

Решения заданий 2 теоретического тура

Решение задачи 1 (автор: Птицын А.Д.)

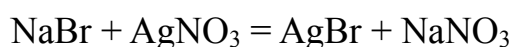
Из условия следует, что X_1 , X_2 и X_3 это бинарные соединения. Тогда

	$\omega(X),\%$	$\omega(Y),\%$	$\omega(X)/\omega(Y)$	$\omega(Y)/\omega(X)$	$\omega(X)/\omega(Y)/0.3$	$\omega(Y)/\omega(X)/1.67$
X_1	28.57	71.43	0.400	2.500	1.33 1/3	1.5 3
X_2	23.09	76.91	0.300	3.331	1 1/4	2 4
X_3	37.45	62.55	0.599	1.670	2 1/2	1 2

Получили следующий состав $X_1 - XY_3$, $X_2 - XY_4$ и $X_3 - XY_2$ и на 1X(1.00г) приходится 1Y(0.83г). Веществом Y может быть бром, т.к. при реакции X_3 с раствором нитрата серебра выпал желтоватый осадок.

$$v(Y) = 0.83 / 80 = 0.0104 \text{ моль}$$

$M(X) = 1 / v(Y) = 1 / 0.0104 = 96.4 \text{ г/моль}$, что близко к молярной массе молибдена.



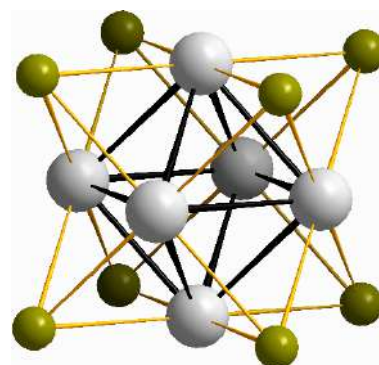
$$v(NaBr) = v(AgBr) = 1.31 / 187 = 0.007 \text{ моль}$$

$$v(MoBr_2) = 2.67 / 256 = 0.0104 \text{ моль}$$

$$v(Br) = v(MoBr_2) \cdot 2 = 0.0208 \text{ моль}$$

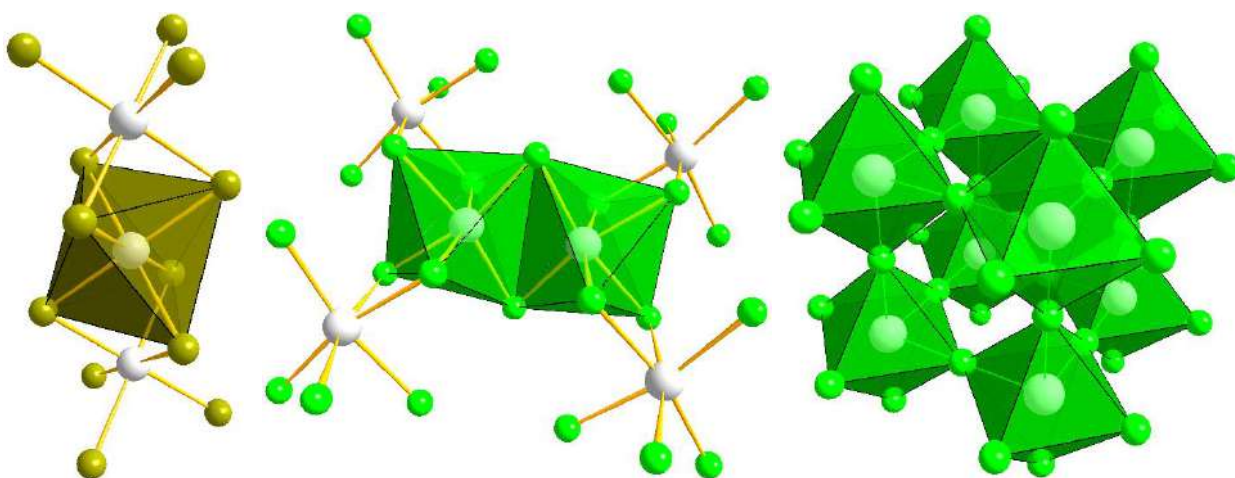
$v(Br) : v(NaBr) = 0.0208 : 0.007 = 3 : 1$, то есть только одну треть атомов брома осадили в виде бромида серебра и, соответственно простейшая формула X_3 в котором треть атомов брома «внешнесферные» - $[Mo_3Br_4]Br_2$.

