объяснения – 0 баллов</i>	1 балл
3	8 веществ, значения p и m – по 1 баллу <i>Формулы $X_1, X_2, X_3, X_4, X_5, X_6, C(OC_3H_7)_m \cdot C_3H_7OH$ без расчёта – 0.5 балла</i>	10 баллов
4	Уравнения 6 реакций – по 1 баллу	6 баллов
5	Структурные формулы – по 1 баллу	2 балла
6	X_9, D, F – по 1 баллу <i>D, F без объяснения – 0.5 балла</i>	3 балла
7	Структура полимера – 1 балл	1 балл
		Итого 25 баллов

Решение задачи 9 (автор: Трофимов И.А.)

1. По данным элементного анализа осадка соли **A** попробуем установить стехиометрическое соотношение C, H и N: $n_C : n_H : n_N = \frac{13.67}{12.01} : \frac{87}{1.008} : \frac{99}{14.01} = 1.138 : 2.85 : 0.142 \approx 8 : 20 : 1$.

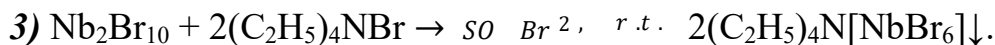
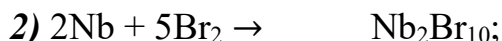
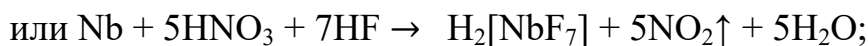
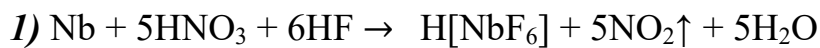
Такое соотношение соответствует фрагменту состава $C_8H_{20}N^+$; наличие в спектре ^1H ЯМР триплетного и квартетного сигналов указывает на то, что в веществе содержатся только этильные группы, тогда $C_8H_{20}N = (C_2H_5)_4N^+$, катион тетраэтиламмония. В предположении, что формула соли **A** – $((C_2H_5)_4N)_nAn$, молярная масса соли равна $702.9n$ г/моль. Тогда на анион приходится масса $572.6n$ г/моль. Так как масса этого аниона уже весьма велика, предположим пока, что $n = 1$. Для дальнейших размышлений крайне полезно прочитать текст всей задачи – можно обнаружить, что ядра изотопа ^{93}X являются магнитными, и их используют в спектроскопии ЯМР. Тогда для оценки состава **A** можно воспользоваться приближением $M(X) \approx 93$ г/моль. Тогда за вычетом 93 г/моль остаётся 479.6 г/моль, что весьма близко к массе 6 эквивалентов брома – что сходится с методом получения **Z**, в котором используется азот, насыщенный парами **Y** при комнатной температуре – значит, **Y** является летучим при комнатной температуре, бром под этот критерий подходит. Тогда, наконец, можно понять, что масса металла действительно близка к 93 г/моль, и этот металл **X** – ниобий **Nb**.

Также **Y** – бром **Br**, **Z** – пентабромид ниобия **Nb₂Br₁₀** (или **NbBr₅**),

W – бромид тетраэтиламмония **(C₂H₅)₄NBr**,

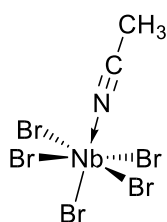
A – гексабромониобат(V) тетраэтиламмония **(C₂H₅)₄N[NbBr₆]**. Уравнения реакций 1–3:

t°



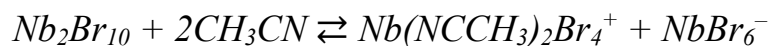
2. Тионилбромид SOBr_2 препятствует гидролизу пентабромид ниобия в ходе реакции, вступая в реакцию вместо него: $\text{SOBr}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_2\uparrow + 2\text{HBr}$.

3. Так как состав соли **A** нам известен, а в спектре ^{93}Nb ЯМР содержится сигнал при 0 м.д., наиболее естественным предположением будет, что соль **B** является аналогичным гексахлорониобатом $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}[\text{NbCl}_6]$ (бром является



менее электроотрицательным, а потому логично наличие сингалов ЯМР с меньшими значениями δ , один из которых соответствует аниону $[\text{NbBr}_6]^-$.

При растворении $\text{Nb}_2\text{Br}_{10}$ в ацетонитриле происходит его сольволиз с образованием $\text{Nb}(\text{NCCH}_3)_5\text{Br}$, который и даёт сигнал при -640 м.д. Это значение в комбинации с последующими рассуждениями в п. 4. позволяет установить соответствие сигналов в другом растворе. *Предположение об автодиссоциации типа*



не подтверждается из-за наличия в спектре ^{93}Nb ЯМР только одного сигнала.

4. Хотя изначально раствор **A** и **B** содержит лишь анионы $[\text{NbCl}_6]^-$ и $[\text{NbBr}_6]^-$, от которых должно быть лишь два сигнала, в конечном растворе мы наблюдаем семь сигналов. Поскольку δ ядер тем больше, чем более электроотрицательно окружение, а атомы Br менее электроотрицательны, чем атомы Cl, можно предложить соотношение $[\text{NbCl}_6]^-$ с 0 м.д. и $[\text{NbBr}_6]^-$ с -731 м.д. Последнее подтверждается значением химсдвига $\text{Nb}(\text{NCCH}_3)_5\text{Br}$, установленного в предыдущем пункте.

Есть два возможных процесса, которые могут приводить к образованию новых частиц (как следствие, к росту числа сигналов в спектре): замещение галогенидионов на молекулы растворителя или обмен галогенид-ионами между частицами $[\text{NbCl}_6]^-$ и $[\text{NbBr}_6]^-$. Первый процесс должен приводить к росту значения δ , поскольку снижается плотность электронного облака вокруг ядра ниобия в частице $\text{Nb}(\text{NCCH}_3)_5\text{X}$ по сравнению с исходным ионом $[\text{NbX}_6]^-$, как это было продемонстрировано в п. 3. Для комплекса $[\text{NbCl}_6]^-$ это привело бы к наличию сигналов с положительным химсдвигом, чего не наблюдается. Значит, происходит

обмен галогенид-ионами с образованием ряда из 7 частиц $[\text{NbBr}_x\text{Cl}_{6-x}]^-$, что дополнительно подтверждается количеством сигналов. Однако для частиц с $2 \leq x \leq 4$ возможна пространственная изомерия – *цис*- и *транс*-изомеры для случаев $x = 2$, 4 и *гран*- и *ос*-изомеры для $[\text{NbBr}_3\text{Cl}_3]^-$. Тогда, с учётом изомеров, всего в растворе можно найти 10 различных ниобийсодержащих частиц. Химсдвиг ядер ^{93}Nb в составе этих изомеров отличается слабо – из-за значительной ширины сигналов отдельно их различить затруднительно.

5. Продолжая рассуждения, начатые в предыдущем пункте, можно соотнести оставшиеся сигналы с комплексами $[\text{NbBr}_x\text{Cl}_{6-x}]^-$:

Сигнал	1	2	3	4	5	6	7
δ , м.д.	0	-132	-258	???	-501	???	-731
x	0	1	2	3	4	5	6

Рассмотрим разности химсдвигов $\Delta\delta$ между известными сигналами.

Сигнал	1	2	3	4	5	6	7
δ , м.д.	0	-132	-258	???	-501	???	-731
x	0	1	2	3	4	5	6
$\Delta\delta$, м.д.		-132	-126	-243		-230	

Можно заметить, что разность химсдвигов между соседними сигналами непостоянна. Можно предложить для зависимости разности соседних химсдвигов от x следующую формулу: $\delta(x) - \delta(x-1) = \Delta\delta_0 + d\Delta\delta x$.

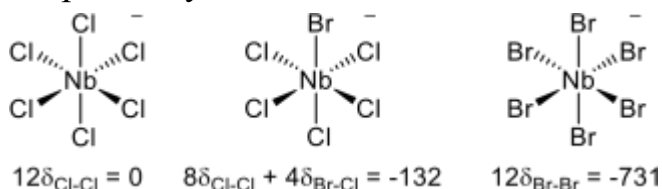
Исходя из такого приближения, попробуем найти параметры $\Delta\delta_0$ и $d\Delta\delta$:

$$\begin{cases} \Delta\delta_0 + d\Delta\delta = -132 \\ \Delta\delta_0 + 2d\Delta\delta = -126 \end{cases}$$

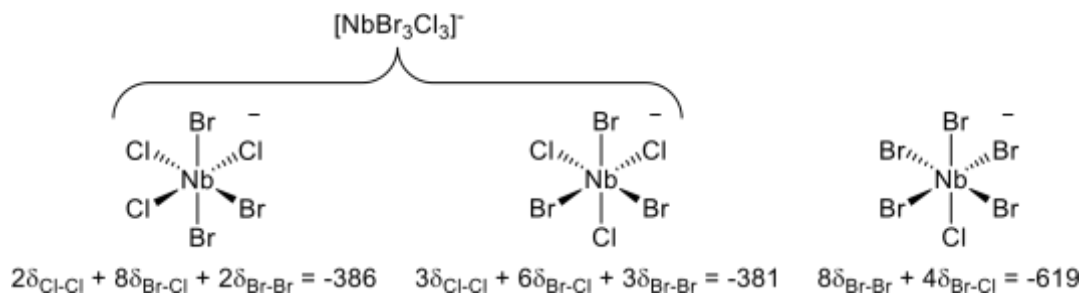
Отсюда $d\Delta\delta = 6$ и $\Delta\delta_0 = -138$. Исходя из такого приближения, получим $\delta(4)$

$$= -258 - 138 + 6 \cdot 3 = -378 \text{ м.д. и } \delta(6) = -501 - 138 + 6 \cdot 5 = -609 \text{ м.д.}$$

Другой вариант более сложен и связан с электронной плотностью вокруг ядер ^{93}Nb . Предложим модель, в которой на электронную плотность влияют не отдельные связи, а «уголки» X-Nb-Y ($\text{X}, \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}$). По известным химсдвигам можно рассчитать вклады разных уголков $\delta_{\text{X-Y}}$:



Тогда $\delta_{\text{Cl-Cl}} = 0$, $\delta_{\text{Br-Cl}} = -33$, $\delta_{\text{Br-Br}} = -60.92$. В таком случае можно рассчитать химсдвиги ^{93}Nb в составе разных ионов $[\text{NbBr}_3\text{Cl}_3]^-$ и $[\text{NbBr}_5\text{Cl}]^-$:



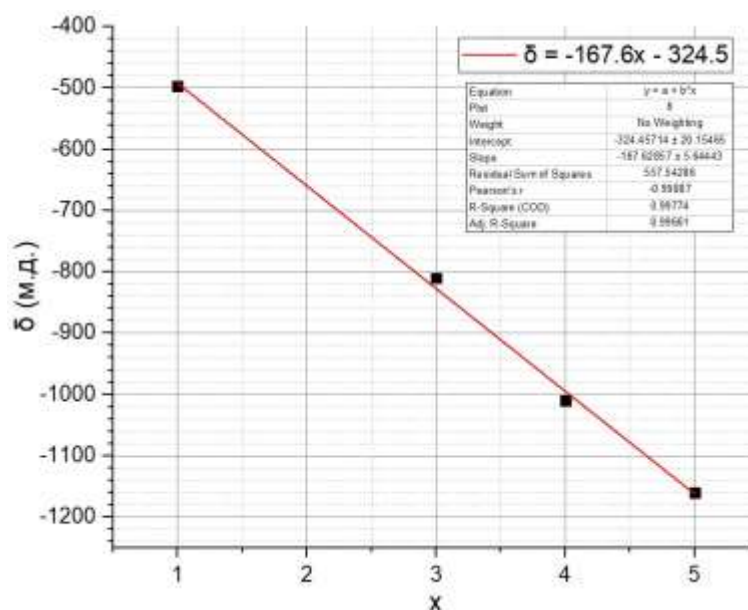
При таком приближении химсдвиги **-386** или **-381 м.д.** (для изомеров [NbBr₃Cl₃]⁻) и **-619 м.д.** (для [NbBr₅Cl]⁻). На самом деле сигналы **4** и **6** имеют химические сдвиги -380 м.д. и -621 м.д.

Если же использовать линейное приближение $\delta(x) = \delta_0 x$, то получим химсдвиги **-366 м.д.** и **-609 м.д.** соответственно.

6. Вещество **С** – пентахлорид ниобия **Nb₂Cl₁₀** (или **NbCl₅**), так как из него можно получить (C₂H₅)₄N[NbCl₆] (**В**). Судя по описанию, приведённому в условии задачи, можно ожидать протекания процессов типа:



Построив график и предположив линейную зависимость типа $\delta = ax + b$, можно установить, что $a \approx -168$, $b \approx 324$.

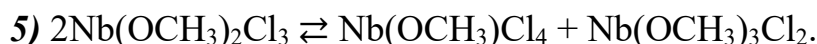


Так как веществу **Д** соответствует сигнал **11** ($x = 5$), можно сделать вывод, что это – пентаметилат ниобия **Nb(OCH₃)₅**. Уравнение реакции его получения:



7. Так как вещество **Е** образует раствор, содержащий равные количества Nb(OCH₃)Cl₄ и Nb(OCH₃)₃Cl₂ (о чём можно сделать вывод по равной интенсивности сигналов **8** и **9**), наиболее логично предполагать, что оно представляет собой **Nb(OCH₃)₂Cl₃**. Согласно линейному приближению, значение его химического сдвига составляет $\delta(2) = -168 \cdot 2 - 324 = -660$ м.д. (фактическое значение -650 м.д.).

Вследствие термодинамических причин (повышенной растворимости $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}_2$ в метаноле по сравнению с бензолом) растворы **Е** по описанной процедуре получить невозможно. Происходит «диспропорционирование» **Е**:



Для этого процесса константа равновесия K_P вычисляется по известной интенсивности сигнала ^{93}Nb ЯМР, соответствующего веществу **Е**; примем общую интенсивность сигналов за единицу, в таком случае на **Е** приходится 0.05, а на $\text{Nb}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_4$ и $\text{Nb}(\text{OCH}_3)_3\text{Cl}_2$ по $(1-0.05)/2 = 0.475$:

$$K_P = \frac{I_{8I_{92}}}{I_{12}^2} = \frac{0.05}{(0.475)^2} = \mathbf{90.25}.$$

Литература:

- 1) С. Furlani, E. Zinato. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1967**, 351, 210–218.
- 2) R. G. Kidd, H. G. Spinney. *Inorg. Chem.*, **1973**, 12(9), 1967–1971.
- 3) G. R. Lee, J. A. Crayston. *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1991**, 11, 3073–3076.

Система оценивания:

1.	Формулы веществ A и W – Z – по 1 баллу Уравнения реакций 1–3 – по 1 баллу	8 баллов
2.	Указание на препятствие гидролизу $\text{Nb}_2\text{Br}_{10}$	1 балл
3.	Формула соли B – 1 балл Структурная формула $\text{Nb}(\text{NCCH}_3)\text{Br}_5$ – 1 балл	2 балла
4.	Количество частиц: <i>10 ионов с полным объяснением – 2 балла</i> <i>7 ионов по числу сигналов (без учёта изомерии) – 1 балл</i> <i>Любое другое число или с неверным объяснением – 0 баллов</i>	2 балла
5.	Формулы комплексов 1 – 7 – по 0.5 балла Предложение аддитивной формулы для расчёта химсдвигов (через замещение Cl^- на Br^- или через углы) – 1 балл <i>За линейное приближение – 0.5 балла</i> Расчёт химсдвигов сигналов 4 и 6 – по 1 баллу	6.5 баллов
6.	Формула вещества D – 1 балл Уравнение реакции 4 – 1 балл	2 балла

7.	Формула вещества Е – 1 балл Расчёт значения химического сдвига – 0.5 балла Уравнение реакции 5 – 1 балл Расчёт константы равновесия – 1 балл	3.5 балла
	ИТОГО: 25 баллов	

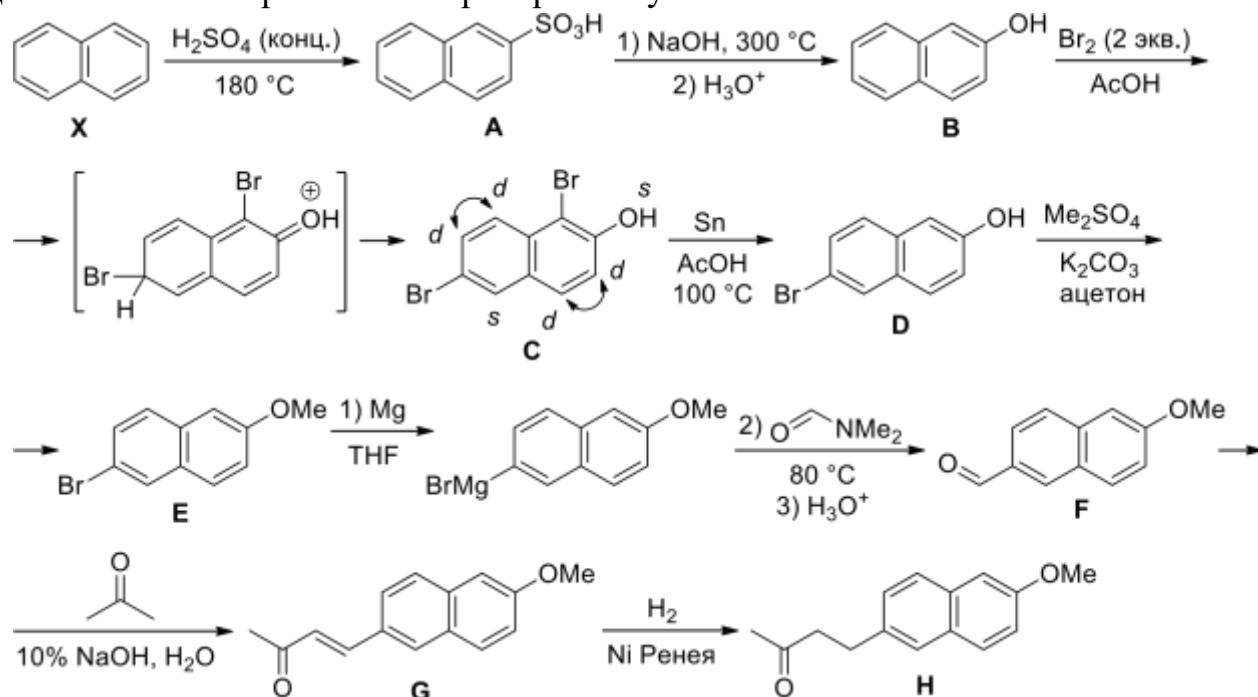
Органическая химия

Решение задачи 1 (автор: Алексеев Р.С.)

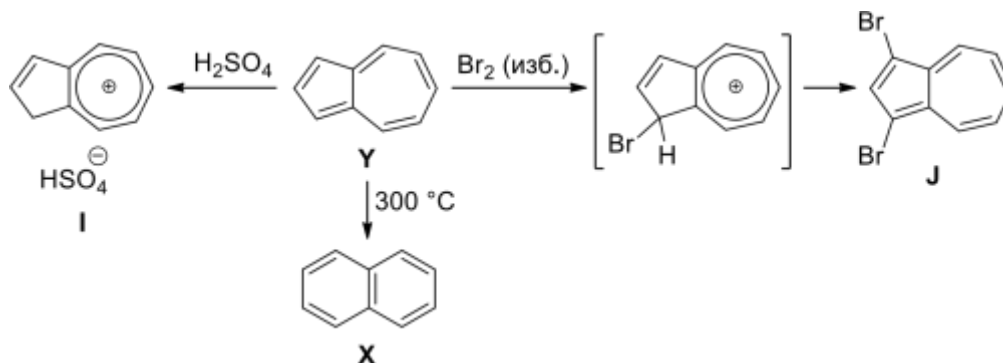
1. Из брутто-формулы (высокая степень ненасыщенности) и упоминания про инсектицид можно сделать вывод, что соединением **Х** является нафталин. Взаимодействие нафталина с H_2SO_4 (конц.) при повышенной температуре сопровождается образованием термодинамически контролируемого продукта сульфирования – нафталин-2-сульфокислоты **А**. Спекание сульфокислот с щёлочью сопровождается замещением сульфогруппы на ОН-группу с образованием 2-нафтола **В**. Бромирование 2-нафтола двумя эквивалентами Br_2 приводит к получению дибромпроизводного, однако далее нужно установить, по каким положениям протекает реакция. Гидроксильная группа является электронодонорным *орто/пара*-ориентантом, поэтому можно предположить, что бромирование идёт в положения 1 и 3. Однако такой продукт не подходит по данным спектроскопии ЯМР, поскольку атомы Н в положениях 6 и 7 будут взаимодействовать сразу с двумя «соседями», в результате их сигналы точно не будут дублетами (в реальности они будут дублетами дублетов, которые визуальнo выглядят как триплеты, так как константы спин-спинового взаимодействия между протонами 5 и 6, 6 и 7, 7 и 8 близки; впрочем, для решения знать это не требуется). Значит, атомы брома оказываются в составе двух разных циклов нафталиновой системы. Так как дублетов в спектре ЯМР ^1H должно быть четыре, один атом брома должен оказаться в положении 1, а второй – либо в положении 6, либо в положении 7. Расписав резонансные структуры для двух альтернативных σ -комплексов, несложно заметить, что при введении брома в положение 6 ОН-группа стабилизирует σ -комплекс за счёт положительного мезомерного эффекта, в то время как при замещении в положение 7 такой возможности нет. Таким образом, бромирование протекает сперва в положение 1, а затем в положение 6, соединение **С** – 1,6-дибромнафтол-2 (в схеме ниже около его структуры обозначены мультиплетности сигналов ЯМР соответствующих ядер ^1H). В спектре ЯМР ^1H вещества **Д** также четыре дублета, но синглетов уже не два, а три. Это можно объяснить только восстановительным дегалогенированием при действии олова в

уксусной кислоте с образованием 6-бромнафтола-2. Взаимодействие 6-бромнафтола-2 **D** с диметилсульфатом в присутствии карбоната калия (основания) является метилированием ОН-группы, приводящем к получению 2-бром-6-метоксинафталина **E**. Взаимодействие соединения **E** с металлическим магнием в

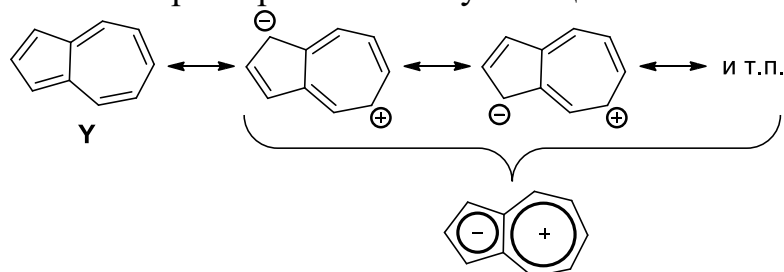
ТГФ сопровождается образованием реактива Гриньяра, присоединение которого к *N,N*-диметилформамиду приводит к образованию 6-метоксинафталин-2-карбальдегида **F**. Альдольно-кетоновая конденсация между альдегидом **F** и ацетоном приводит к 4-(6-метокси-2-нафтил)бутен-3-ону-2 **G**. Восстановление α,β непредельного кетона **G** в ходе каталитического гидрирования даёт целевое соединение **H** – лекарственный препарат набуметон.



2. Из описания соединения **Y** логично следует, что это азулен, являющийся единственным примером окрашенного в синий цвет углеводорода простого строения. При нагревании азулен **Y** изомеризуется в нафталин **X**, при его взаимодействии с серной кислотой образуется соль **I** (синяя окраска исчезает). Массовое содержание брома в **J** указывает на то, что это дибромпроизводное состава $C_{10}H_6Br_2$. Таким образом, при бромировании **Y** избытком брома происходит образование 1,3-дибромазулена **J**. Региоселективность бромирования определяется, во-первых, наличием отрицательного заряда в пятичленном цикле, а во-вторых, наличием выгодной резонансной структуры с сохранением ароматичности семичленного цикла для соответствующего σ -комплекса.



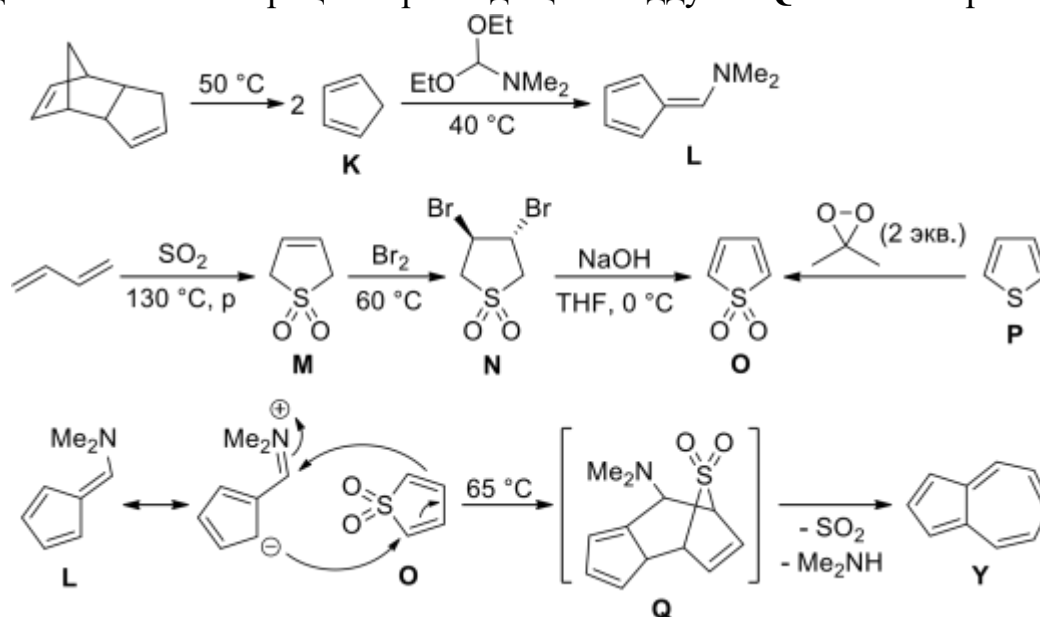
Окраску азулена объясняют наличием у него дипольного момента, который связан с внутренним разделением зарядов в его молекуле. Эту биполярную природу азулена можно объяснить, рассматривая его как сочленение π -электронного цикlopентадиенильного аниона и π -электронного катиона тропилия: один электрон из семичленного кольца переносится в пятичленное кольцо, чтобы придать каждому кольцу ароматическую стабильность по правилу Хюккеля и обеспечить ароматический характер всей молекулы в целом.



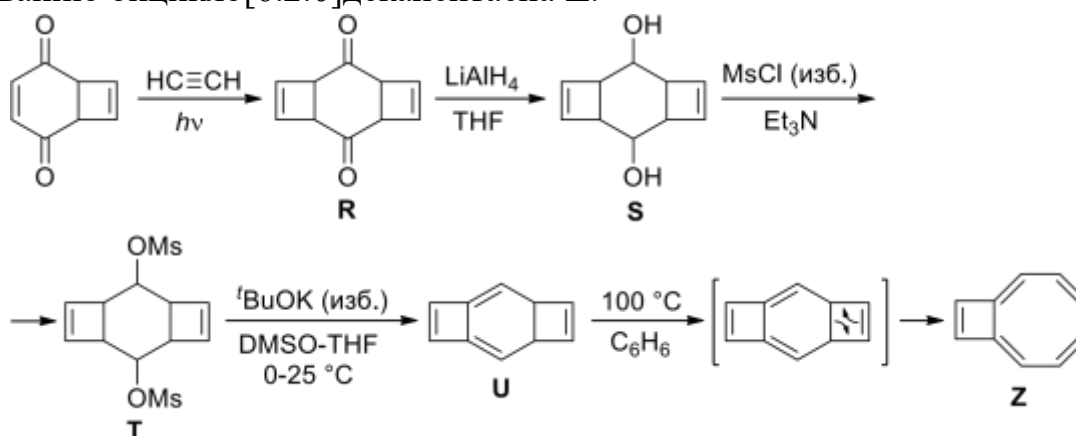
В качестве правильного ответа можно принять любую правильную резонансную структуру с разделением положительного и отрицательного зарядов между семичленным и пятичленным циклами.

3. При нагревании димера цикlopентадиена происходит ретро-реакция ДильсаАльдера с образованием мономерного цикlopентадиена **К**, который при конденсации с диэтилацеталем *N,N*-диметилформамида образует бдиметиламинофульвен **Л**. При взаимодействии бутадиена с диоксидом серы в результате обратимой хелетропной реакции образуется 3-сульфолен (бутадиенсульфон) **М**, который присоединяет бром по двойной связи с образованием *транс*-дибромпроизводного **Н**. Дибромсульфолан **Н** под действием гидроксида натрия в ТГФ при охлаждении подвергается элиминированию двух эквивалентов HBr с образованием 1,1-диоксида тиюфена **О**. 3,3-Диметилдиоксиран (DMD) – окислитель, который вводит в молекулу один атом кислорода. Использование для окисления **Р** двух эквивалентов DMD указывает на то, что **Р** – это тиюфен. Для окисления тиюфена в **О** также можно использовать надкислоты (например, *m*-CPBA). *N,N*-Диметиламинофульвен **Л** представляет собой стабилизированный диполь, который присоединяется к диеновой системе 1,1диоксида тиюфена **О** по пути термически разрешённого $[6+4]$ -циклоприсоединения, играющего ключевую роль в сборке азуленового скелета, с

образованием циклоаддукта **Q**. После хелетропного [4+2]-элиминирования оксида серы(IV) происходит элиминирование диметиламина с образованием азулена **Y**, а движущей силой всего процесса распада циклоаддукта **Q** является ароматизация.



4. Варьируя размеры циклов дальше, можно предположить структуру соединения **Z** с сочленёнными четырёх- и восьмичленным циклами. Хотя каждый из этих циклов сам по себе будет антиароматичным при плоском строении, сочленение этих циклов в плоскую конденсированную структуру даёт стабильное соединение бицикло[6.2.0]декапентаен **Z**. Далее рассмотрим его синтез. Облучение бицикло[4.2.0]окта-3,7-диен-2,5-диона в присутствии ацетилена приводит к образованию [2+2]-циклоаддукта **R**. Восстановление карбонильных групп с помощью LiAlH_4 позволяет получить трициклический диол **S**, который затем превращают в мезилат **T** и подвергают элиминированию под действием *трет*бутилата калия в смеси диметилсульфоксид-тетрагидрофуран при охлаждении с образованием трициклического тетраена **U** (региоселективность образования двойных связей однозначно устанавливается из наличия плоскости симметрии). Нагревание соединения **U** в бензоле при 100 °C приводит к образованию бицикло[6.2.0]декапентаена **Z**.



Список литературы:

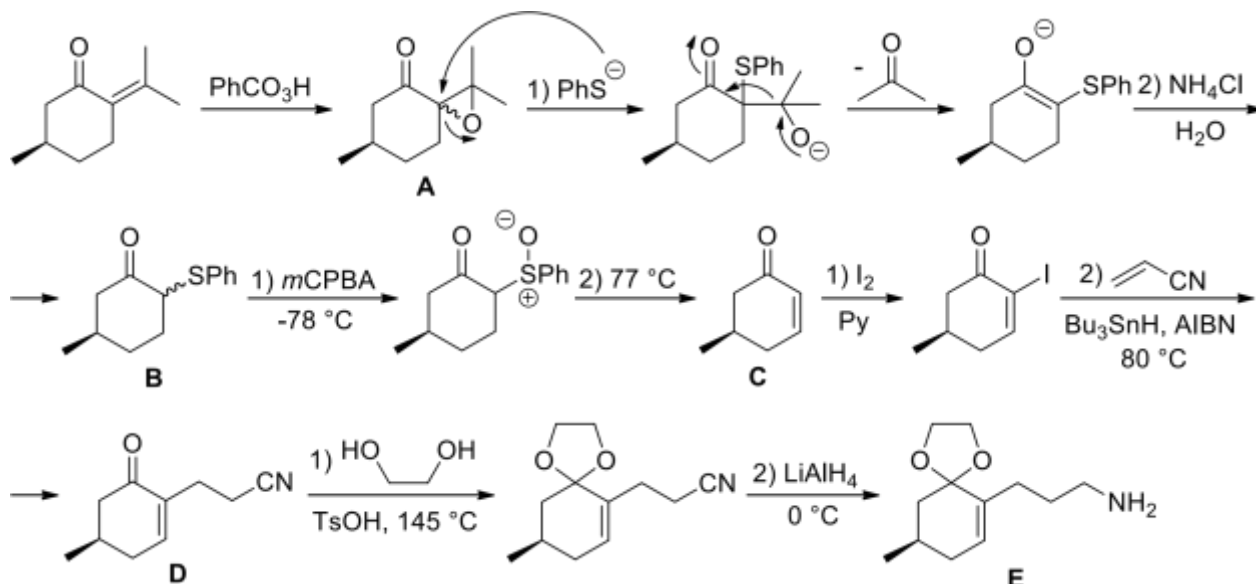
- 1) C. Prabhakar, G. Bakki Reddy, Ch. Maheedhara Reddy, D. Nageshwar, A. Sivalakshmi Devi, J. Moses Babu, K. Vyas, M. R. Sarma. G. Om Reddy, *Org. Proc. Res. Dev.*, **1999**, 3, 121–125.
- 2) D. M. Lemal, G. D. Goldman, *J. Chem. Educ.*, **1988**, 65, 923–925.
- 3) M. Oda, H. Oikawa, *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 107–110.

Система оценивания:

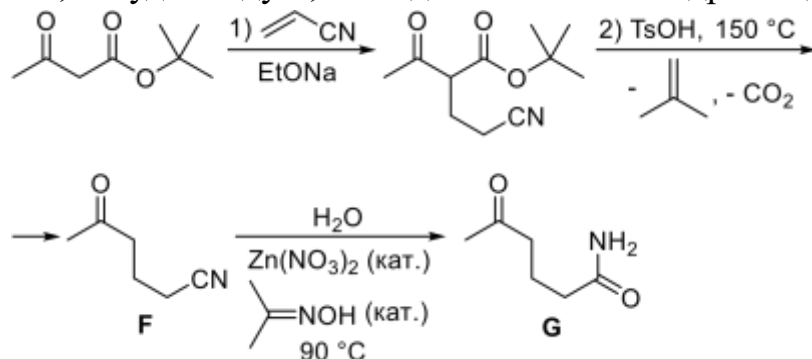
1.	Структуры соединений X и A – H – по 1 баллу	9 баллов
2.	Структуры соединений Y , I и J – по 1 баллу Объяснение окраски азулена с помощью резонансных структур – 1 балл	4 балла
3.	Структуры соединений K – Q – по 1 баллу	7 баллов
4.	Структуры соединений R – U и Z – по 1 баллу	5 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 2 (автор: Денисов В.С.)

1. На первой стадии (+)-пулегон вступает в реакцию эпоксидирования. Далее полученный эпоксид **A** раскрывается тиофенолят-ионом (атака нуклеофила идёт по атому углерода, активированному карбонильной группой). Образующийся анион распадается на ацетон и енолят-ион по механизму ретроальдольной конденсации. Дальнейшая нейтрализация енолята даёт фенилтиокетон **B**. При действии *m*CPBA при $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит окисление сульфидной группы до сульфоксидной. При нагревании сульфоксид распадается с образованием α,β -непредельного кетона **C**. Такое протекание стадий **A** $\rightarrow$ **B** $\rightarrow$ **C** однозначно устанавливается из данных спектроскопии ЯМР ^1H для вещества **C**. Так, в спектре присутствует только один сигнал от метильной группы (с интенсивностью 3H), что говорит об отщеплении ацетона, а сигналы при 6.69 и 6.01 м.д. указывают на наличие связи $\text{C}=\text{C}$, сопряжённой с карбонильной группой. Стоит отметить, что протоны метиленовых групп в **C** являются диастереотопными – из-за наличия стереоцентра они неэквивалентны и дают четыре сигнала интенсивностью 1H с разными химическими сдвигами. При действии на **C** иода и пиридина происходит введение иода в α -положение к карбонильной группе (механизм процесса описан ниже в п. 2). Следующая стадия представляет собой присоединение полученного иоденона к акрилонитрилу по радикальному цепному механизму (также см. п. 2). Далее проводится постановка кетальной защиты на карбонильную группу соединения **D** с последующим восстановлением нитрила до амина **E** алюмогидридом лития.

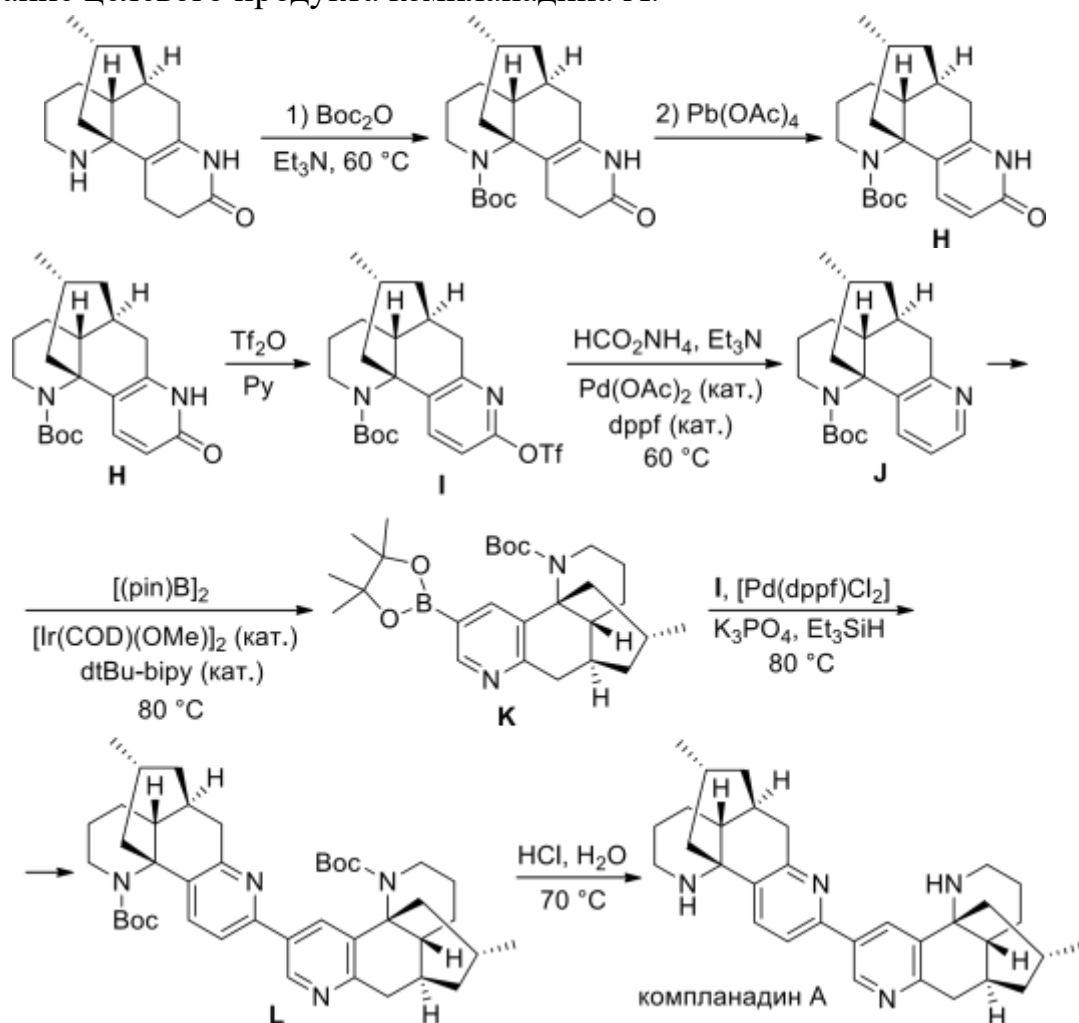


При действии этилата натрия *трет*-бутилацетоацетат депротонируется, полученный карбанион нуклеофильно присоединяется к связи C=C акрилонитрила по Михаэлю. Далее проводят кетонное расщепление сложного эфира при нагревании с TsOH, что даёт 5-оксокапронитрил **F**. В реакции **F** → **G** стехиометрическим реагентом является только вода, остальные вещества – катализаторы. Значит, происходит гидролиз нитрильной группы. Поскольку продукт конденсации **E** и **G** содержит два атома азота, один из этих атомов должен входить в состав **G**, откуда следует, что идёт частичный гидролиз до амида.

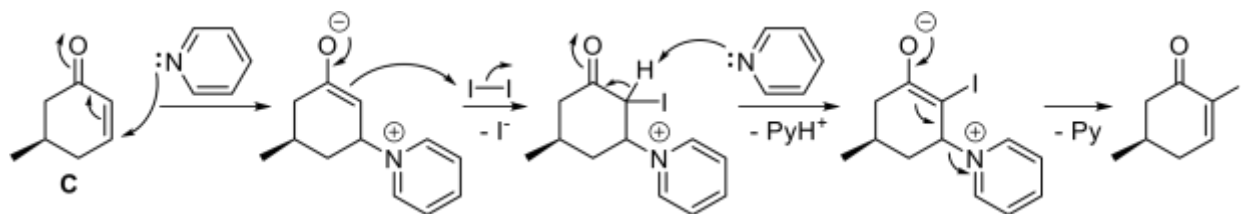


При обработке продукта конденсации **E** и **G** ди-*трет*-бутилдикarbonатом происходит постановка защиты на аминогруппу. На следующей стадии используется окислитель Pb(OAc)₄. Судя по структуре компланадина **A**, окисление (как и все последующие стадии, за исключением удаления Вос-защиты) протекает по гетероциклическому фрагменту, конденсированному с каркасной частью молекулы. Разумным вариантом является окисление до производного пиридин2(1H)-она **H**, который существует в таутомерном равновесии с соответствующим производным пиридин-2-ола (такая структура также засчитывается в качестве правильного ответа). Постановка трифлатной группы на следующей стадии приводит к образованию продукта **I**. Следующая стадия довольно неочевидна, поэтому вначале рассмотрим дальнейшие превращения.

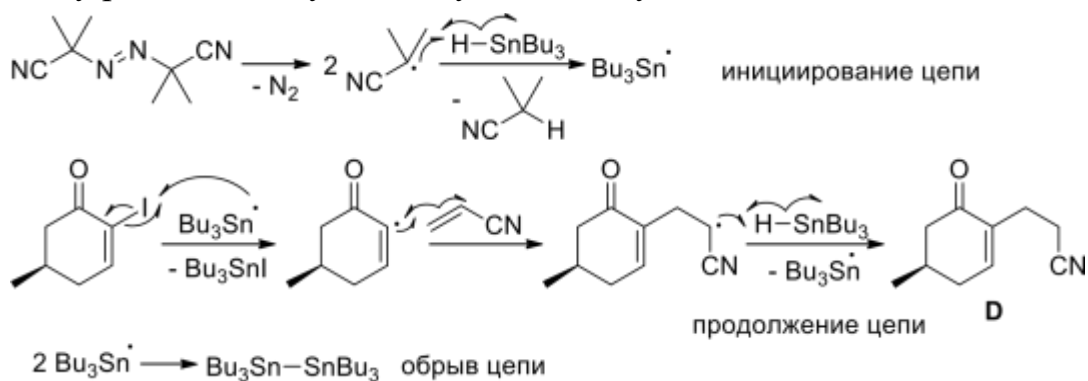
Несложно догадаться, что связывание двух ликодиновых фрагментов происходит в результате взаимодействия соединений **I** и **K** при катализе комплексом палладия $[Pd(dppf)Cl_2]$ (реакция кросс-сочетания по Сузуки). Тогда соединение **K** должно быть соответствующим борорганическим производным. Для превращения **I** в **K** необходимо избавиться от трифлатной группы при атоме C2 и провести борилирование по C3. Отсюда можно сделать вывод, что вначале происходит катализируемое комплексом палладия восстановление трифлата **I** формиатом аммония в Вос-защищённый ликодин **J**. Далее проводится борилирование по атому углерода C3. Наконец, при действии на продукт кросс-сочетания **L** раствором соляной кислоты происходит снятие *трет*-бутоксикарбонильных защитных групп и образование целевого продукта компланадина **A**.



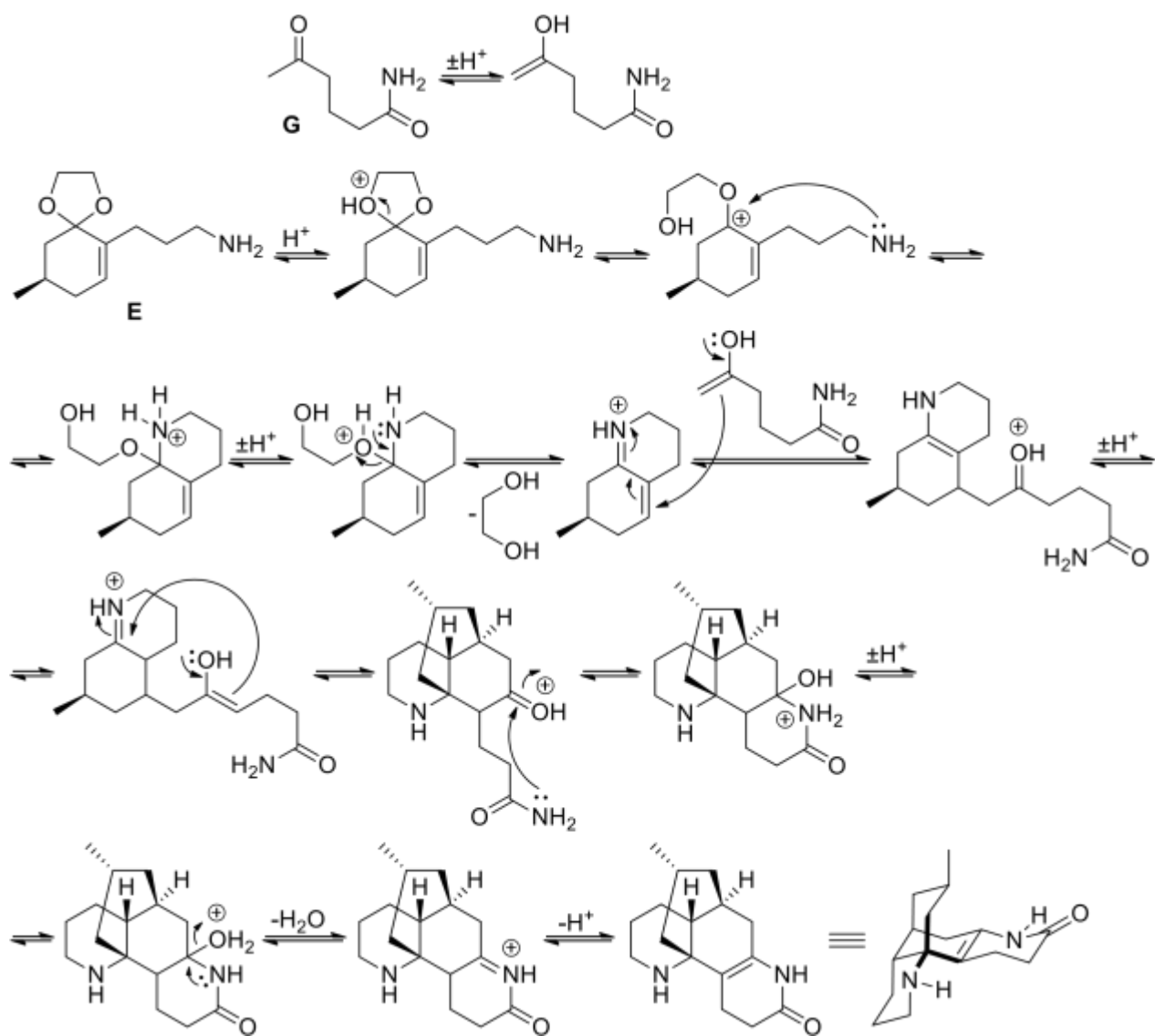
2. При действии на **C** иода и пиридина происходит введение иода в аположение к карбонильной группе по следующему механизму: нуклеофильное присоединение пиридина по β -положению активированной связи $C=C$, иодирование полученного енолят-иона, депротонирование по α -положению и отщепление пиридина с образованием связи $C=C$.