Из условия известно, что атомы молибдена находятся в вершинах правильного полиэдра. 3 атома молибдена расположенные в вершинах правильного треугольника не образуют полиэдр (объемная фигура), кроме того, добавить к ним 4 атома брома так, чтобы каждый атом брома был связан с 3 атомами молибдена, оказывается проблематично. Если удвоить формулу ($[Mo_6Br_8]Br_4$), то атомы молибдена лежат в вершинах октаэдра, а атомы брома располагаются



над всеми 8-ю его гранями.

По условию задачи X_1 ($MoBr_3$) нерастворим в воде и имеет полимерное строение, при этом Mo имеет октаэдрическое окружение, а это значит, что все 6 атомов брома являются мостиковыми, т.е. образуют связи с 2-мя атомами Mo. Это может быть реализовано, если 1) каждый октаэдр $\{MoBr_6\}$ связан с двумя другими общими гранями; 2) каждый октаэдр $\{MoBr_6\}$ связан с тремя другими общим ребром; 3) каждый октаэдр $\{MoBr_6\}$ связан с шестью другими общими вершинами. В первом случае образуются полимерные цепи, во втором – слои, в третьем – 3х-мерный каркас:



Все три варианта реализуются в галогенидах молибдена: $MoBr_3$, $MoCl_3$ и MoF_3 , соответственно. Согласно условию $MoBr_3$ имеет полимерное строение и выбор очевиден.

Найдем молярную массу X_4 , предположив, что в нем также 6 атомов молибдена, как и в X_3 :

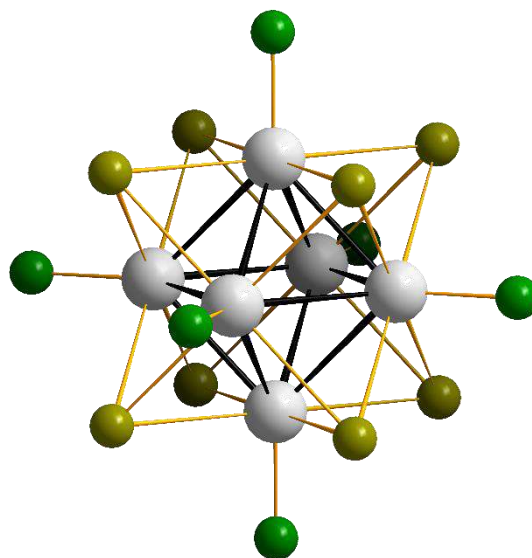
$$\nu(X_4) = 3.02 \cdot 96 \cdot 6 = 1740 \text{ г/моль}$$

$$1740 - 96 \cdot 6 = 1164;$$

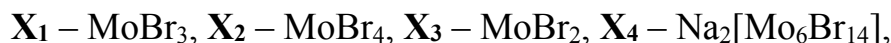
$1164 - 80 \cdot 14 = 44 \text{ г/моль}$ – что при округлении соответствует 2 атомам натрия.

Тогда $X_4 - Na_2[Mo_6Br_{14}]$. Это ионное

соединение, состоящее из кластерного аниона, который построен, как и $\{Mo_6Br_8\}$, но еще с 6 атомами брома (зеленые шары), расположенными над



центрами граней куба (см. рисунок).



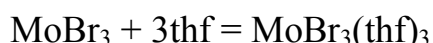
- 1) $2\text{Mo} + 3\text{Br}_2 \xrightarrow{450^\circ\text{C}} 2\text{MoBr}_3$
- 2) $\text{Mo} + 2\text{Br}_2 \xrightarrow{600^\circ\text{C}} \text{MoBr}_4$
- 3) $\text{Mo} + \text{Br}_2 \xrightarrow{720^\circ\text{C}} \text{MoBr}_2 ([\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4)$
- 4) $[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4 + \text{NaOH} = [\text{Mo}_6\text{Br}_8](\text{OH})_4 + 4\text{NaBr}$
- 5) $\text{NaBr} + \text{AgNO}_3 = \text{AgBr}\downarrow + \text{NaNO}_3$
- 6) $6\text{Mo} + 6\text{Br}_2 + 2\text{NaBr} \xrightarrow{720^\circ\text{C}} \text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$