Присоединение полученного продукта к акрилонитрилу протекает по следующему радикальному цепному механизму:

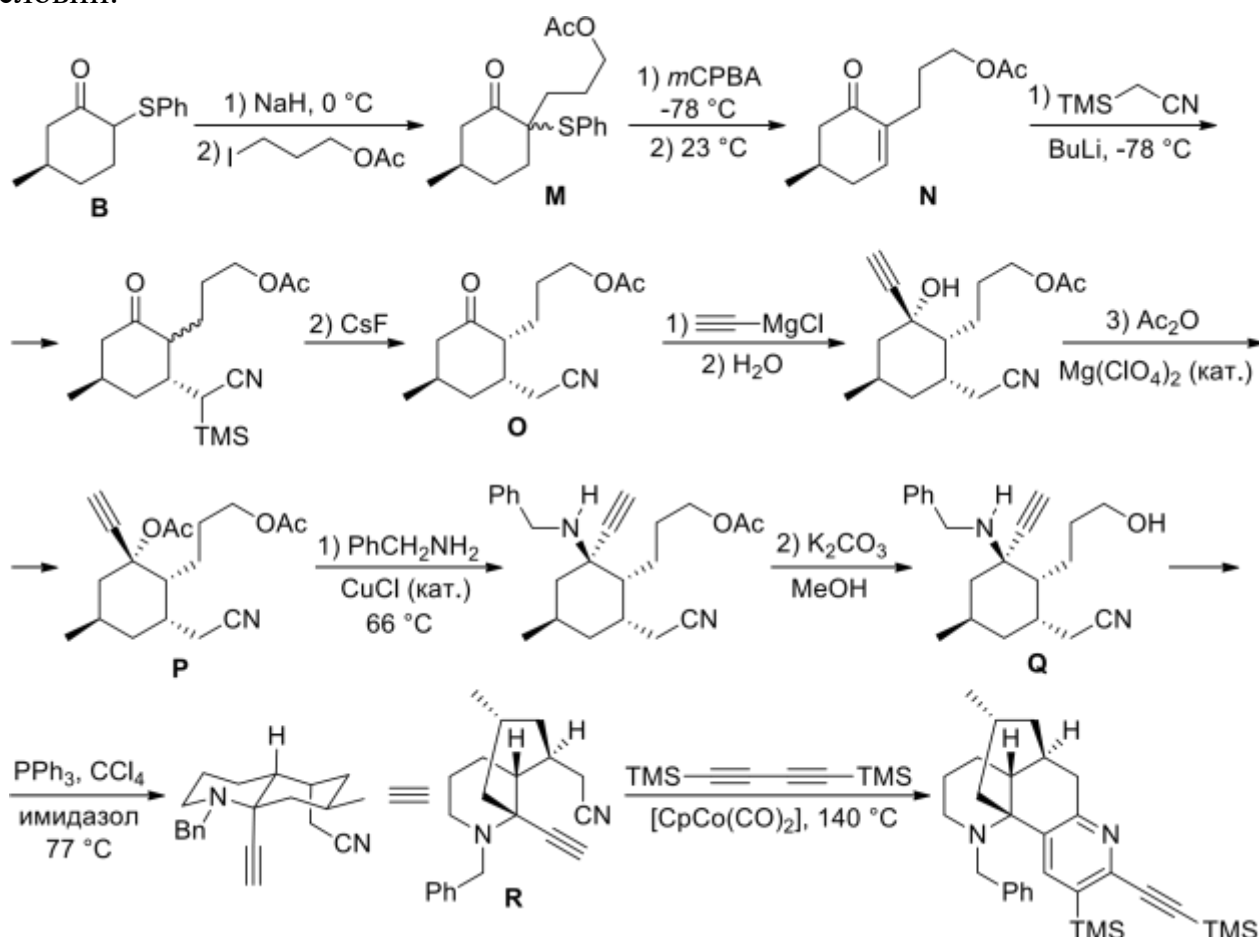


Взаимодействие **Е** и **Г** при нагревании с кислотой представляет собой каскадную реакцию. При воздействии кислоты на аминокеталь **Е** происходит снятие защитной группы и последующее образование катиона иминия. Сопряжённое присоединение енольного таутомера **Г** даёт аддукт Михаэля, который вступает во внутримолекулярную реакцию Манниха с образованием трициклического соединения. Четвёртый цикл замыкается путём конденсации амидной группы с кетогруппой.



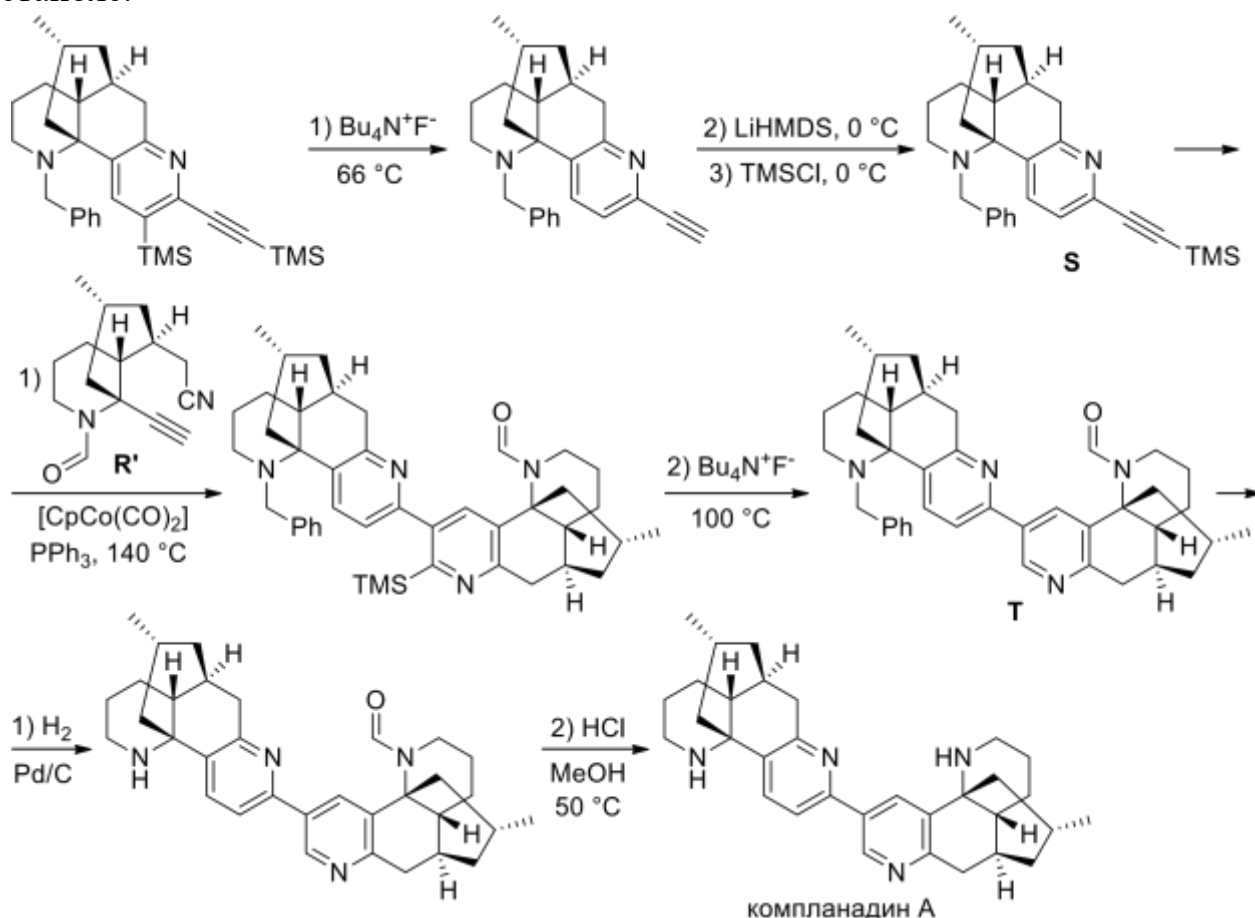
3. На первой стадии под действием NaN происходит образование стабилизированного серой енолят-иона с его последующим алкилированием 3-иодпропилацетатом. Полученный продукт **М** далее превращают в α,β ненасыщенный кетон окислением сульфида в сульфоксид под действием *m*CPBA с последующим элиминированием (аналогичная стадия была использована в первом синтезе). При этом связь C=C образуется внутри, а не вне шестичленного цикла (в противном случае целевой углеродный скелет компланадина **А** не будет построен). Обработка енона **Н** триметилсилилацетонитрилом в присутствии бутиллития даёт аддукт Михаэля в виде смеси диастереомеров. Десилилирование смеси фторидом цезия облегчает разделение изомеров и позволяет выделить нужный кетон **О**. Далее проводят присоединение реактива Июича по карбонильной группе с последующим ацилированием полученного спирта уксусным ангидридом. Затем диацетат **Р** вводят в реакцию с бензиламином, катализируемую хлоридом меди(I), в результате чего происходит нуклеофильное замещение одной из ацетатных групп. Данные спектроскопии ЯМР ^1H говорят о том, что в **Р** сохраняется ацетатная группа у первичного атома углерода –

соответствующие метиленовые протоны дают триплетный сигнал при 4.05–4.1 м.д. с интенсивностью 2Н. Если бы замещение произошло у этого центра, то можно было бы ожидать сдвиг сигнала соответствующих протонов в более сильное поле (около 2.5–3 м.д.). Значит, произошло замещение ацетатной группы у третичного атома углерода. При действии карбоната калия в метаноле происходит сольволиз второй ацетатной группы с образованием аминокспирта **Q**. Далее проводится замещение гидроксогруппы на хлор по реакции Аппеля с последующим внутримолекулярным нуклеофильным замещением хлора аминогруппой в условиях реакции (также возможно, что хлорпроизводное как таковое не образуется, а атаке аминогруппы подвергается интермедиат реакции Аппеля вида $\text{Ph}_3\text{P}^+\text{O}-\text{CH}_2\text{R}$; продукт в этом случае получается такой же). Наконец, полученный бициклический продукт **R** вводится в реакцию [2+2+2]-циклоприсоединения с $\text{TMS-C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C-TMS}$ с образованием аддукта, структура которого приведена в условии.



Под действием фторида тетрабутиламмония удаляются обе силильные группы приведённого в условии аддукта. Затем с помощью основания LiHMDS депротонируется терминальная тройная связь, полученный анион силилируется триметилсилилхлоридом. Полученное вещество **S** вводится в реакцию [2+2+2]циклоприсоединения с соединением **R'**, похожим по структуре на **R**. Сравним молярные массы этих двух веществ: $M(\text{R}) = 306$ г/моль, в то время как

$M(R') = 244$ г/моль исходя из данных масс-спектрометрии (для удобства округлим обе массы до целых), то есть различие составляет 62 г/моль. Из данных спектроскопии ЯМР ^1H ясно, что R' не содержит бензильного заместителя, присутствующего в R (протоны фенильного кольца должны давать группу сигналов в районе 7–7.5 м.д. с суммарной интенсивностью 5H). Предположим наиболее простой вариант, что в R' при атоме азота расположен иной заместитель с меньшей массой, а в остальном их структуры полностью совпадают. Масса бензильного заместителя составляет 91 г/моль, тогда искомую разность масс в 62 г/моль можно получить, заменив бензил на формильную группу CHO. Такая версия подходит по данным спектроскопии ЯМР ^1H для R' (единственный синглет интенсивностью 1H в слабом поле). Для [2+2+2]-циклоприсоединения S и R' возможны два пути протекания реакции, однако структура нужного региоизомера однозначно устанавливается из известной структуры компланадина А (в действительности региоизомеры образуются в соотношении 3:1 с преобладанием нужного изомера и разделяются хроматографически). Для превращения полученного продукта в компланадин А остаётся провести три стадии удаления защитных групп: десилилирование фторидом тетрабутиламмония, гидрогенолиз бензильной защиты водородом на палладии и гидролиз формамида при действии соляной кислоты в метаноле.



Литература:

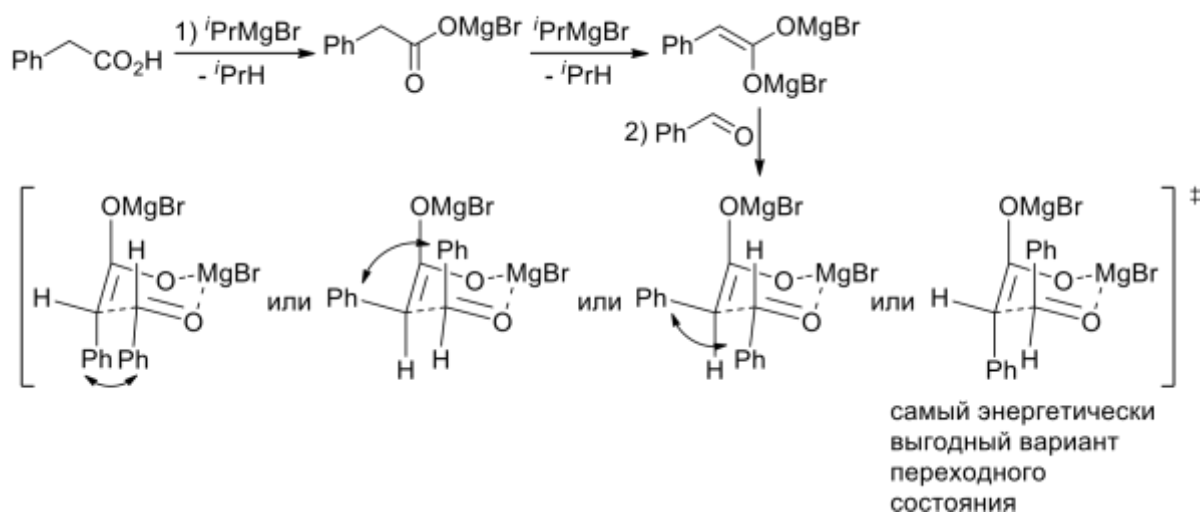
- 1) D. F. Fischer, R. Sarpong, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 5926–5927.

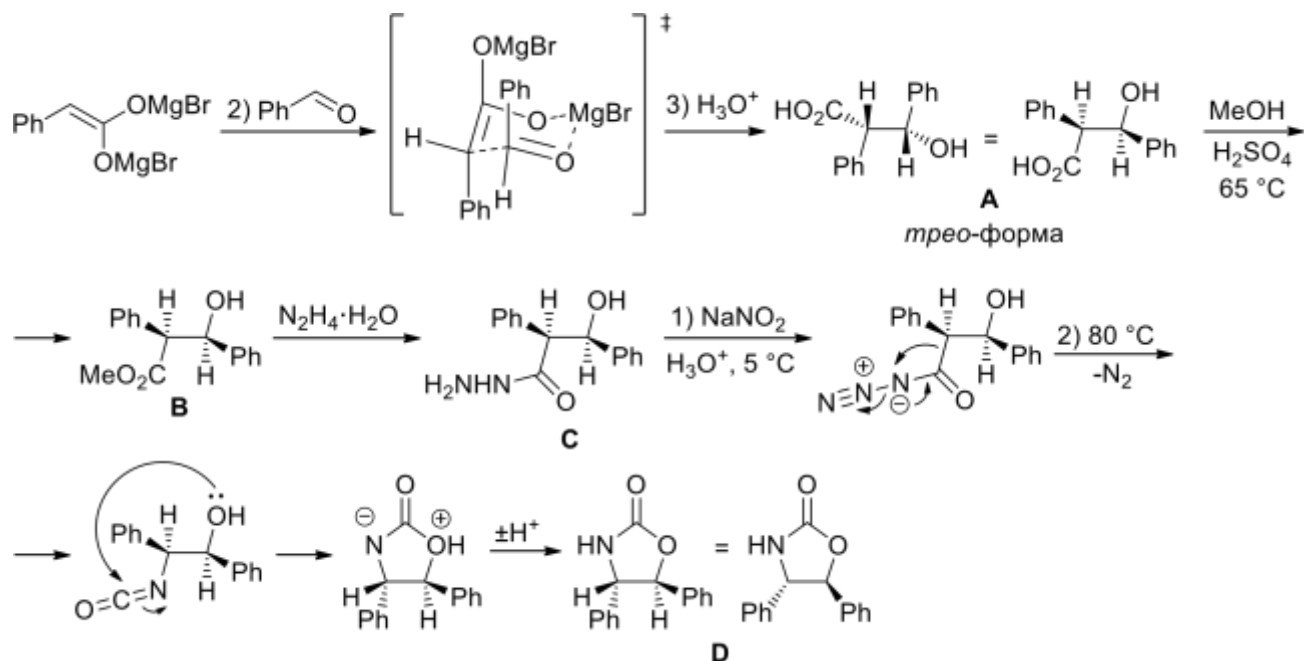
2) С. Yuan, С.-Т. Chang, А. Axelrod, D. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 5924–5925. Система оценивания:

1.	Структурные формулы соединений A – L – по 1 баллу	12 баллов
2.	Механизм превращения C в D – 2 балла Механизм конденсации E и G – 2 балла	4 балла
3.	Структурные формулы соединений M – T и R' – по 1 баллу	9 баллов
ИТОГО:		25 баллов

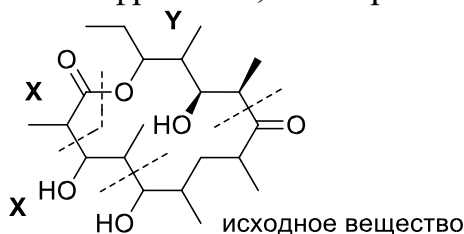
Решение задачи 3 (автор: Трофимов И.А.)

1. Действием избытка изопропилмагнийбромиды на фенилуксусную кислоту достигается образование енолята, который затем в ходе конденсации образует шестичленное переходное состояние с молекулой бензальдегида. В данном случае основным фактором, определяющим выгодность переходного состояния, является минимальное стерическое отталкивание групп. Объёмные заместители, оказывающие наибольшее влияние на устойчивость того или иного переходного состояния – это фенильные группы. Отталкивание между ними минимально, когда фенильные группы находятся в аксиальных положениях при соседних атомах углерода. Исходя из этого, можно изобразить структурную формулу **A** с верными относительными конфигурациями хиральных центров (*трео*-форма). Далее **A** этерифицируют метанолом, после чего полученный сложный эфир **B** вводят в реакцию с гидразином, что приводит к образованию гидрозида **C**. При обработке его азотистой кислотой образуется азид, который затем при нагревании подвергается перегруппировке Курциуса с образованием изоцианата, который вследствие внутримолекулярной атаки гидроксильной группы быстро превращается в оксазолидинон **D**.



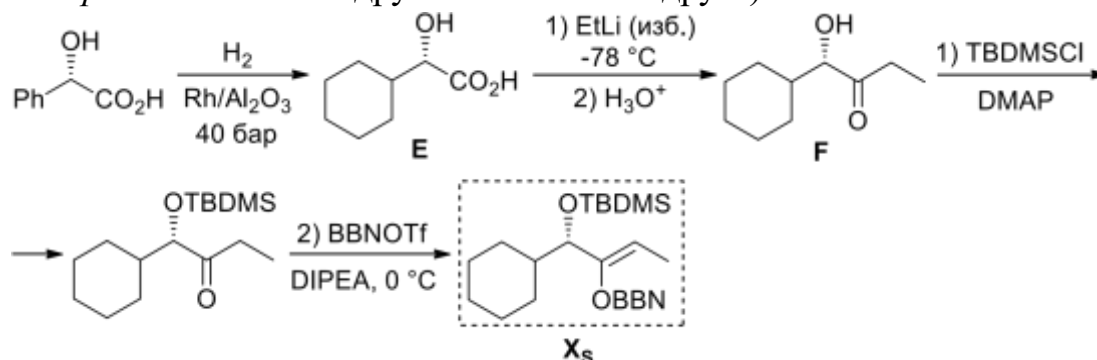


2. Перед расшифровкой синтеза рассмотрим молекулу конечного продукта и попробуем установить, какие участки этой молекул образовались из стартовых веществ. Отсутствие у углеродного скелета значительных ответвлений от основного цикла говорит в пользу того, что **X** и **Y** присоединяли к стартовому соединению с разных концов: с карбонильного и с карбоксильного. Фрагмент стартовой молекулы определяется по наличию в нём неокисленной метиленовой группы. Так как **X_s** присоединяют два эквивалента, логично было бы попробовать найти дважды повторяющийся мотив в углеродном скелете – и мы такой обнаруживаем «по часовой стрелке» от фрагмента стартовой молекулы. Остаточным образом определяется фрагмент, в котором содержится **Y**.

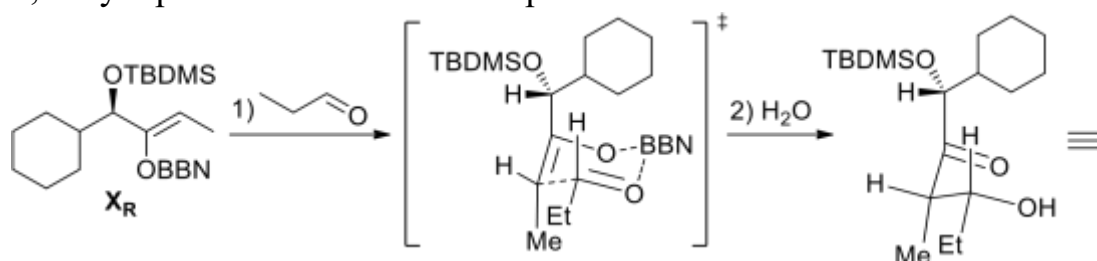


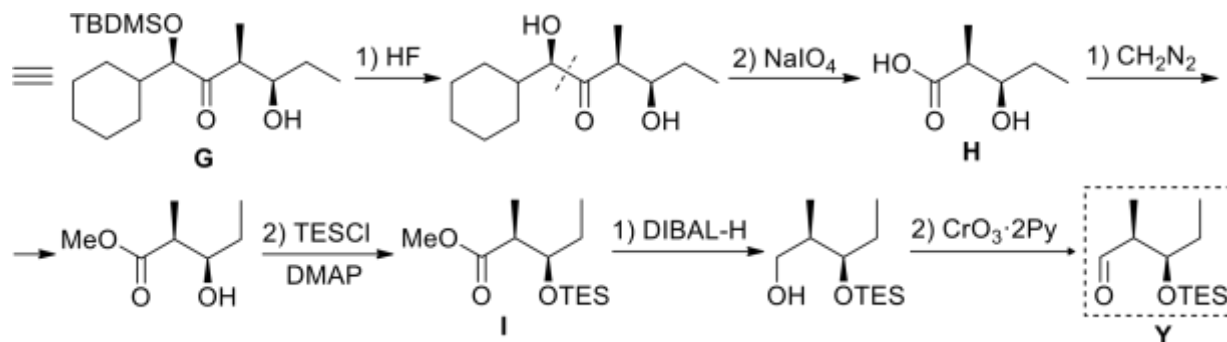
Приступим к расшифровке схем синтеза вспомогательных реагентов **X_s** и **Y**. Каталитическое гидрирование фенильного кольца (*S*)-миндальной кислоты приводит к образованию соединения **E**. Действие на него избытка этиллития приводит к депротонированию карбоксильной и гидроксильной групп и нуклеофильному присоединению этиллития к карбоксильному атому углерода с образованием (после гидролиза) кетона **F**. На следующей стадии гидроксильную группу защищают *трет*-бутилдиметилсилильной группой с последующим действием на полученное вещество 9-борабицикло[3.3.1]нонаном в присутствии основания DIPEA. Так как в задаче говорится об использовании бор-енолятов, а среди открытых реагентов на схеме их нет, можно понять, что таким бор-енолятом является вещество **X_s** (а также его энантиомер **X_R**). Енолизация происходит в

условиях кинетического контроля (при 0 °C) с образованием менее замещённого енолята (на это указывает также тот факт, что хиральный центр в энантиомерах **X_S** и **X_R** сохраняется). Важно, что в этом еноляте связь C=C имеет *Z*-конфигурацию (поскольку при этом более объёмные заместители у каждого из атомов углерода находятся в *транс*-положении друг относительно друга).

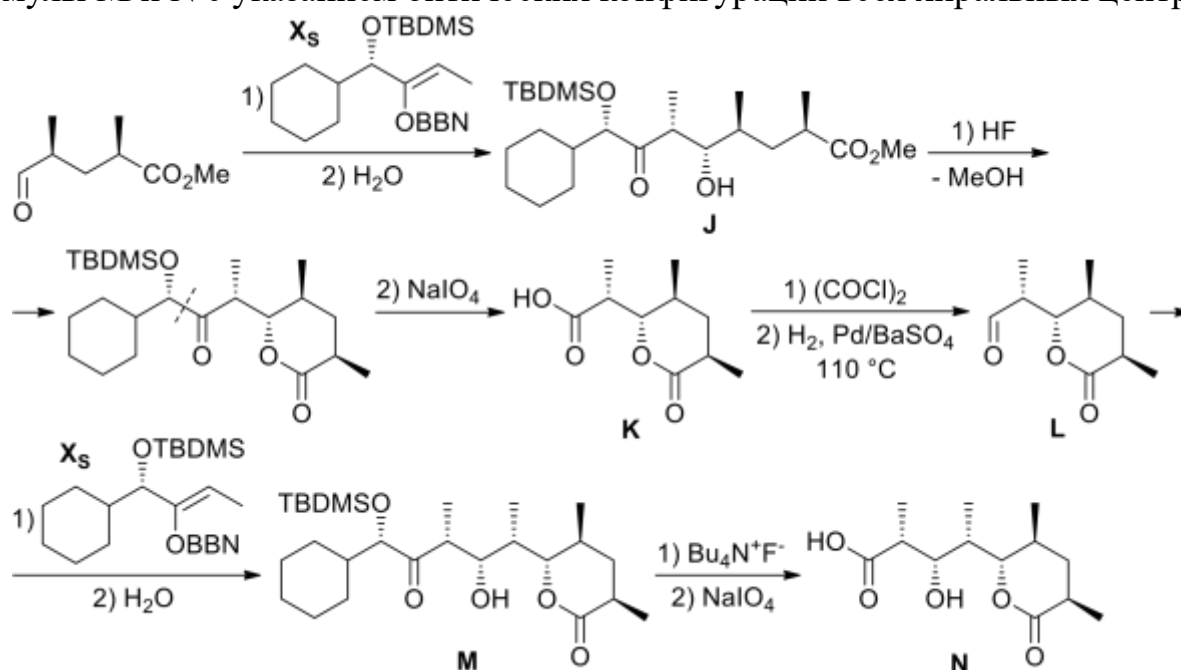


Энантиомерный енолят **X_R** вводят в реакцию альдольной конденсации с пропионовым альдегидом, что приводит к образованию альдоля **G**. Стереохимию присоединения можно определить из модели Циммермана-Тракслера. Из-за объёмного заместителя в еноляте наиболее выгодное переходное состояние в этом случае будет иметь иную конфигурацию, чем в п. 1 – этильный заместитель будет располагаться не в аксиальном положении, а в экваториальном. При этом благодаря наличию в еноляте хирального центра с весьма объёмным заместителем TBDMS присоединение будет не только диастереоселективным, но и энантиоселективным: основной продукт реакции образуется из переходного состояния, в котором группа OTBDMS максимально удалена от других групп. Далее действием фтороводородной кислоты удаляют защитную TBDMS-группу, после чего продукт окисляют по Малапраду с образованием в качестве целевого вещества (2*S*,3*R*)-3-гидрокси-2-метилпентановой кислоты **H**. Действуя на **H** диазометаном, получают соответствующий метиловый эфир, после чего на гидроксильную группу ставят триэтилсилильную защиту. Полученное вещество **I** затем восстанавливают до спирта с помощью DIBAL-H, после чего окисляют реагентом Коллинза до альдегида **Y**. Восстановление сложных эфиров DIBAL-H может давать как альдегиды, так и спирты; однако, если предположить образование альдегида, то непонятно, какую роль может выполнять реагент Коллинза.

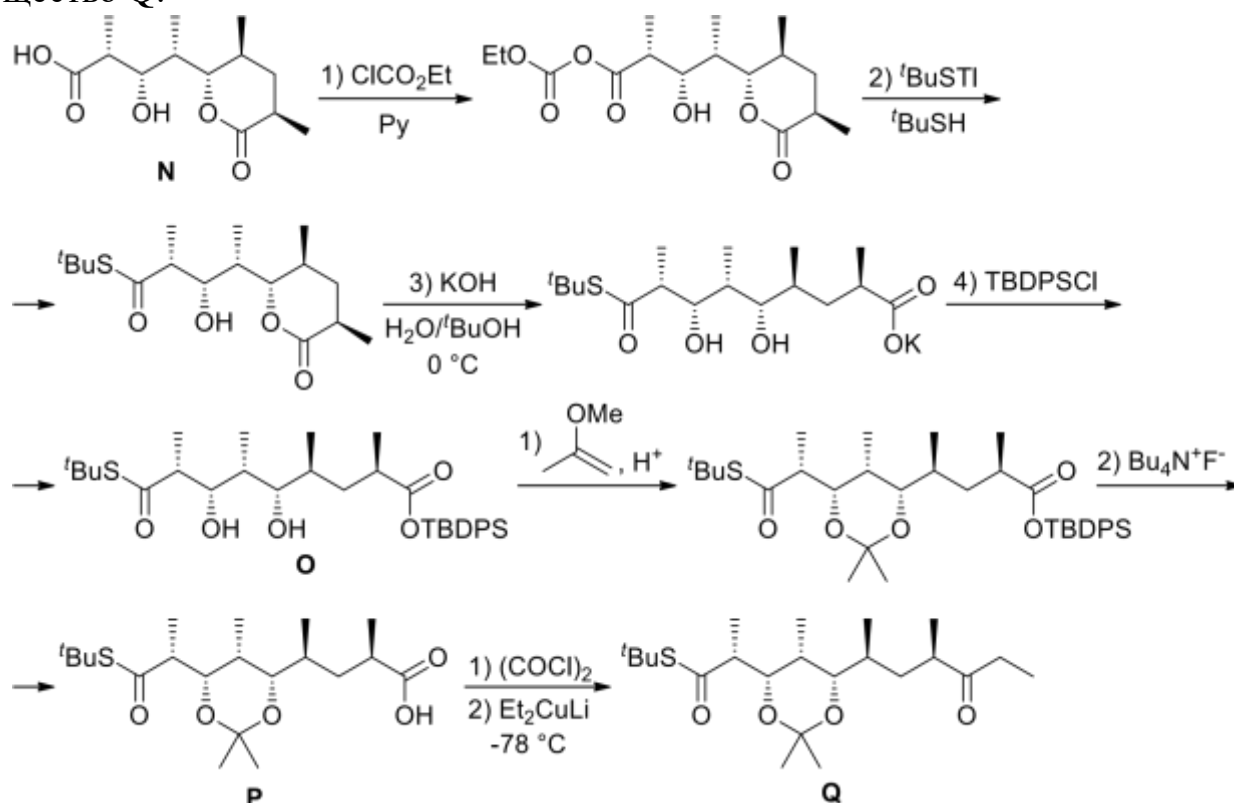




Основная часть синтеза тоже начинается с альдольной конденсации альдегида с бор-енолятом. С точки зрения диастереоселективности эта реакция полностью аналогична получению вещества **G**, с точки зрения энантиоселективности можно ожидать, что конфигурации вновь образованных хиральных центров будут противоположны таковым у **G**, поскольку используется другой энантиомер боренолята (**X_S**). Далее в полученном продукте **J** удаляют кремнийорганическую защиту, после чего расщепляют α -гидроксикетон по Малапраду, в результате чего должен образовываться моноэфир дикарбоновой кислоты. Однако данная в условии брутто-формула **K** отличается от брутто-формулы этого моноэфира на одну молекулу метанола. Тогда логично предположить, что в условиях одной из этих двух реакций также происходит внутримолекулярная переэтерификация с образованием шестичленного лактона. Действуя на кислоту **K** оксалилхлоридом, получают соответствующий ей хлорангидрид, который затем подвергают восстановлению по Розенмунду с образованием альдегида **L**. Далее ещё раз повторяют процедуру альдольной конденсации с бор-енолятом **X_S** и удаления циклогексилсодержащего заместителя. Увиденная ранее на примере первой реакции конденсации закономерность позволяет нам написать структурные формулы **M** и **N** с указанием оптических конфигураций всех хиральных центров.

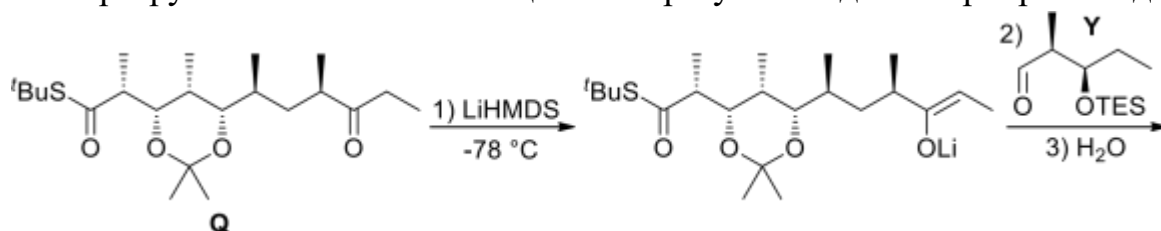


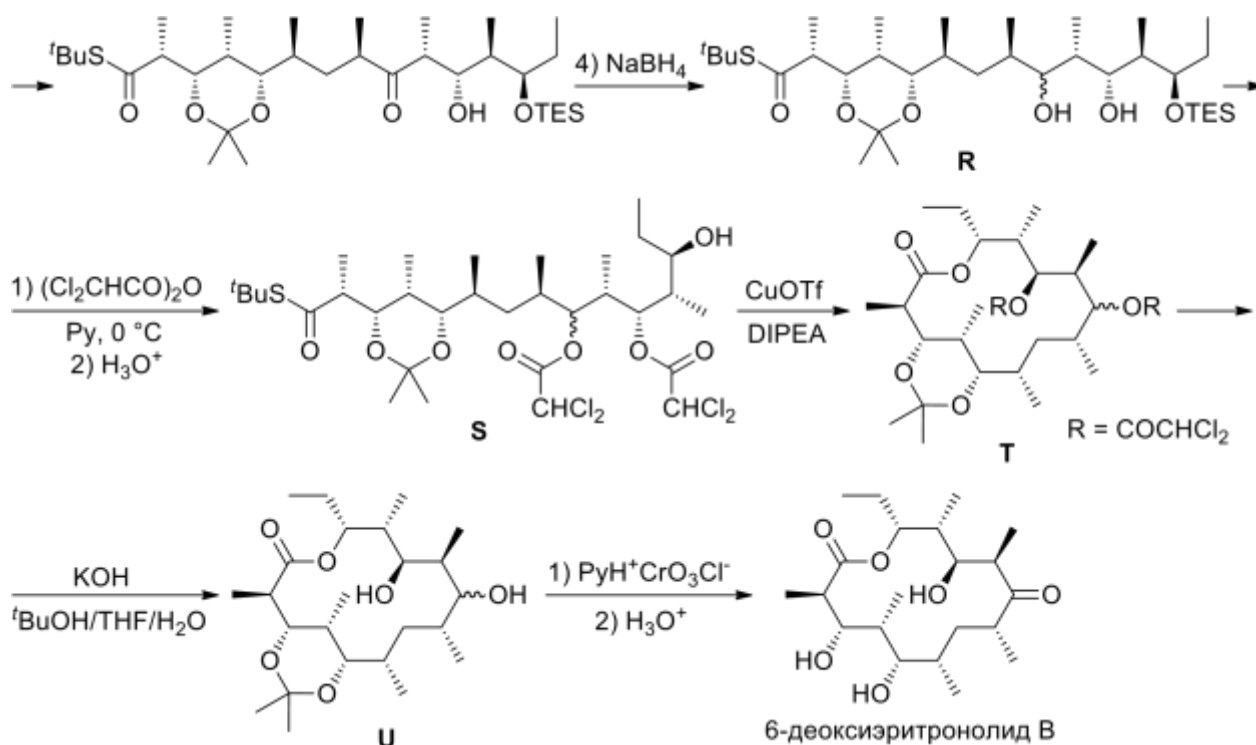
При действии на **N** этилхлорформиата в присутствии пиридина (основание, депротонирует карбоксильную группу, повышая её нуклеофильность) образуется соответствующий смешанный ангидрид. Далее из него получают тиоэфир, после чего в щелочной среде гидролитически раскрывают лактонный цикл и осуществляют постановку *трет*-бутилдифенилсилильной защиты на карбоксильную группу. Это довольно нестандартный способ применения силильной защиты (как правило, их используют для гидроксильных групп); однако догадаться о таком протекании реакции возможно, поскольку брутто-формула продукта **O** содержит только один атом кремния, а гидроксильных групп в продукте гидролиза две, при этом они имеют примерно одинаковую стерическую доступность, так что тут вряд ли можно ожидать селективной постановки защиты на одну из OH-групп. Далее защищают обе свободные гидроксильные группы образованием кетала (что дополнительно подтверждает постановку TBDPS-защиты на карбоксильную группу), после чего удаляют кремнийорганическую защитную группу при действии фторида тетрабутиламмония. Полученное соединение **P** превращают в хлорангидрид с помощью оксалилхлорида, после чего действием диэтилкупрата(I) лития удлиняют углеродную цепь, в результате чего получают вещество **Q**.



Далее из **Q** готовят енолят лития в условиях кинетического контроля (объёмное основание HMDS^- , низкая температура), что приводит к селективному образованию менее замещённого енолята, который затем вводят в реакцию альдольной конденсации с **Y**. На реакции конденсации с литиевыми енолятами действие модели Циммермана-Тракслера в общем случае не распространяется (т.к.

атом лития имеет более длинную связь Li–O, чем аналогичная B–O, шестичленное переходное состояние становится менее выгодным и реакция может протекать через открытое переходное состояние – стереохимию в таком случае нельзя предсказывать по модели для циклического переходного состояния). Однако знать этот факт не обязательно, поскольку можно заметить, что конфигурация образующихся на этой стадии стереоцентров как раз дана в структуре конечного продукта синтеза. Также стоит отметить, что в условии указано, что модель Циммермана-Тракслера следует использовать для реакций альдольной конденсации с использованием бор-енолятов, значит, полученную из структуры конечного продукта стереохимию двух обсуждаемых центров нельзя использовать в качестве образца для реакции с бор-енолями. Затем действием тетрагидридобората натрия восстанавливают карбонильную группу. Эта стадия не является стереоселективной, однако это не оказывает влияние на результат синтеза, поскольку, как будет видно ниже, полученная в результате гидроксильная группа потом будет обратно превращена в кетогруппу. Полученный продукт **R** подвергают ацилированию по обеим гидроксильным группам, после чего обрабатывают водным раствором кислоты. Так как не указано, насколько кислота разбавлена, можно предположить три варианта: удаление триэтилсилильной защиты, удаление кетальной защиты, либо и то, и другое одновременно (гидролиз сложноэфирных групп, в принципе, тоже возможен, однако тогда совершенно непонятно, зачем их нужно было вводить на предыдущей стадии). Можно заметить, что для превращения обсуждаемого промежуточного соединения в конечный продукт нужно удалить эти три защитные группы, замкнуть лактонный макроцикл, а также окислить гидроксильную группу в карбонильную. Из имеющегося набора стадий условия превращения **S** → **T** больше всего похожи на такие, в которых может образоваться макролактон. Для этого соединение **S** должно иметь свободную гидроксильную группу, откуда следует, что при действии водного раствора кислоты удаляют именно триэтилсилильную защиту. Полученное соединение **S** вводят в реакцию с трифлатом меди(I), что приводит к образованию макролактона **T**. Его обработка щёлочью приводит к сольволизу сложноэфирных групп, после чего на полученное соединение **U** действуют хлорхроматом пиридиния, который окисляет вторичную гидроксильную группу в кетогруппу. Наконец, в ходе кислотного гидролиза разрушается кетальная защита и образуется 6-деоксиэритронолид **B**.





3. Реагент V по сути отличается от X лишь тем, что вместо циклогексильного заместителя в нём содержится фенильный. Основное различие между ними заключается в объёме групп: фенильный заместитель плоский и структурно жёсткий, он может занимать дополнительный объём в пространстве лишь благодаря валентным колебаниям отдельных связей и вращению вокруг связи C–Ph. Структурная гибкость циклогексила, напротив, обеспечивает значительно больше колебательных и вращательных степеней свободы. Это и приводит к большей стереоспецифичности X по сравнению с V. **Литература:**

- 1) H. E. Zimmerman, M. D. Traxler. *J. Am. Chem. Soc.*, **1957**, 79, 1920–1923.
- 2) S. Masamune, W. Choy, F. A. J. Kerdesky, B. Imperiali. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 1566–1568.
- 3) S. Masamune, M. Hirama, S. Mori, S. A. Ali, D. S. Garvey. *J. Am. Chem. Soc.*, **1981**, 103, 1568–1571.

Система оценивания:

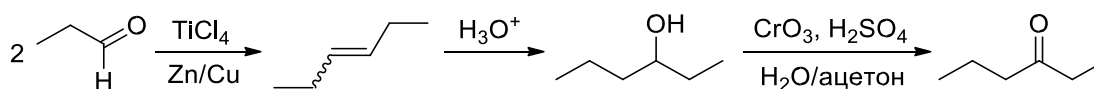
1.	Структурные формулы А – Д – по 1 баллу (при неверной или отсутствующей стереохимии – однократный штраф 0.5 балла за каждое вещество с ошибкой в конфигурации возникших на стадии его образования хиральных центров, либо за неправильный перенос конфигурации хиральных центров из предшественника) Изображение переходного состояния, ведущего к А – 1 балл	5 баллов
----	---	-----------------

2.	Структурные формулы E – U, Xs и Y – по 1 баллу (при неверной или отсутствующей стереохимии – однократный штраф 0.5 балла за каждое вещество с ошибкой в конфигурации возникших на стадии его образования хиральных центров, либо за неправильный перенос конфигурации хиральных центров из предшественника)	19 баллов
3.	Объяснение про больший объём циклогексила – 1 балл	1 балл
	ИТОГО:	25 баллов

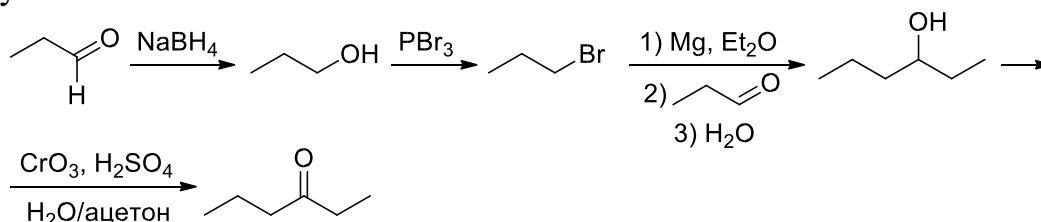
Решение задачи 4 (авторы: Качмаржик А.Д.)

1. Помимо реакций конденсации и кросс-сочетания, к мощным трансформам относятся, например, алкилирование и ацилирование по Фриделю-Крафтсу, присоединение металлорганических соединений по карбонильной группе, раскрытие эпоксидов C-нуклеофилами, различные виды олефинирования (реакция Виттига, реакция МакМурри, реакция Хорнера-Уодсворта-Эммонса, реакция Петерсона, реакция Джулиа и др.), синтез терминальных алкинов из альдегидов (реакция Кори-Фукса, реакция Сейферта-Гилберта), присоединение по Михаэлю, алкилирование анионов малонового эфира, ацетоуксусного эфира или ацетилаcetона, реакции метатезиса, а также реакции циклоприсоединения (перечислены не все возможные варианты).

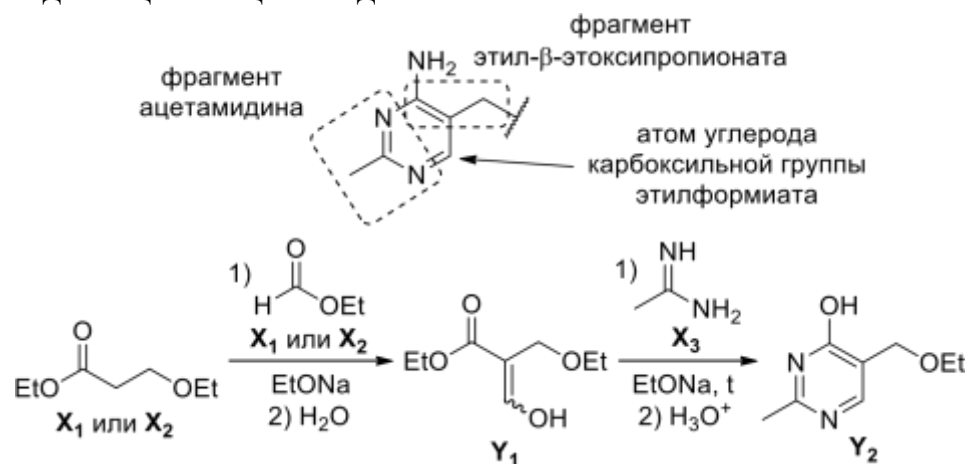
2. Самый короткий вариант синтеза включает три стадии и основан на использовании реакции МакМурри для построения нужного шестиуглеродного скелета. Далее можно провести гидратацию двойной связи (водным раствором кислоты либо последовательностью гидроборирования и реакции Брауна) с последующим окислением образующегося спирта в кетон (например, реагентом Джонса).



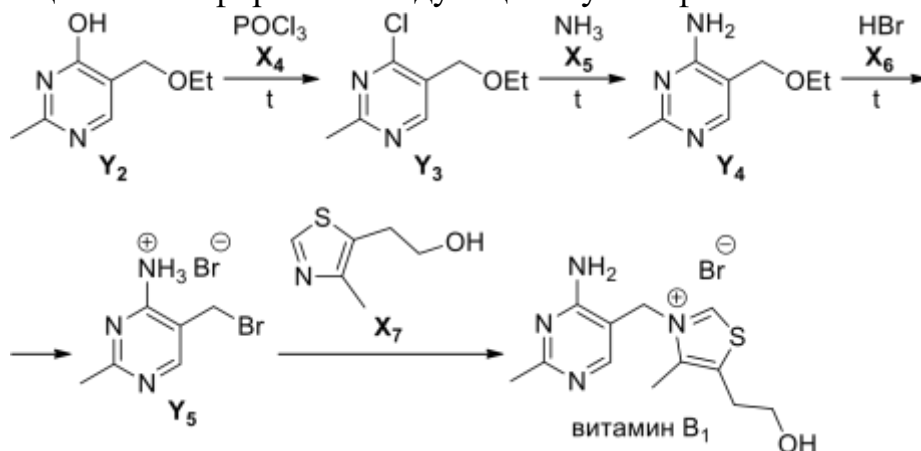
Также возможен идейно более простой четырёхстадийный вариант, основанный на присоединении реактива Гриньяра к альдегидной группе. Тогда на первой стадии необходимо восстановить альдегид до спирта. Затем его превращают в алкилгалогенид, из которого получают реактив Гриньяра, который, в свою очередь, вводят в реакцию с пропаналем. Последняя стадия также представляет собой окисление вторичного спирта в кетон. Можно предложить и другие разумные способы синтеза.



3. Внимательно изучив структуры реагентов, можно однозначно утверждать, что пиримидиновый цикл «собирается» из этилформиата, этил-β-этоксипропионата и ацетамидина, причём ацетамидин, по всей видимости, был использован для замыкания пиримидинового цикла, а метильная группа ацетамидина – это заместитель во втором положении пиримидинового кольца. Тогда логично предположить, что первой стадией синтеза является конденсация Кляйзена между этилформиатом и этил-β-этоксипропионатом, а второй стадией – взаимодействие продукта конденсации с ацетамидином.

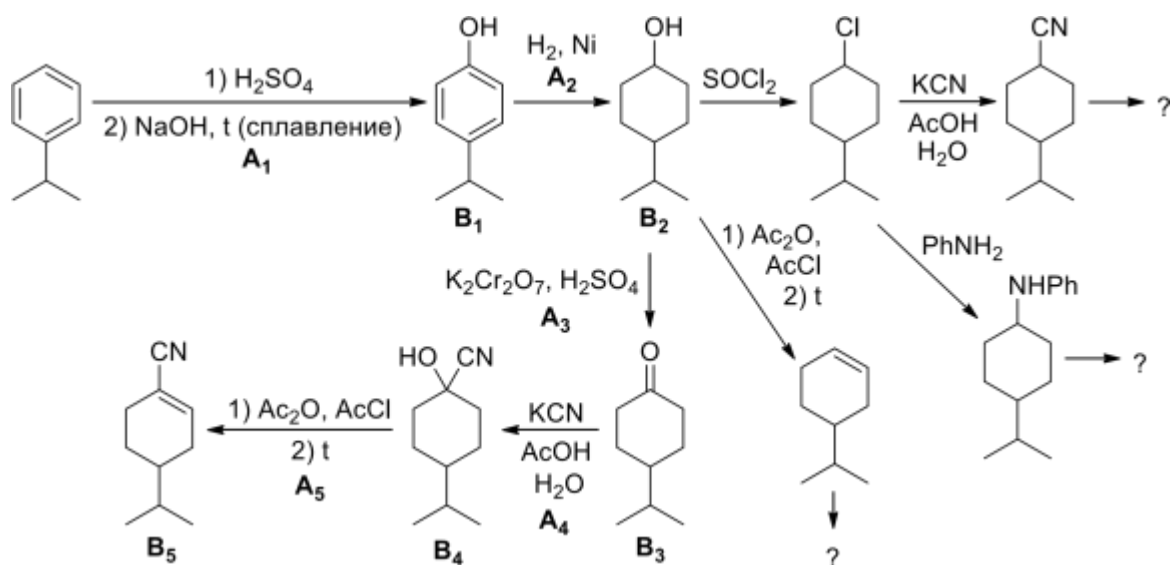


В таком случае получается, что оставшиеся 4 стадии синтеза – превращение гидроксильной группы пиримидинового цикла в аминогруппу (вероятно, в результате последовательного действия POCl₃ и аммиака), а также замещение этокси группы в ходе гидролиза бромом (т.к. витамин В₁ – бромид) и замещение последнего производным тиазола. Следует обратить внимание на то, что в используемом в ходе синтеза производном тиазола имеется гидроксильная группа, сохраняющаяся в витамине В₁, что однозначно указывает на то, что гидроксильная группа пиримидина сначала превращается в аминогруппу, после чего должно протекать расщепление эфира с последующим нуклеофильным замещением.



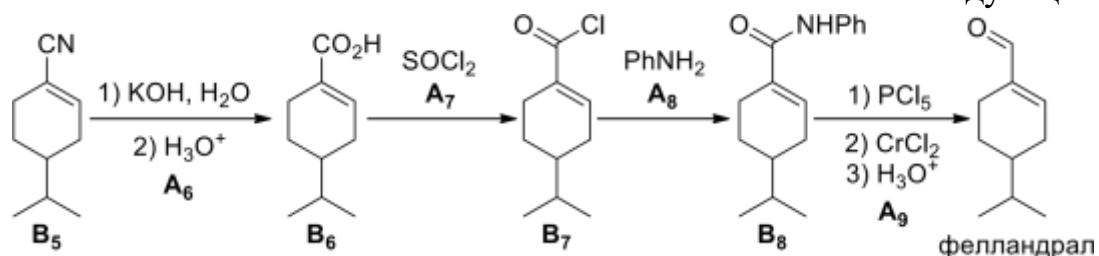
4. Просмотрев предлагаемый набор стадий, можно заметить, что среди всех указанных реакций есть лишь одна стадия, позволяющая ввести заместитель в ароматическое кольцо – сульфирование с последующим сплавлением со щёлочью.

Также среди указанных реакций присутствует лишь одна стадия, позволяющая восстановить ароматическую систему – гидрирование на никелевом катализаторе. В условиях остальных стадий кумол реагировать не должен. Таким образом, стадия **A₁** – сульфирование кумола в *пара*-положение с последующим образованием *пара*изопропилфенола **B₁**. Из представленных условий данное вещество можно лишь подвергнуть гидрированию на никеле (**A₂**) с образованием 4-изопропилциклогексанола **B₂** (в прочие реакции фенол вступать не должен). Далее количество возможных вариантов увеличивается: вещество **B₂** можно окислить в кетон при действии $K_2Cr_2O_7/H_2SO_4$, превратить в хлорпроизводное при действии $SOCl_2$, либо в алкен при действии ацетилхлорида и уксусного ангидрида с последующим пиролизом. Алкен явно не подходит, поскольку ни в одну из оставшихся возможных реакций он вступать не будет. Галогеналкан можно превратить в амин при действии $PhNH_2$, однако непонятно, как далее использовать этот амин в синтезе. Можно предположить нуклеофильное замещение хлора на цианогруппу при действии KCN : это позволяет ввести атом углерода в нужное положение, а цианогруппа может выступать логичным предшественником альдегидной группы. В сопряжении с альдегидной группой фелландрала находится двойная связь $C=C$, которую, по всей видимости, получают путём дегидратации соответствующего спирта последовательностью реакций ацилирования и пиролитического элиминирования. Однако среди представленных стадий нет чего-то подходящего для получения спиртовой группы в нужном положении, если мы исходим из 4-изопропилциклогексанкарбонитрила. Рассмотрим третий возможный вариант стадии **A₃** – окисление спирта в кетон бихроматом калия в серной кислоте. С полученным кетоном логично провести следующую последовательность стадий: ввести в реакцию с KCN в присутствии кислоты с образованием циангидрина, а затем превратить в соответствующий α,β -ненасыщенный нитрил путём ацилирования и пиролиза. Тогда для получения целевого фелландрала остаётся лишь превратить цианогруппу в альдегидную. Дополнительно на такой вариант указывает то, что в ИК-спектрах веществ **B₄** и **B₅** присутствует полоса в области $2200\text{--}2300\text{ см}^{-1}$, соответствующая валентному колебанию тройной связи $C\equiv N$. Таким образом, **B₃** – 4-изопропилциклогексанон, **B₄** – соответствующий циангидрин, **B₅** – 4-изопропилциклогексен-1-карбонитрил.



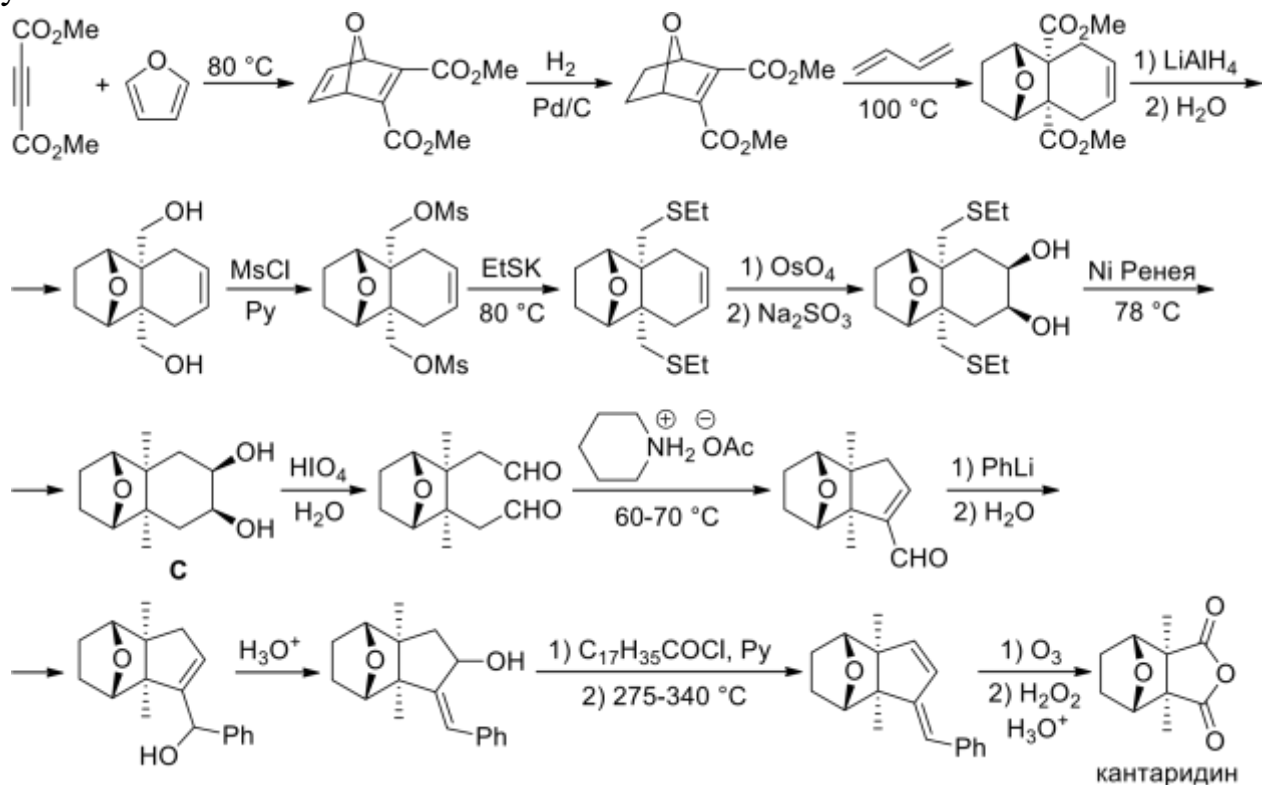
Последующие четыре стадии представляют собой превращение нитрильной группы в альдегидную. Из оставшегося набора реакций видно, что только одна из стадий (с участием CrCl_2) представляет собой стадию восстановления. Следует обратить внимание на то, что восстановитель здесь используется достаточно специфический, поэтому предсказать, какую именно форму карбоксильной группы он будет восстанавливать, довольно затруднительно. Однако нашей задачей является воспроизвести последовательность превращений в известном синтезе, следовательно, необходимо использовать все предлагаемые стадии.

Единственным разумным вариантом является максимально возможная трансформация нитрильной группы с дальнейшим восстановлением на последней стадии. Следовательно, стадия **A₆** – гидролиз нитрила в карбоновую кислоту **B₆**, стадия **A₇** – образование хлорангидрида **B₇** с последующим превращением в анилид **B₈** на стадии **A₈**, а стадия **A₉** – восстановление анилида. Следует отметить, что восстановление необходимо производить на самой последней стадии, иначе остальные превращения останутся неиспользованными или не будут иметь смысла. Таким образом, схема превращения вещества **B₅** в целевую молекулу имеет следующий вид:



5. Исходя из структуры вещества **C**, достаточно отчётливо видно, что «сборка» углеродного скелета происходит посредством двух реакций Дильса-Альдера, которые также необходимо «дополнить» ещё тремя шагами: 1) восстановлением двойной связи $\text{C}=\text{C}$, оставшейся после реакции Дильса-Альдера, протекающей между фураном и диметилацетилендикарбоксилатом; 2) превращением

метилкарбоксилатных заместителей в метильные группы; 3) синдигидроксилированием двойной связи, оставшейся после второй реакции ДильсаАльдера. Способов дальнейшего превращения вещества С в целевую молекулу кантаридина можно придумать достаточно много. В качестве примера возможного решения ниже приведена схема полного синтеза кантаридина, проведённого группой Сторка. Можно предложить и множество других разумных путей синтеза.



Литература:

- 1) R. R. Williams, J. K. Cline, *J. Am. Chem. Soc.*, **1936**, 58, 1504–1505.
- 2) R. L. Frank, R. E. Berry, O. L. Shotwell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1949**, 71, 3889–3893.
- 3) G. Stork, E. E. van Tamelen, L. J. Friedman, A. W. Burgstahler, *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 384–392.

Система оценивания:

1.	4 примера мощных трансформов – по 0.25 балла	1 балл
2.	Корректный способ синтеза не более чем за 4 стадии – 1.75 балла	1.75 балла
3.	Соотнесение веществ $X_1 - X_7$ – по 0.5 балла Указание дополнительных условий на стадиях 1 и 2 – по 0.25 балла Структурные формулы веществ $Y_1 - Y_5$ – по 0.75 балла	7.75 балла
4.	Соотнесение стадий $A_1 - A_9$ – по 0.5 балла Структурные формулы веществ $B_1 - B_8$ – по 0.5 балла	8.5 балла

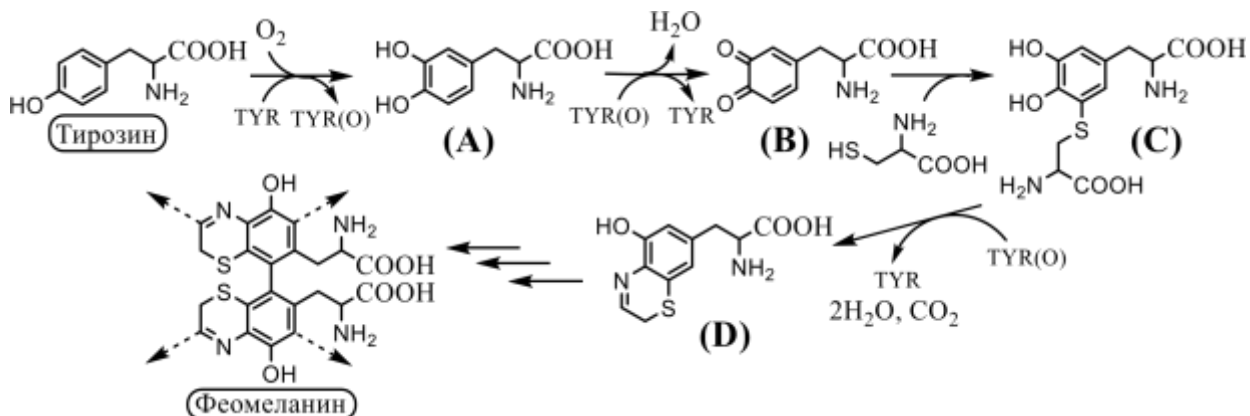
5.	Разумная схема синтеза вещества С – 3 балла Разумная схема синтеза кантаридина из С – 3 балла <i>Если общее число стадий превышает 15, суммарно за оба синтеза – не более 4 баллов</i>	6 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

Химия и жизнь

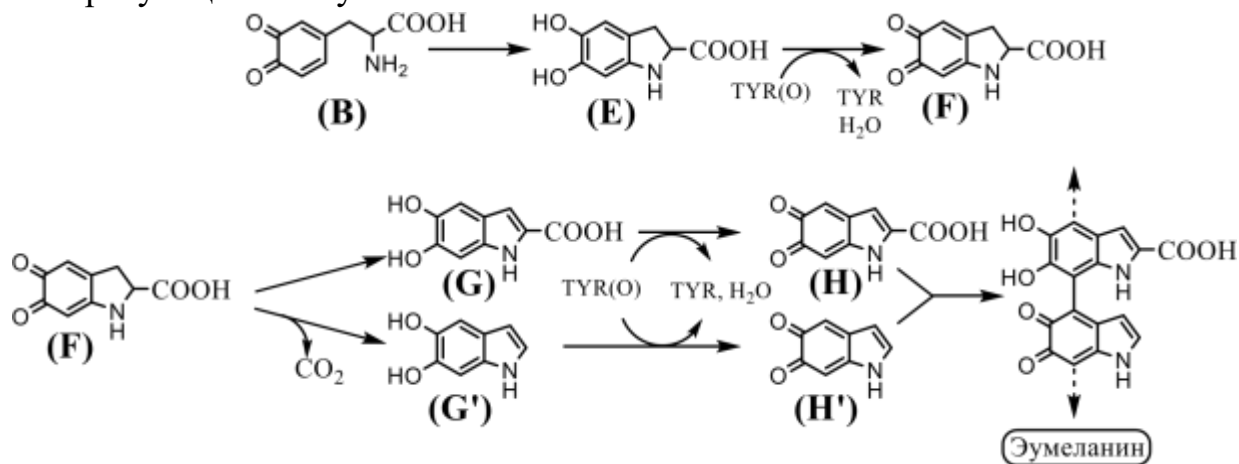
Решение задачи 1 (авторы: Азарова Д.Н., Ожималов И.Д.)

1. В эпиграфе записан известный стишок про «рыжего». Рыжий цвет волос определяется высоким содержанием феомеланина, который и придает волосу красноватый оттенок, и почти полным отсутствием эумеланина. В случае черных волос ситуация обратная – преобладание черного эумеланина и отсутствие феомеланина. Русые волосы же занимают промежуточное положение – в них есть оба меланина, а их соотношение определяет тон от темно-русого до светло-русого.

2. Биосинтез начинается с L-тирозина. Его окисление тирозиназой TYR приводит к образованию соединения **A**, причем тирозиназа переходит в состояние TYR(O), захватывая атом кислорода. Исходя из стехиометрических коэффициентов понятно, что реакция представляет собой гидроксилирование. Понять, по какому атому углерода пойдет гидроксилирование, помогает указание на то, что **B** содержит ортохиноидный фрагмент – значит, вещество **A** - L-диоксифенилаланин (ДОФА). Затем происходит реакция еще одного окисления тирозиназой TYR(O). Продукт **B** можно определить из указания на то, что он представляет собой ортохиноид, а значит **B** – допахинон. Дополнительными подтверждениями структуры **B** является информация о том, что в ходе реакции происходит отщепление двух атомов водорода от молекулы **A**. Также известно изменение массовой доли водорода, которое позволяет окончательно убедиться в правильности ответа. Образование конъюгата **C** происходит по пути нуклеофильного присоединения, а направление присоединения цистеина определяется из конечной структуры феомеланина. Вещество **D** образуется в ходе сложной, с точки зрения механизма, реакции, однако его структура также устанавливается ретроспективно.



3. Образование вещества **Е** является реакцией циклизации допахинона **В**. Анализируя информацию о том, что последующие метаболиты содержат индольные фрагменты, логично предположить, что стадия **В**→**Е** это внутримолекулярная циклизация по механизму нуклеофильного присоединения атома азота к ортобензохинону с образованием лейкодopaхрома **Е**. Реакция образования допахрома **Ф** аналогична реакции **А**→**В**. Далее следуют реакции образования сопряженной системы индола. В одном случае эта реакция не затрагивает карбоксильную группу и ведет к образованию 5,6-дигидроксииндол-2-карбоновой кислоты DHICA (вещество **Г**), а в другом сопряжена с декарбоксилированием с образованием 5,6-дигидроксииндола DHI (вещество **Г'**). Далее происходят уже описанные выше окисления до ортохиноидов **Н** и **Н'**, полимеризующихся в эумеланин.



4. Для выражения интенсивности отраженного излучения воспользуемся формулой из условия:

а) $I_{R,N} = I_0 S T_t T_m$, где T_t – коэффициент поглощения других компонентов кожи кроме меланина, а T_m – меланина. Тогда в случае с витилиго (безмеланиновый участок кожи), компонент T_m учитываться не будет:

б) $I_{R,V} = I_0 S T_t$.

5. Поскольку коэффициент поглощения выражается как отношение интенсивности излучения, отраженного веществом (I), к интенсивности исходного

излучения (I_0), а относительная экстинкция вещества определяется как натуральный логарифм обратного отношения, то:

$$T = \frac{I}{I_0}, \quad A = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \Rightarrow A = \ln\left(\frac{1}{T}\right)$$

Для того, чтобы выразить относительную экстинкцию меланина, необходимо определить коэффициент T_m . Записав отношение отраженного излучения от участка здоровой кожи и витилиго, получаем:

$$\frac{I_{R,N}}{I_{R,V}} = \frac{I_0 S T_t T_m}{I_0 S T_t} = T_m \Rightarrow A_m = \ln\left(\frac{I_{R,V}}{I_{R,N}}\right)$$

6. Для начала вычислим относительную экстинкцию меланина A_m для каждой длины волны от 290 до 320 нм.

Длина волны, нм	290	295	300	305	310	315	320
$I_{R,V}/I_{R,N}$	12.319	12.024	10.892	8.969	7.717	6.803	6.432
A_m	2.511	2.487	2.388	2.194	2.043	1.917	1.861
$EE \cdot I(\lambda)$	0.015	0.0817	0.2874	0.3278	0.1864	0.0839	0.018

Вычислим SPF, используя уравнение Мансура:

$$SPF = 10 \cdot (0.015 \cdot 2.511 + 0.0817 \cdot 2.487 + 0.2874 \cdot 2.388 + 0.3278 \cdot 2.194 + 0.1864 \cdot 2.043 + 0.0839 \cdot 1.917 + 0.018 \cdot 1.861) = 22.2$$

SPF меланина 22,2

7. Для начала запишем последовательность нуклеотидов в составе мРНК, комплементарной представленному участку ДНК (необходимо помнить, что мРНК антипараллельна цепочке ДНК, с которой происходит считывание, а также то, что все остатки Т заменены на U).

ДНК: 3'-CACTAAAACCAGATCGATGTCACTTTAGAG-5' мРНК:
5'-GUGAUUUUGGUCUAGCUACAGUGAAAUCUC-3'

Из таблицы генетического кода определим возможные кодоны, кодирующие валин и глутаминовую кислоту:

Валин: GUU, GUC, GUA, GUG

Глутаминовая кислота: GAA, GAG

Далее необходимо найти пары кодонов, которые отличаются только 1 нуклеотидом. Таких пар всего две: GUA → GAA, GUG → GAG, значит исходным кодоном, в котором произошла мутация, является GUA или GUG. Найдем в мРНК все подходящие кодоны.

мРНК: 5'-GUGAUUUUGGUCUAGCUACAGUGAAAUCUC-3'

Для выбора единственно подходящего кодона разобьем всю последовательность мРНК на соответствующие триплеты и проверим, нет среди них стоп-кодонов. В случае их наличия, считывание цепочки мРНК оборвется, что противоречит условию.

Если правильным ответом является первый кодон, то:

мРНК: 5'-**GUG**.AUU.UUG.GUC.UAG.CUA.CAG.UGA.AAU.CUC-3'
 белок: - Val – Ile – Leu – Val – STOP – Leu – Gln – STOP – Asn – Leu

Значит, этот кодон не подходит на роль мутантного. Проверим второй вариант:

мРНК: 5'-GU.GAU.UUU.GGU.CUA.GCU.ACA.**GUG**.AAA.UCU.C-3'
 белок: - ... - Asp – Phe – Gly – Leu – Ala – Thr – Val – Lys – Ser - ... -

Стоп-кодоны отсутствуют – значит этот кодон является подходящим.

Порядковый номер заменяемого урацила – **1799**. *Список*

литературы:

- 1) Sansinenea, Estibaliz & Ortiz, Aurelio. (2015). Melanin: A Solution for Photoprotection of Bacillus thuringiensis Based Biopesticides. Biotechnology letters. 37. 483. 10.1007/s10529-014-1726-8.
- 2) Matoba Y, Kihara S, Bando N, Yoshitsu H, Sakaguchi M, Kayama K, Yanagisawa S, Ogura T, Sugiyama M. Catalytic mechanism of the tyrosinase reaction toward the Tyr98 residue in the caddie protein. PLoS Biol. 2018 Dec 31;16(12):e3000077. doi: 10.1371/journal.pbio.3000077.
- 3) Antony TMP, Krishna AR, Jayalekshmi SK, Chockalingam J, Ramasamy S. Isolation and Elucidation of Bacterial Melanin's Sun Protection Factor (SPF) for Photoprotection in Cosmetics. *J Pure Appl Microbiol.* 2023;17(1):449-455. doi: 10.22207/JPAM.17.1.37
- 4) Kollias N, Baqer A. Spectroscopic characteristics of human melanin in vivo. *J Invest Dermatol.* 1985 Jul;85(1):38-42. doi: 10.1111/1523-1747.ep12275011.
- 5) Kollias, Nikiforos & Ali, Baqer. (1988). The role of human melanin in providing photoprotection from solar mid-ultraviolet radiation. *Journal of the Society of Cosmetic Chemists.* 39. 347-354.

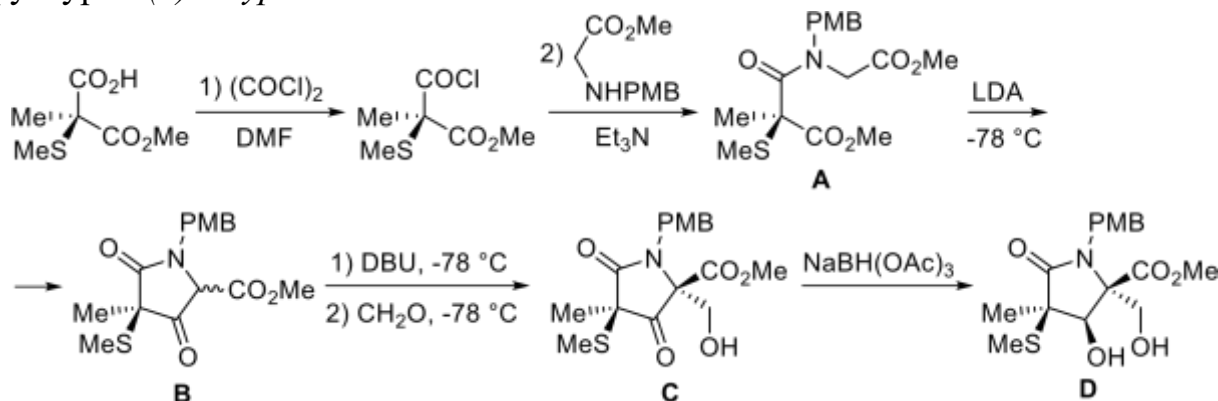
Система оценивания:

1	Верный ответ о каждом цвете волос – по 0,5 балла	1.5 балла
2	Структурная формула A, C – по 1 баллу Структурные формулы B, D – по 1.5 балла	5 баллов
3	Структурные формулы E-H, G', H' – по 1 баллу	6 баллов
4	Запись выражений для интенсивности отраженного излучения здоровой кожи и витилиго – по 1 баллу	2 балла

5	Идея о том, что относительная экстинкция меланина равна натуральному логарифму коэффициента поглощения – 1 балл Выражения для относительной экстинкции меланина – 2 балла	3 балла
6	Вычисление SPF меланина	2.5 балла
		ИТОГО: 25 баллов

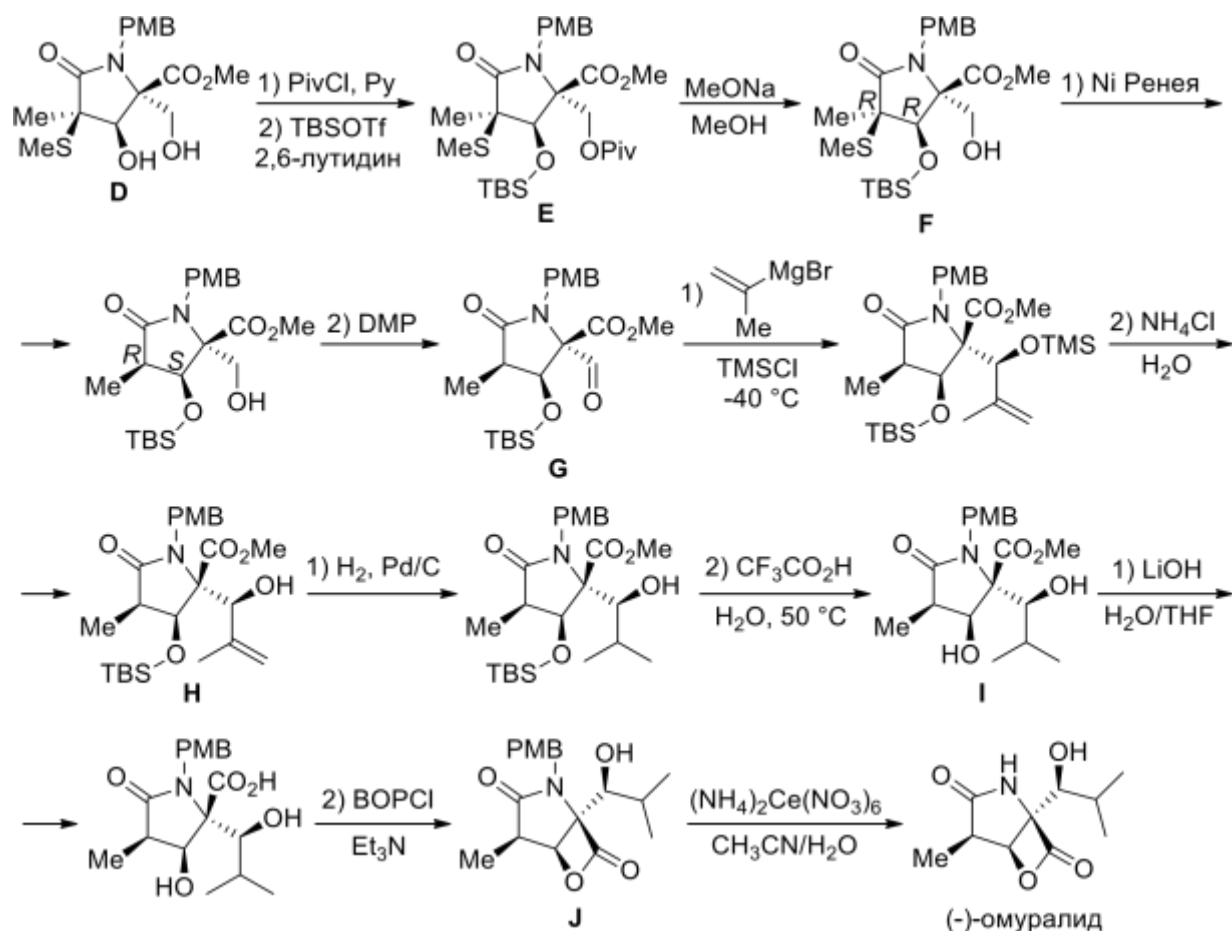
Решение задачи 2 (автор: Плодухин А.Ю.)

1. Обработка исходной карбоновой кислоты оксалилхлоридом приводит к образованию хлорангидрида, который далее амидируется вторичным амином с образованием амида **A**. Обработка **A** сильным ненуклеофильным основанием (*i*Pr)₂NLi (LDA) приводит к образованию енолята, который подвергается внутримолекулярной циклизации Дикмана с образованием лактама (циклического амида) **B** в виде смеси двух диастереомеров. Используемый на следующей стадии DBU также является ненуклеофильным основанием и превращает **B** в енолят, который далее нуклеофильно присоединяется к карбонильной группе формальдегида с образованием продукта гидроксиметилирования **C** с преобладанием одного стереоизомера. В ходе этого превращения вначале происходит потеря стереоинформации на атоме углерода, связанным со сложноэфирной группой, поскольку енолят-ион представляет собой плоский структурный фрагмент. Однако последующая нуклеофильная атака на карбонильный атом углерода формальдегида происходит преимущественно со стороны метильной группы, так как она имеет меньший размер, чем тиометоксигруппа. Стоит отметить, что конфигурацию хиральных центров в продукте **C** можно установить и без такого детального анализа, используя известную структуру (–)-омуралида. При действии на **C** NaBH(OAc)₃ происходит стереоселективное восстановление карбонильной группы с образованием продукта **D**; атака восстановителя преимущественно идёт с более стерически доступной стороны, где располагаются заместители Me и CH₂OH у соседних атомов углерода. Стереохимию также можно установить из сравнения со структурой (–)-омуралида.

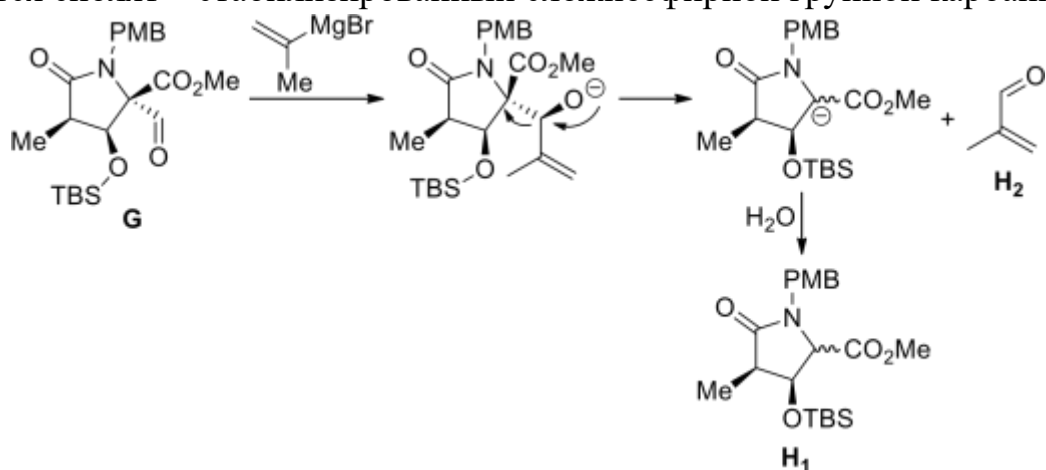


Полученный диол **D** имеет две гидроксигруппы, которые обладают разной реакционной способностью. Более стерически доступная первичная OH-группа в

гидроксиметильном фрагменте будет реагировать с пивалоилхлоридом в первую очередь. Далее происходит постановка *трет*-бутилдиметилсилильной защиты на вторичную гидроксильную группу. При действии на полученный продукт **E** метилатом натрия в метаноле происходит удаление пивалатной группы по механизму переэтерификации. Действие на **F** никеля Ренея приводит к гидрогенолизу обеих связей C–S. При этом меняется формальная конфигурация соседнего асимметрического атома углерода, поскольку изменяется порядок старшинства заместителей (хотя его фактическая конфигурация и не изменяется). В то же время у самого атома углерода, при котором происходит реакция десульфуризации, всё наоборот – фактическая конфигурация изменяется, а формальная конфигурация – нет (так как самая старшая группа SMe заменяется на атом H). Стереохимию продукта также можно определить и из сравнения с известной структурой (–)-*омуралида* (либо наоборот, использовать её для определения стереохимии предшествующих соединений C–F). DMP (периодинан Десса-Мартина) – мягкий окислитель, превращающий спиртовую группу в карбонильную. Следующая стадия – присоединение реагента Гриньяра по карбонильной группе. В присутствии в реакционной смеси триметилсилилхлорида промежуточный алколят даёт соответствующий силиловый эфир, который, однако, затем легко расщепляется при обработке водным раствором хлорида аммония (имеющим слабокислую среду). На это указывает наличие в ИК-спектре **H** полосы при 3389 см^{-1} , соответствующей валентным колебаниям связи O–H. Также данные спектра ЯМР ^1H указывают на наличие группы TBS (все перечисленные сигналы принадлежат её протонам; при этом метильные группы при атоме кремния диастереотопны и дают два сигнала с разными химическими сдвигами) и отсутствие группы TMS в составе **H**. Далее проводится гидрирование двойной связи, а последующая обработка водным раствором трифторуксусной кислоты приводит к удалению TBS-защиты. Наконец, проводится щелочной гидролиз сложноэфирной группы с последующим образованием β -лактона при действии BOPCl (его роль заключается в активации карбоксильной группы). Заключительная стадия – удаление *para*-метоксибензильной группы с атома азота с помощью нитрата аммония-церия $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ (PMB-защита обычно снимается при действии окислителей). На то, что удаление PMB-защиты происходит на последней стадии, также указывают данные спектроскопии ЯМР ^1H вещества **J** (наличие двух сигналов от ароматических протонов).

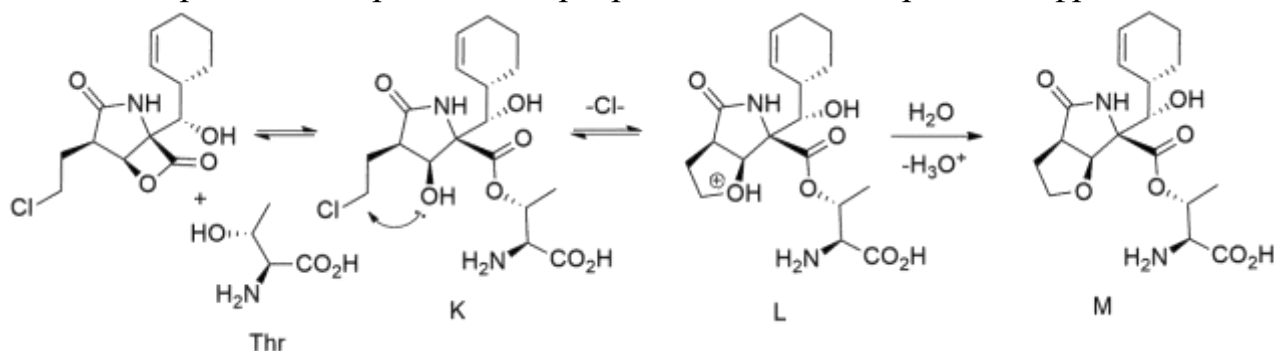


2. Использование стандартной процедуры присоединения реактива Гриньяра по карбонильной группе приводит к ретро-альдольной реакции. В данном случае процесс расщепления тетраэдрического интермедиата протекает легко, так как образуется енолят – стабилизированный сложноэфирной группой карбанион.

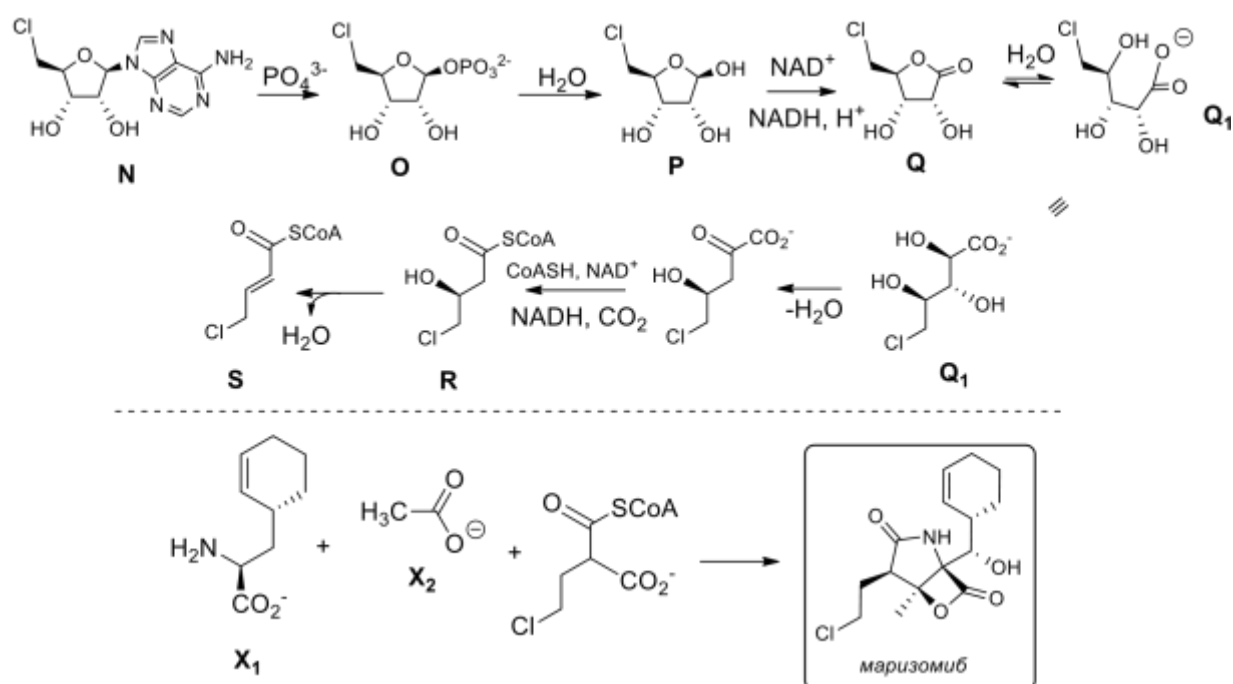


3. В результате атаки гидроксила из фрагмента треонина образуется сложный эфир (аналогично схеме в условии). Далее, образование пятичленного цикла возможно только в одном случае – в результате атаки новой гидроксигруппы на атом углерода, связанный с атомом хлора. Это представляет собой реакцию нуклеофильного замещения. Первоначально, образуется оксониевый ион –

протонированный фрагмент циклического простого эфира. Вода выступает в качестве переносчика протонов и превращает ион в нейтральный фрагмент.



4. Перейдем к расшифровке схемы биосинтеза *маризомиба*. Первоначально, следует обратить внимание на информацию, что внутриклеточный pH морских бактерий находится в слабощелочной области. Это означает, что все молекулы, содержащие кислотные функции будут существовать в виде анионов, и в качестве верного ответа будут засчитываться только депротонированные структуры. При образовании вещества **N** происходит замещение метионина на хлор под действием хлоридазы. На второй стадии происходит фосфоролитическое расщепление **N** с образованием аденина и 5-хлор-5-дезоксид-рибо-1-фосфата (вещество **O**), катализируемое ферментом SalT. Далее под действием фосфатазы происходит гидролиз эфира фосфорной кислоты (при этом образуется вещество **P**) и окисление оксидоредуктазой гидроксила в положении 1 с образованием лактона **Q**, который в водной среде спонтанно раскрывается, давая 5-хлорорибонат **Q₁**. Следующее превращение, дегидратация, дает 5-хлоро-4-гидрокси-2-оксопентаноат (его структура известна) и катализируется дегидратазой дигидроксикислот (DHAD), одним из ключевых ферментов биосинтеза алифатических аминокислот с разветвленной боковой цепью, имеющим железо-серный кластер в активном центре. Затем происходит окислительное декарбоксилирование с одновременным присоединением кофермента **A** под действием ферредоксин-зависимой оксидоредуктазы Π -оксокислот с образованием 4-хлор-3-гидоксибутирил-КоА (вещество **R**). Дегидратация **R** катализируется β -гидроксиацил-дегидратазой с образованием 4-хлорокротонил-КоА (**S**). Карбоксилирование с образованием хлороэтилмалонил-КоА (его структура также известна) происходит под действием кротонил-КоА карбоксилазы/редуктазы. И наконец, на конечной стадии происходит конденсация хлороэтилмалонил-КоА, циклогексенильного производного аланина **X₁**, ацетата **X₂** и гидроксильное аминокислотного фрагмента и отщепление кофермента **A**.



Литература:

- 1) Corey E. J., Li W., Nagamitsu T. An efficient and concise enantioselective total synthesis of lactacystin //Angewandte Chemie International Edition. – 1998. – Т. 37. – №. 12. – С. 1676-1679.
- 2) Kale A. J., McGlinchey R. P., Moore B. S. Characterization of 5-chloro-5-deoxy-Dribose 1-dehydrogenase in chloroethylmalonyl coenzyme A biosynthesis: substrate and reaction profiling //Journal of biological chemistry. – 2010. – Т. 285. – №. 44. – С. 3371033717.
- 3) Eustáquio A. S. et al. Biosynthesis of the salinosporamide A polyketide synthase substrate chloroethylmalonyl-coenzyme A from S-adenosyl-L-methionine //Proceedings of the National Academy of Sciences. – 2009. – Т. 106. – №. 30. – С. 12295-12300.
- 4) Gulder T. A. M., Moore B. S. Salinosporamide natural products: Potent 20 S proteasome inhibitors as promising cancer chemotherapeutics //Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – Т. 49. – №. 49. – С. 9346-9367.

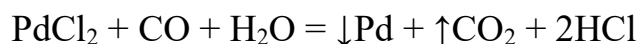
Система оценивания:

1.	За каждую верную структурную формулу с верно указанной стереохимией – по 1 баллу. <i>За структурную формулу с неверной стереохимией – 0 баллов</i>	10 баллов
2.	Структурные формулы H₁ и H₂ – по 1 баллу	2 балла
3.	Структурные формулы K, L, M (без стереохимии) – по 1 баллу	3 балла

4.	Структурные формулы N – S – по 1 баллу Вещества X ₁ и X ₂ – по 1.5 балла <i>Для O, Q₁, X₁ и X₂ допустимы только депротонированные формы (0.5 б за протонированные структуры)</i>	10 баллов
	ИТОГО: 25 баллов	

Решение задачи 3 (авторы: Григорьев В.Г., Мещеряков Н.В., Бачева А.В.)

1. Угарный газ можно качественно определить с помощью хлорида палладия (II):



Качественный признак – помутнение и потемнение раствора за счет образования мелкодисперсного палладия. Можно также смочить полоску фильтровальной бумаги раствором хлорида палладия, в присутствии угарного газа бумага быстро чернеет.

2. Концентрация CO в отравленном воздухе:

$$C_{\text{CO}} = x_{\text{CO}} \cdot \frac{p}{p_0} = 0.1 \cdot 10^{-2} \cdot \frac{101.325}{8.314 \cdot (273.15 + 50)} = 3.77 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$$

Всего гемоглобина (в моль) у человека в норме:

$$n_{\text{Hb}}^0 = \frac{140 \cdot 5.2}{67000} = 0.0109 \text{ моль.}$$

Смерть наступает, когда $n_{\text{HbCO}} = 0.7 \cdot n_{\text{Hb}}^0 = 7.606 \cdot 10^{-3}$ моль. Тогда, количество связанного угарного газа должно составить $n_{\text{CO}} = 7.606 \cdot 10^{-3}$ моль. При одном полном вдохе человек поглощает 4 л отравленного воздуха. При этом количество CO, поступающее в организм при одном вдохе равно: $n_{\text{CO(вдох)}} = C_{\text{CO}} V = 3.77 \cdot 10^{-5} \cdot 4 = 1.508 \cdot 10^{-4}$ моль. В таком случае, число вдохов, которое приведет человека к

гибели, составит: $N_D = \frac{7.606 \cdot 10^{-3}}{1.508 \cdot 10^{-4}} = 50$. 44 □ 50 вдохов. Это будет соответствовать времени $t_D = \frac{50}{15} = 3$. 36 мин = 201. 8 с.

3. Окисление CO в организме происходит очень медленно. Рассчитаем мольную скорость окисления:

$$r_{\text{окисл}} = \frac{0.00013 \text{ л} \cdot 101.325}{8.314 \cdot (273.15 + 36.6)} = 5$$

При этом количество поглощенного CO за 2 минуты

$$n_{\text{CO}} = 1.508 \cdot 10^{-4} \text{ моль} \cdot 15 \cdot 2 = 0.004524 \text{ моль} = 4524 \text{ мкмоль}$$

Следовательно, время окисления всего CO, попавшего в организм, составит: $t = 4524 / 5.11 = 884.5$ часа.

Поэтому ответ – нет, окисление **СО** не может являться единственным путем выведения угарного газа из организма. На самом деле **СО** выводится из организма не только с помощью окисления, но и с помощью других процессов, в первую очередь это выдыхание (поскольку не весь СО сразу растворяется в крови), а также метаболизм (переработка) медленно диссоциирующего карбоксигемоглобина **Hb•СО**.

4. Константы равновесия можно определить как отношение констант скоростей:

$$K^1 = \frac{k_1}{k_{-1}}; K_2 = \frac{k_2}{k_{-2}} \Rightarrow \frac{K_1}{K_2} = 234,4 = \frac{k_1 \cdot k_{-2}}{k_{-1} \cdot k_2}$$

$$r^{-1} = \frac{-1}{-4} = 4 \cdot 10^{-4}$$

$r \sim k$, поэтому —

$$\text{Отсюда, } 234,4 = \frac{k_1 \cdot k_{-2}}{k_{-1} \cdot k_2} = \frac{k_1}{k_2} / (4 \cdot 10^{-4}) \Rightarrow \frac{k_1}{k_2} = 0,09375$$

$$\text{Так как } A_1 = A_2, \text{ то } \frac{k_1}{k_2} = \frac{e^{\frac{-E_1}{RT}}}{e^{\frac{-E_2}{RT}}} = 0,09375 = \frac{e^{\frac{-E_1}{RT}}}{e^{\frac{-E_2}{RT}}} = e^{\frac{E_2 - E_1}{RT}}$$

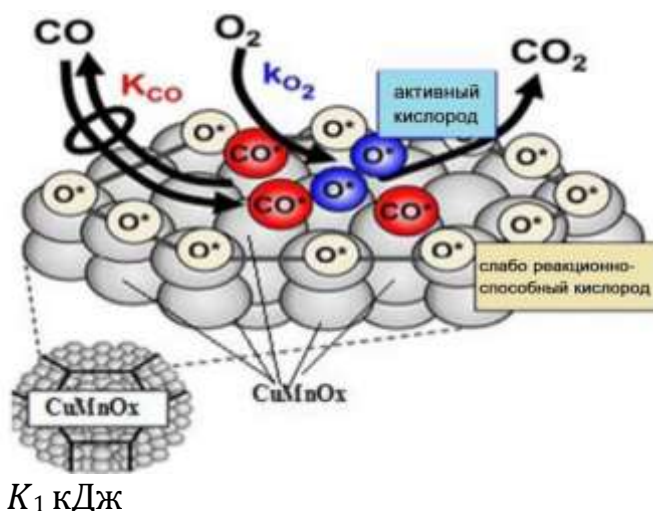
Энергию Гиббса для реакции образования оксигемоглобина из карбоксигемоглобина можно найти следующим образом:

$$\Delta G_2 - \Delta G_1 = -RT \ln K_2 + RT \ln K_1 = -RT \ln \left[\frac{K_2}{K_1} \right] =$$

$$= -8.314 \cdot 310 \cdot \ln\left(\frac{3.2}{750}\right) = 14.064 \text{ —}$$

5. По обозначению констант на схеме в тексте можно определить, что первые две реакции соответствуют процессу адсорбции газов CO и O₂. Причем в процессе адсорбции молекулы кислорода будет происходить ее диссоциация.

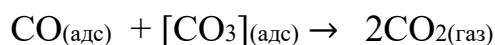
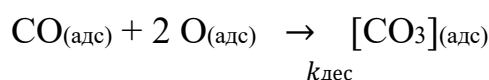
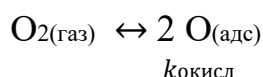
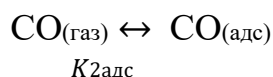
Третья стадия будет соответствовать необратимому процессу окисления с образованием



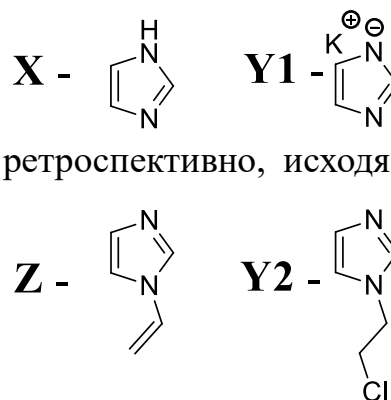
моль

интермедиата, который вступает в реакцию с одним из адсорбированных веществ, и при этом происходит выделение двух молекул углекислого газа. Чтобы выделялось сразу две молекулы CO₂ на последней стадии, нужно, чтобы адсорбированный CO прореагировал с неизвестным интермедиатом с формулой CO₃. Тогда вся схема будет выглядеть так:

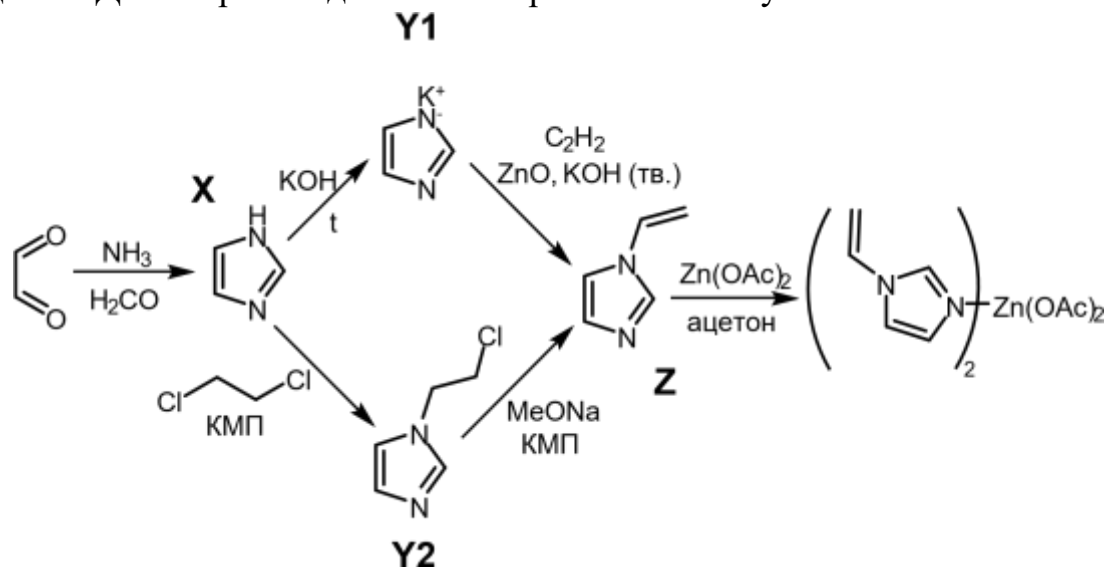
$K_{1\text{адс}}$



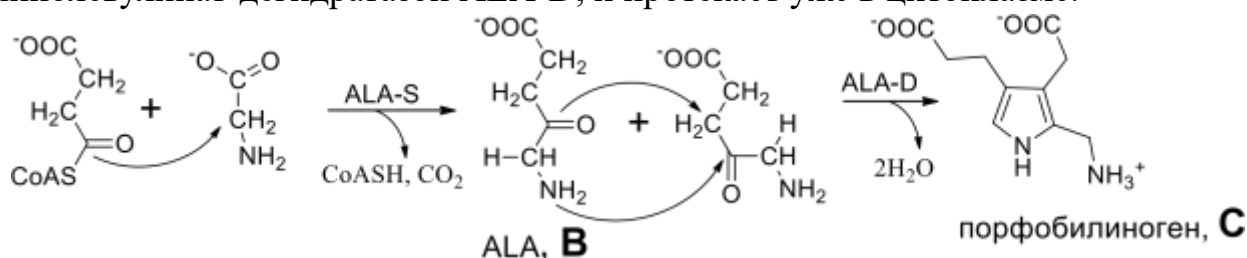
6. Вещество **X** — это **имидазол**, который получается конденсацией двух молекул аммиака, одной молекулы глиоксаля и одной молекулы формальдегида. Также его можно было определить ретроспективно, исходя из конечного продукта, дополнительным подтверждением является масса молекулярного иона протонированной формы. На стадии получения **Y1** происходит депротонирование имидазола с образованием N-аниона, который на следующей стадии вводят в каталитическую реакцию с ацетиленом. В данной реакции образуется соединение **Z** — **винилимидазол**, которое формально является



продуктом присоединения имидазола к ацетилену. Данное соединения можно также получить из имидазола. На стадии образования **Y2** имидазол вводят в реакцию с 1,2-дихлорэтаном. Данная реакция представляет собой нуклеофильное замещение. Далее происходит элиминирование молекулы HCl метилатом натрия.



7. Биосинтез протопорфирина IX осуществляется в клетках печени и в клеткахпредшественниках эритроцитов. На первой стадии сукцинил-кофермент А (промежуточный продукт цитратного цикла), реагирует с простейшей аминокислотой глицином (Gly), давая 5-аминолевулиновую (5-амино-4-оксопентановую) кислоту, ALA (вещество **B**). Эта реакция катализируется аминولةвулинат-синтазой ALA-S, кофактором которой является витамин B6, и протекает в митохондриях, после чего аминولةвулиновая кислота транспортируется в цитоплазму. Затем две молекулы ALA циклизуются с образованием порфобилиногена (вещества **C**), содержащего гетероцикл – пиррольное кольцо, и выделением двух молекул воды. Эта реакция катализируется аминولةвулинат-дегидратазой ALA-D, и протекает уже в цитоплазме.



Далее четыре молекулы порфобилиногена конденсируются по принципу «голова к хвосту» с выделением аммиака, одновременно с этим идет гидролиз непрореагировавшей концевой аминогруппы, давая замещенный линейный тетрапиррол - гидроксиметилбилан (вещество **D**). Фермент, катализирующий данную реакцию — гидроксиметилбилансинтаза или порфобилиноген дезаминаза. На следующей стадии гидроксиметилбилан циклизуется с выделением одной молекулы воды и формированием макроцикла, который называется

4

$\xrightarrow[\text{4NH}_3]{\text{H}_2\text{O}}$

гидроксиметилбилан, **D**

$\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{} \rightarrow$

уропорфириноген III, **E**

копропорфириноген III, **F**
 $C_{38}H_{40}N_4O_8^{4-}$

протопорфириноген IX, **G**

протопорфирин IX

1	Реакция, подходящая для определения угарного газа с указанием качественного признака	1 балл
---	--	--------

2	Расчет количества угарного газа (C, n , или P_{CO}) – 0.5 балла; Расчет критического времени – 1.5 балла <i>Расчет только критического количества вдохов – 1 балл за</i>	2 балла
3	Ответ на вопрос – 0.5 балл, Расчёт – 1 балл	1.5 балла
4	Вычисление разницы в энергиях активации – 1.5 балла Вычисление ΔG образования оксигемоглобина из карбоксигемоглобина – 1.5 балла	3 балла
5	Каждый заполненный пропуск – 0.5 балла	4.5 балла
6	Каждое вещество – по 1 баллу	4 балла
7	Каждое вещество – 1.5 балла	9 баллов
ИТОГО: 25 баллов		

Физическая химия

Решение задачи 1 (автор: Болматенков Д.Н.)

1. Зависимость энтальпии плавления от n можно установить по имеющимся в таблице данным при помощи регрессионного анализа по четырём точкам либо посредством составления системы уравнений типа:

$$\Delta_{\text{пл}} H_i^\circ = kn_i + d$$

$$\Delta_{\text{пл}} H_j^\circ = kn_j + d$$

с использованием любой пары значений из таблицы. Полученная зависимость имеет вид:

$$\Delta_{\text{пл}} H^\circ = 2.6675n - 9.915.$$

Допустимы разумные округления коэффициентов:

$$\Delta_{\text{пл}} H^\circ = 2.67n - 9.92.$$

Для вычисления энтропий плавления воспользуемся тем фактом, что при температуре плавления $\Delta_{\text{пл}} G^\circ = 0$, откуда $\Delta_{\text{пл}} H^\circ = T_{\text{пл}} \Delta_{\text{пл}} S^\circ$.

Это позволяет вычислить изменение энтропии плавления в каждом случае:

Алкан	$C_{22}H_{46}$	$C_{26}H_{54}$	$C_{30}H_{62}$	$C_{34}H_{70}$
$\Delta_{\text{пл}} H^\circ / \text{кДж моль}^{-1}$	48.8	59.4	70.1	80.8
$T_{\text{пл}} / ^\circ\text{C}$	43.5	56.0	65.4	72.6
$T_{\text{пл}} / \text{K}$	316.65	329.15	338.55	345.75
$\Delta_{\text{пл}} S^\circ / \text{Дж моль}^{-1} \text{K}^{-1}$	154.1	180.5	207.1	233.7

Решение системы уравнений, аналогичной описанной выше, или применение регрессионного анализа позволяют получить уравнение вида:

$$\Delta_{\text{пл}} S^{\circ} = 6.635n + 8.07 \quad \text{или} \quad \Delta_{\text{пл}} S^{\circ} = 6.64n + 8.07.$$

С учётом полученных соотношений температуры плавления чётных n -алканов будут задаваться уравнением:

$$T_{\text{пл}} = \overline{\Delta_{\text{пл}} H^{\circ}} = 1000(2.67n - 9.92).$$

$$\Delta_{\text{пл}} S^{\circ} = 6.64n + 8.07$$

Подстановка $n = 40$ в полученное уравнение даёт $T = 354 \text{ К} = 81^{\circ}\text{С}$.

Подстановка в уравнение $T = 373 \text{ К}$ даёт n около 67, так что первый чётный алкан, удовлетворяющий условию, будет иметь формулу $\text{C}_{68}\text{H}_{138}$.

2. Подстановка значений в уравнение Бродхерста даёт систем из трёх уравнений:

$$246.5 = T^{\circ} \left[\frac{n + a}{n + b} \right], \quad 311.2 = T^{\circ} \left[\frac{n + a}{n + b} \right], \quad 340.1 = T^{\circ} \left[\frac{n + a}{n + b} \right].$$

Упрощение данной системы возможно попарным делением уравнений друг на друга для сокращения T° и последующего выражения a через b . Получаемые в ходе решения значения равны: $T^{\circ} = 415.7$, $a = -1.425$, $b = 5.145$. Таким образом:

$$T_{\text{пл}} / \text{К} = 415.7 \left[\frac{n - 1.425}{n + 5.145} \right].$$

а) Для определения формулы первого твёрдого при n . у. нечётного алкана подставим в уравнение $T = 273$ и решим уравнение относительно n . Решение даёт n около 14, так что искомый алкан имеет формулу $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$.

б) Подстановка $n = 41$ даёт $T = 356 \text{ К} = 83^{\circ}\text{С}$.

3. Для ответа на вопрос сопоставим термодинамическое соотношение, полученное в п. 1, с уравнением Бродхерста. Близкая по виду форма уравнений говорит о том, что одно из них может быть получено из другого посредством некоторых преобразований. Запишем зависимости энтальпии и энтропии плавления нечётных алканов как функции n и выразим через них температуру плавления:

$$T_{\text{пл}} = \overline{\Delta_{\text{пл}} H^{\circ}} = 1000(c \Delta n + p) = T^{\circ} \left[\frac{e \Delta n + h}{n + b} \right].$$

Если числитель полученного выражения домножить и разделить на c , а знаменатель – на e , получим:

$$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H^\circ}{c \cdot 1000(n + p/c)} = T^\circ + \frac{a}{n+b}$$

Сравнивая результат с уравнением Бродхерста, имеем: $T^\circ = \frac{c \cdot 1000}{n+b}$, $a = p/c$, $e b = h/e$. Поскольку $c = 2.5$ (увеличение энтальпии плавления на 2.5 кДж моль⁻¹ на каждую CH₂-группу), то $p = -3.56$, $e = 6.01$, $h = 30.9$.

Тогда для нечётных алканов зависимости энтальпии и энтропии от длины цепи будут иметь вид:

$$\Delta_{\text{пл}} H^\circ = 2.5n - 3.56, \Delta_{\text{пл}} S^\circ = 6.01n + 30.9.$$

Для $n = 25$ $\Delta_{\text{пл}} H^\circ = 58.9$ кДж моль⁻¹, а $\Delta_{\text{пл}} S^\circ = 181.2$ Дж моль⁻¹ К⁻¹. **4.**

При подстановке бесконечно больших значений n в уравнение

$$T_{\text{пл}} = \frac{\Delta_{\text{пл}} H^\circ}{\Delta_{\text{пл}} S^\circ} = \frac{1000(2.67n - 9.92)}{6.64n + 8.07}$$

температура плавления стремится к величине $2670/6.64 = 402$ К.

В случае уравнения Бродхерста пределом является величина $T^\circ = 415.7$ К.

Для справки: экспериментально определённая температура плавления полиэтилена находится в диапазоне 385–415 К и зависит от способа получения.

5. Для случая $\beta \neq 90^\circ$ соотношение между молярной массой, плотностью и объёмом ячейки алкана задаётся уравнением:

$$d = \frac{NM_A}{V_{\text{яч}}} = \frac{N_A}{a \cdot b \cdot c \cdot Z} \cdot \frac{M}{\sin \alpha}, \quad \text{или} \quad M = \frac{d \cdot a \cdot b \cdot c \cdot Z \cdot \sin \alpha}{N_A}$$

Отсюда, подставляя значения (и переводя Å в см), для модификации II получаем:

$$M = \frac{4.790 \cdot 8.300 \cdot 52.800 \cdot 10^{-24} \cdot 0.850 \cdot 6.022 \cdot 10^{23}}{4 \cdot \sin \alpha} = 268.6 \cdot \sin \alpha.$$

При отклонении β от 90° величина M уменьшается, поэтому 268.6 г моль⁻¹ – максимальное значение молярной массы X. Для алканов с нечётным числом атомов углерода молярные массы до 268.6 г моль⁻¹ имеют соединения до нонадекана C₁₉H₄₀ ($M = 268$ г моль⁻¹) включительно. Однако из зависимостей, полученных выше (уравнение Бродхерста), следует, что гептадекан C₁₇H₃₆ имеет температуру плавления около 292 К, а более короткие представители плавятся ещё ниже, в то

время как температура фазового перехода между I и II составляет 296 К. Тогда X – нонадекан $C_{19}H_{40}$, точная молярная масса которого равна $268.52 \text{ г моль}^{-1}$. С учётом возможных округлений значение β должно быть близко к 90° .

Параметры a , b и c двух модификаций близки между собой. Поскольку молярный объём в ходе фазового перехода между конденсированными фазами не может меняться в 1.5–2 раза, единственное разумное значение Z для модификации I – тоже 4. Тогда плотность модификации I равна:

$$d = \frac{NM}{V_{\text{м}}} = \frac{N}{V_{\text{м}}} \frac{Ma}{Zb} \frac{c}{c} = 6.022 \cdot 10^{23} \frac{4.992268}{7.6467} \frac{4}{53.540} \cdot 10^{-24} = 0.894 \text{ г см}^{-3}$$

6. Энтальпия и нормальная температура фазового перехода известны из условия. Молярные объёмы двух фаз могут быть рассчитаны с использованием плотностей модификаций I и II как $V_m = M/d$ и равны $300.4 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ и $316.0 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$ соответственно. Тогда $\Delta V_m = 15.6 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$.

Подставляя величины в уравнение Клапейрона, получаем:

$$P - P^\circ = (T - T^\circ) \frac{\Delta H^\circ}{T^\circ \Delta V_m} = 1 \cdot 296 \cdot 1375015.6 \cdot 10^{-6} = 3.0 \cdot 10^6 \text{ Па.}$$

$$T^\circ \Delta V_m$$

С учётом того, что $P^\circ = 10^5 \text{ Па}$, искомое давление $P = 2.9 \cdot 10^6 \text{ Па}$.

Система оценивания:

1	Уравнения для $\Delta_{\text{пл.}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{пл.}}S^\circ$ – по 1 баллу Уравнение зависимости $T_{\text{пл.}}$ от n – 1 балл Температура плавления тетраконтана – 1 балл Формула $C_{68}H_{138}$ – 1 балл	5 баллов
2	Параметры уравнения Бродхерста – по 1 баллу Формула $C_{15}H_{32}$ – по 1 балл Температура плавления гентетраконтана – 1 балл	5 баллов
3	Расчёт $\Delta_{\text{пл.}}H^\circ$ и $\Delta_{\text{пл.}}S^\circ$ пентакозана – по 2 балла	4 балла
4	Температуры плавления полиэтилена на основании каждой из моделей – по 1.5 балла	3 балла
5	Формула X – 1 балл Заполнение трёх пропуска в таблице – по 1 баллу	4 балла
6	Расчёт величины ΔV_m – 1 балл Расчёт давления – 3 балла без указания размерности – 0 б	4 балла

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

1. $\Delta_r G_{dis1}^\circ = -RT \ln K_{a1} = -8.314 \cdot 298 \cdot \ln 10^{-1.27} = 7.25 \text{ кДж/моль}$; $\Delta_r G_{dis2}^\circ = -RT \ln K_{a2} = -8.314 \cdot 298 \cdot \ln 10^{-4.27} = 24.36 \text{ кДж/моль}$.

2. Запишем выражения для констант и выразим K_{a1} и K_{a2} .

$$K = \frac{[\text{HA}][\text{H}^{+}]}{[\text{H}_2\text{A}]} = K_{a1}$$

$$\frac{[\text{HA}]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{[\text{H}]}{K_{a1}}$$

$$K = \frac{[\text{AH}][\text{H}^{+}]}{[\text{H}_2\text{A}]} = K_{a2}$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{HA}][\text{H}^{+}]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{AH}][\text{H}^{+}]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{HA}][\text{H}^{+}]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{[\text{H}]}{K_{a1}}$$

$= 2K$

$$\frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}]} = \frac{[\text{H}_2\text{A}]}{[\text{H}_2\text{A}]}$$

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{H}^{+}]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{H}^{+}]}{K_{a1}}$$

$$K = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{H}^{+}]}{[\text{AH}]} = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{H}^{+}]}{K_{a2}}$$

$$K_{a2} = \frac{[\text{HA}][\text{H}^{+}]}{[\text{AH}]} = \frac{[\text{H}_2\text{A}][\text{H}^{+}]}{K_{a1} K_{a2}} = K_{a1}$$

Как видим, чисто статистические факторы вызывают отличие K_{a1} от K_{a2} в 4 раза.

3. Выразим разность энергий Гиббса. $K_{a1} RT \ln 4 = -3.43 \text{ кДж / моль}$

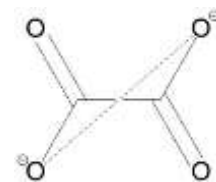
$$\Delta_r G_{diss1} - \Delta_r G_{diss2} = -RT \ln K_{a1} + RT \ln K_{a2} = -RT \ln \frac{K_{a1}}{K_{a2}} = -$$

Статистический фактор имеет **энтропийную** природу.

4. Расстояние r между зарядами в указанной конформации равно удвоенному расстоянию от середины связи С–С до атома кислорода. Последнее рассчитывается из теоремы косинусов:

$$\left(\frac{r}{2}\right)^2 = \left(\frac{l(\text{CC})}{2}\right)^2 + (l(\text{CO}))^2 - 2\left[\frac{l(\text{CC})}{2}\right]l(\text{CO})\cos 120^\circ$$

$$r = 2\sqrt{\left(\frac{1.53}{2}\right)^2 + 1.29^2 - 2\left[\frac{1.53}{2}\right]1.29[\cos 120^\circ]} = 3.60 \text{ \AA}$$



Энергия отталкивания на 1 моль ионов:

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} = \frac{6.022 \cdot 10^{23} \cdot (1.602 \cdot 10^{-19})^2}{4 \cdot 3.1416 \cdot 8.854 \cdot 10^{-12} \cdot 3.6 \cdot 10^{-10}} =$$

386 кДж/моль

0

Это вклад, связанный с энергетикой – он имеет **энтальпийную** природу.

5. Во-первых, реальные заряды на атомах кислорода не равны -1 из-за делокализации заряда между атомами. Во-вторых, энтальпия дианиона понижается из-за более сильного водородного связывания с молекулами воды. В качестве причины также принимается упоминание о том, что в действительности заряды взаимодействуют не через вакуум, а через среду (систему ядер и электронных облаков других атомов), где отталкивание меньше, чем в вакууме.
6. У n -основной кислоты H_nA существует n эквивалентных анионов $\text{HA}^{(n-1)-}$, концентрацию каждого из которых можно выразить из индивидуальной константы кислотности каждой группы K по последней ступени диссоциации.

$$K = \frac{[\text{A}^{(n-1)-}][\text{H}^{n-+}]}{[\text{H}_{n-1}\text{A}^{(n-2)-}]}$$

$$[\text{A}^{(n-1)-}] = \frac{K[\text{H}_{n-1}\text{A}^{(n-2)-}]}{[\text{H}^{n-+}]}$$

С учетом того, что существует n таких анионов $\text{HA}^{(n-1)-}$, и их концентрации выражаются одинаково: $[\text{A}^{(n-1)-}] = \frac{K[\text{H}_{n-1}\text{A}^{(n-2)-}]}{[\text{H}^{n-+}]}$ n раз.

С учетом того, что $K_{a1} = K_n$, первая и последняя константы кислотности отличаются в n^2 раз. Значит, их отличие в 2 порядка достигается для $n = 10$, т. е. для **десятиосновной кислоты**.

7. Из условия п.6 видно, что концентрация каждой формы $\text{H}_{n-i}\text{A}^{i-}$ в измеряемой константе K_{ai} по сравнению с индивидуальной константой K домножается на число вариантов данного аниона. Рассмотрим произвольный анион $\text{H}_{n-i}\text{A}^{i-}$.

Существует $n \cdot (n - 1) \cdot \dots \cdot (n - i + 1)$ способов последовательно выбрать протоны, которые образовались на 1, 2, ..., i стадии диссоциации. При этом порядок диссоциации каждого аниона не важен, поэтому реальное число вариантов реализовать анион $H_{n-i}A^{i-}$ в $i!$ меньше (число перестановок i протонов в последовательности). Значит, итоговое число эквивалентных вариантов аниона $H_{n-i}A^{i-}$ равно: $n!$

. $i n!(-i)!$ Тогда:

$$K^{ai} = \frac{c_{H_{n-i}A^{i-}}}{c_{H_{n-i+1}A^{i-1}} c_{H^+}} = \frac{n!}{(n-i)! i!} \frac{[H_{n-i}A^{i-}]}{[H_{n-i+1}A^{i-1}] [H^+]} = \frac{n!}{(n-i)! i!} K$$

$$\frac{[H_{n-i+1}A^{i-1}]}{(i-1)!(n-i+1)!}$$

$$K_{a,i+1} = \frac{n-i}{K_{i+1}}$$

$$K_{a,i+2} =$$

$n-i-1$ Составим систему уравнений:

$$\frac{1.31 \cdot 10^{-4}}{(n-i+1)(i+1)}$$

$$\frac{1.117 \cdot 10^{-4}}{(i+1)(n-i)(n-i+1)} =$$

$$\frac{9.457 \cdot 10^{-4}}{(i+1)(n-i)(n-i+1)}$$

Решением системы уравнений получаем $i = 15.8$, $n = 25.5$. В качестве правильных принимаются значения $i = 15$ или $i = 16$, $n = 25$ или $n = 26$. **Система оценивания:**

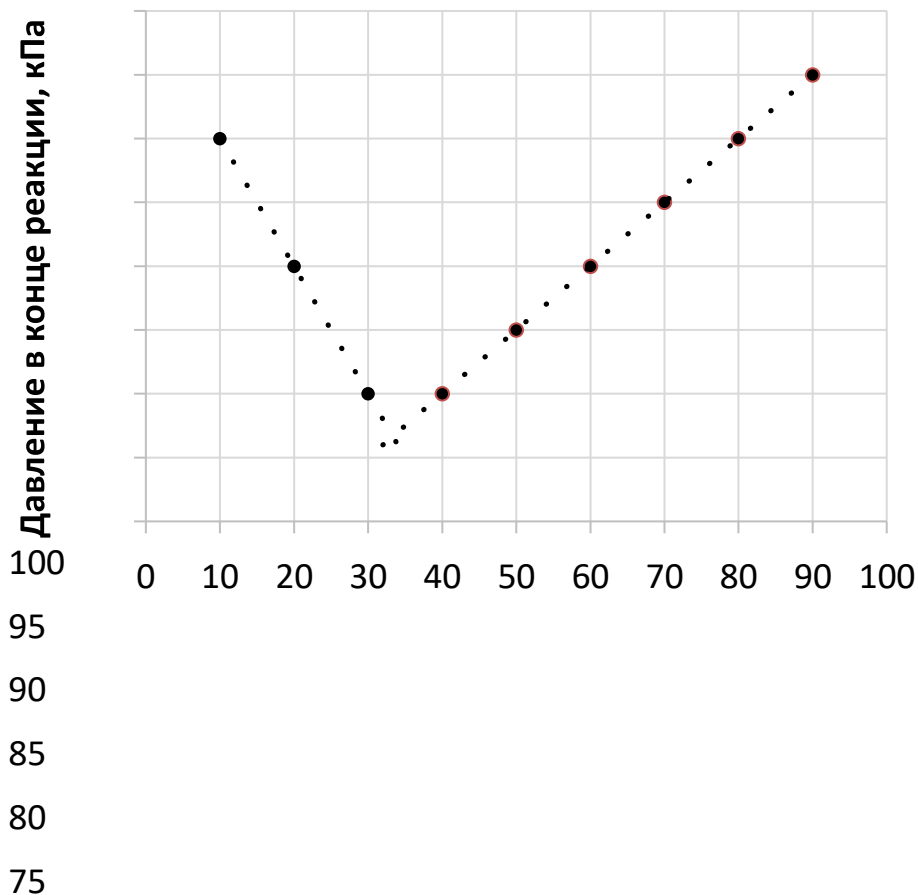
Для всех пунктов: ошибка в единицах измерения – минус 50 % от возможных баллов; ошибка в знаке энергетической величины – ещё минус 50 %.

1	2 значения энергии Гиббса – по 1 баллу	2 балла
2	Выражения через K – по 2 балла <i>Выражения без выкладок не оцениваются</i>	4 балла
3	Вклад в энергию Гиббса – 2 балла Энтропийный фактор – 1 балл <i>Ответ без расчетов – 0 баллов</i>	3 балла
4	Расстояние между зарядами – 2 балла Расчет мольной энергии отталкивания – 2 балла Энтальпийный фактор – 1 балл	5 баллов

5	2 причины – по 1 баллу.	2 балла
6	Получено выражение $K_{an} = K/n$ – 3 балла Десятиосновная кислота – 1 балл <i>Без обоснования – 0 баллов</i>	4 балла
7	Выражение для числа вариантов аниона – 1 балл Выражение для K_{ai} – 1 балл Система уравнений на i и n – 1 балл Решение системы – 2 балла <i>Без выкладок – 0 баллов</i>	5 баллов
		Итого 25 баллов

Решение задачи 3 (автор: Болматенков Д.Н.)

1. Давление через 24 ч после начала реакции, вероятно, соответствует полному завершению процесса. Убыль давления будет пропорциональна количеству вещества, вступившему в реакцию. При этом в таблице явно видны две области: область, соответствующая недостатку **A** (первые три колонки) и область, соответствующая недостатку **B** (оставшиеся колонки). Стехиометрию реакции наиболее удобно определить графически:



Содержание А, %

На зависимости убыли общего давления от содержания **A** в смеси имеется минимум, отвечающий содержанию **A** 33.33 % или соотношению **A** : **B**, равному 1 : 2.

Таким образом, левая часть уравнения выглядит как **A** + 2**B** = ...

Для стехиометрического состава давление продуктов, как следует из графика, составляет 2/3 от начального давления, то есть из трёх моль реагентов образуется два моль продуктов. Тогда возможные варианты реакции: **A** + 2**B** = 2**C** или **A** + 2**B** = **D** + **E**.

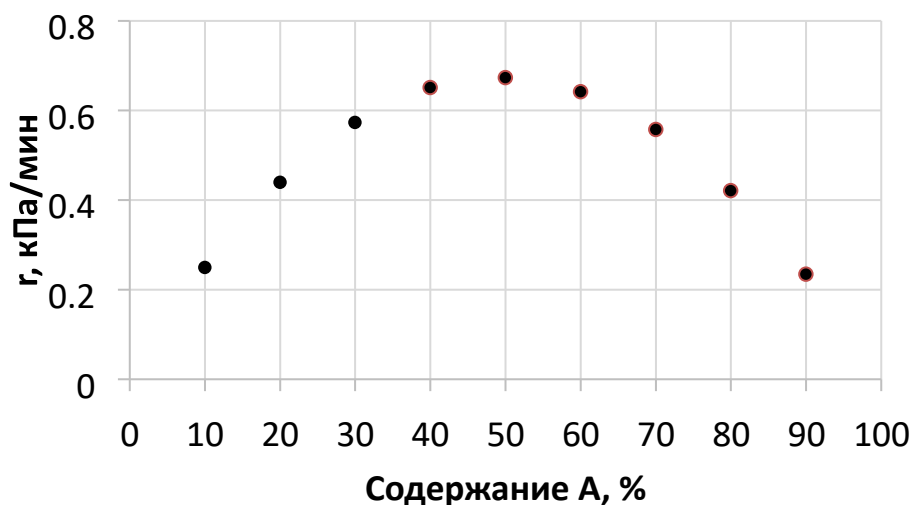
К этому же ответу можно прийти и более простыми рассуждениями, проанализировав убыль давления в случае нестехиометрических смесей.

2. Запишем уравнение скорости реакции как $r_{kp} p = k p_A^n (100 - p_A)^m$.

С другой стороны, скорость реакции будет пропорциональна убыли давления любого из реагентов на начальном этапе реакции, что, в свою очередь, пропорционально убыли общего давления:

$$r = \frac{dP_{\text{общ}}}{dt} = \frac{\Delta P_{\text{общ}}}{\Delta t} \approx \frac{\Delta P_{\text{общ}}}{5 \text{ мин}}$$

Далее можно рассуждать двумя путями. Во-первых, максимальное значение скорости будет определяться значениями n и m . При анализе табличных данных или графика зависимости скорости от состава видно, что максимальное значение достигается при соотношении **A** : **B**, равном 1 : 1:



Отсюда можно сделать вывод, что $n = m$.

Теперь запишем закон действующих масс для трёх произвольных точек из таблицы (для повышения качества расчёта желательно брать удалённые друг от друга точки с достаточной конверсией):

1 : 4

$$\frac{1}{5 \text{ мин}} - (97.80 - 100) = 0.440 = k' 20^n \cdot 80^m$$

2 : 3

$$\frac{1}{5 \text{ мин}} - (96.74 - 100) = 0.652 = k' 40^n \cdot 60^m$$

3 : 2

$$\frac{1}{5 \text{ мин}} - (96.79 - 100) = 0.642 = k' 60^n \cdot 40^m$$

Попарным делением этих выражений друг на друга можно избавиться от коэффициента пропорциональности, а логарифмированием — перевести неизвестные n и m в линейную часть:

$$\ln\left(\frac{0.440}{0.652}\right) = n \ln\left(\frac{20}{40}\right) + m \ln\left(\frac{80}{60}\right) = -0.393 = -0.693n + 0.288m$$

$$\ln\left(\frac{0.652}{0.642}\right) = n \ln\left(\frac{40}{60}\right) + m \ln\left(\frac{60}{40}\right) = -0.015 = -0.405n + 0.405m$$

Решение данной системы даёт n и m , примерно равные 1. Если на этом этапе решения воспользоваться ранее установленным равенством $n = m$, то ответ находится ещё быстрее.

Таким образом, реакции имеет первый порядок по каждому из реагентов, а для достижения максимальной скорости реагенты должны быть смешаны в эквимольном (1 : 1) отношении.

3. При 50 °С для достижения той же степени превращения на начальном этапе реакции требуется вдвое меньше времени, откуда следует, что константа скорости реакции увеличилась вдвое. Для нахождения энергии активации воспользуемся преобразованной формой уравнения Аррениуса: $R T T_1^2 \ln \frac{k_2}{k_1} = E$

$$= \frac{8.314}{313} \cdot \frac{323^2}{323^2} \ln(2) = 58260 \text{ Дж/моль} = 58.3 \text{ кДж/моль}$$

$E =$

$$R T_2 T_1^2 \ln \frac{k_2}{k_1} = E$$

4. Составим таблицы материального баланса для реакций при высоких температурах и рассчитаем соответствующие константы равновесия. Поскольку ранее были предложены две возможные реакции: $A + 2B = 2C$ или $A + 2B = D + E$, назовём их **реакция 1** и **реакция 2**, соответственно, и проведём расчёт для каждой из них. Так как константа равновесия выражается через парциальные давления реагентов и продуктов в барах, будем вести расчёт сразу с этой единицей измерения. **Реакция 1:**

$T = 120\text{ }^{\circ}\text{C} = 393\text{ K}$			
	$P(A), \text{ бар}$	$P(B), \text{ бар}$	$P(C), \text{ бар}$
До	0.3	0.7	0
После	$0.3-x$	$0.7-2x$	$2x$
$(0.3-x) + (0.7-2x) + 2x = 0.8; \quad x = 0.2$			

$$K(393K) = \frac{P_C^2}{P_A P_B^2} = \frac{0.4^2}{0.1 \cdot 0.3} = 5.33$$

$T = 140\text{ }^{\circ}\text{C} = 413\text{ K}$			
	$P(A), \text{ бар}$	$P(B), \text{ бар}$	$P(C), \text{ бар}$
До	0.3	0.7	0
После	$0.3-x$	$0.7-2x$	$2x$
$(0.3-x) + (0.7-2x) + 2x = 0.85; \quad x = 0.15$			

$$K(413K) = \frac{P_C^2}{P_A P_B^2} = \frac{0.3^2}{0.15 \cdot 0.4} = 3.75$$

Энтальпия реакции может быть найдена из температурной зависимости K:

$$\ln K = \frac{R}{T} \left(\frac{H}{RT} - 8.314 \right)$$

$$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

$$\ln \frac{3.75}{5.33} = \frac{H}{8.314} \left(\frac{1}{393} - \frac{1}{413} \right)$$

$$H = -105.0 \text{ кДж/моль}$$

Реакция 2:

$T = 120\text{ }^{\circ}\text{C} = 393\text{ K}$				
	$P(A), \text{ бар}$	$P(B), \text{ бар}$	$P(D), \text{ бар}$	$P(E), \text{ бар}$
До	0.3	0.7	0	0
После	$0.3-x$	$0.7-2x$	x	x
$(0.3-x) + (0.7-2x) + x + x = 0.8; \quad x = 0.2$				

$$K(393K) = \frac{P_D P_E}{P_A P_B^2} = \frac{0.2 \cdot 0.2}{0.1 \cdot 0.3^2} = 4.44$$

$$K(393K) = \frac{P_D P_E}{P_A P_B^2} = \frac{0.2 \cdot 0.2}{0.1 \cdot 0.3^2} = 4.44$$

$T = 140\text{ }^{\circ}\text{C} = 413\text{ K}$				
--	--	--	--	--

	$P(A)$, бар	$P(B)$, бар	$P(D)$, бар	$P(E)$, бар
До	0.3	0.7	0	0
После	$0.3-x$	$0.7-2x$	x	x
$(0.3-x) + (0.7-2x) + 2x = 0.85; \quad x = 0.15$				

$$P_D \frac{P_E}{P_A^2} = \frac{0.15 \cdot 0.15}{0.94} =$$

$$K(413K) = P_{AB2} = \frac{0.15 \cdot 0.4}{0.2} =$$

Интересно, что конечное значение энтальпии реакции будет таким же, как и ранее:

$$(T - T_{TRT})^{-1} \ln \frac{K^1}{K^2} = \frac{8.314}{393} \frac{413 - 393}{413} \ln \frac{0.944 \cdot 44}{0.94} = -105.0$$

кДж/моль

$$\Delta_r H =$$

$$1 \quad 2 \quad 1 \quad 2$$

5. Для ответа на последний вопрос составим таблицы материального баланса и проведём расчёт констант равновесия для каждого случая: **Реакция 1:**

$T = ?$			
	$P(A)$, бар	$P(B)$, бар	$P(C)$, бар
До	0.3	0.7	0
После	$0.3-x$	$0.7-2x$	$2x$
$(0.3-x) + (0.7-2x) + 2x = 0.9; \quad x = 0.1$			

$$K(T = ?) = \frac{P_C}{P_A P_B^2} = \frac{0.2}{0.2 \cdot 0.50 \cdot 0.2} = 0.8$$

Реакция 2:

$T = ?$				
	$P(A)$, бар	$P(B)$, бар	$P(D)$, бар	$P(E)$, бар
До	0.3	0.7	0	0
После	$0.3-x$	$0.7-2x$	x	x
$(0.3-x) + (0.7-2x) + 2x = 0.9; \quad x = 0.1$				

$$P_D \frac{P_E}{P_A^2} = \frac{0.1 \cdot 0.1}{0.2} =$$

$$K(T = ?) = P_{AB2} = \frac{0.2 \cdot 0.5}{0.2} =$$

Теперь воспользуемся ранее найденным значением энтальпии для нахождения неизвестной температуры в каждом случае. **Реакция 1:**

$$(T - T_{TRT})^{-1} \ln \frac{K^1}{K^2} = \frac{8.314}{T} \frac{413 - T}{413} \ln \frac{3.750 \cdot 8}{0.94} =$$

$$-105000 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta_r H =$$

$$2 \quad 1 \quad K_1$$

Решением данного уравнения является $T = 435 \text{ K} = 162 \text{ }^\circ\text{C}$ **Реакция**

2:

$$\frac{T}{T_2} \ln \frac{K_1}{K_2} = \frac{8.314}{T_2} - \frac{413}{T_2} \ln 3.750.8$$

$$= -105000 \text{ Дж/моль}$$

$$\Delta_r H^\circ =$$

При рассмотрении этой реакции ответ не изменился: $T = 435 \text{ K} = 162 \text{ }^\circ\text{C}$.

Система оценивания:

1	Указание на стехиометрию взаимодействия с обоснованием – 3 балла Любое возможное уравнение реакции с обоснованием – 2 балла (без обоснования – 0 баллов)	5 баллов
2	Порядок реакции по каждому реагенту, подтверждённый расчётом или рассуждением – по 3 балла. <i>При отсутствии верных порядков, но наличии обоснованной идеи о их равенстве – 3 балла</i> Соотношение реагентов для достижения максимальной скорости – 2 балла	8 баллов
3	Соотношение констант скорости при двух температурах – 1 балл Энергия активации – 2 балла	3 балла
4	Константы равновесия при двух температурах для любой из выбранных реакций по 2 балла Энтальпия реакции – 2 балла	6 баллов
5	Верное значение температуры с расчётом	3 балла
	Итого: 25 баллов	

Термодинамические расчеты при неверном химическом уравнении в п.4 и 5 не оцениваются