	\mathbf{X}_1	\mathbf{X}_2	\mathbf{X}_3	\mathbf{X}_4
Вещество	MoBr_3	MoBr_4	$[\text{Mo}_6\text{Br}_8]\text{Br}_4$	$\text{Na}_2[\text{Mo}_6\text{Br}_{14}]$

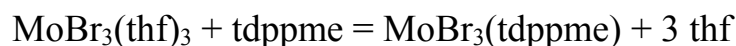
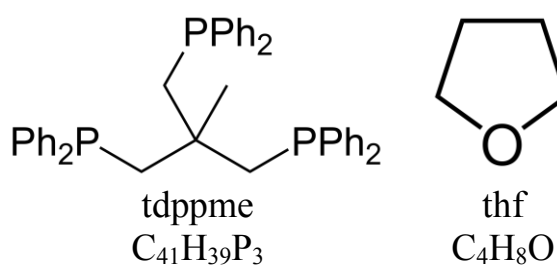
Из условия задачи следует, что реакция \mathbf{X}_1 при кипячении в тетрагидрофуране обратима. Можно предположить, что она заключается в разрушении полимера и координации тетрагидрофурана. Расчет молярной массы показывает, что

$$M(\mathbf{X}_5) = \frac{3 \cdot M(\text{Br})}{\omega(\text{Br})} = \frac{3 \cdot 79.904}{0.4343} = 551.95 \text{ г/моль}$$

а остаток $551.95 - 79.904 \cdot 3 - 95.94 = 216.3 \text{ г/моль}$ соответствует 3 молекулам тетрагидрофурана $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Таким образом, вещество \mathbf{X}_5 имеет формулу $\text{MoBr}_3(\text{thf})_3$:



Реакция этого вещества с tdppme приводит к замещению трех молекул тетрагидрофурана на тридентатный (триподальный) фосфин:

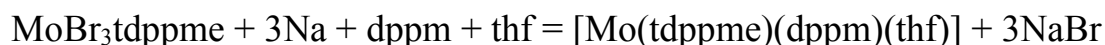
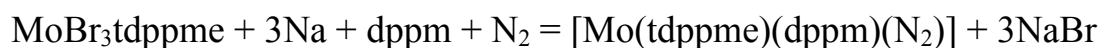


Состав вещества \mathbf{X}_6 легко подтвердить расчетом:

$$\omega(\text{Br}) = \frac{3 \cdot M(\text{Br})}{M(\mathbf{X}_6)} = \frac{3 \cdot 79.904}{3 \cdot 79.904 + 95.94 + 624.67} = 0.2496$$

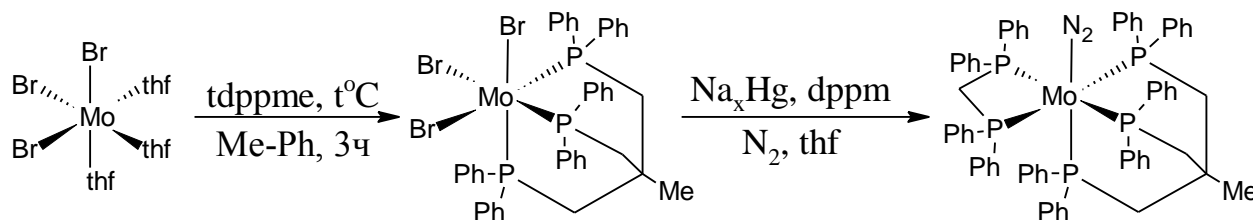
Восстановление \mathbf{X}_6 амальгамой натрия в азоте и в аргоне приводит к

разным продуктам. Натрий восстанавливает молибден, а образующиеся катионы натрия связывают бром в бромид натрия. Образуются три свободные позиции в координационной сфере молибдена, две из которых занимает бидентатный бис(дифенилфосфино)метан, а третью может занять молекула азота (если реакция проходит в атмосфере азота) X_7 или растворитель (тетрагидрофуран), если процесс происходит в аргоне:



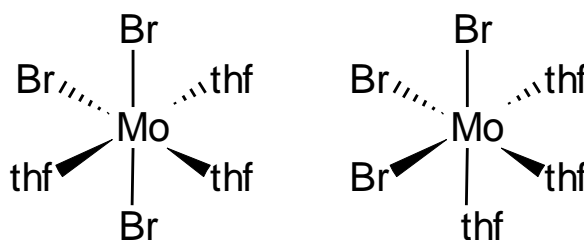
Состав X_7 подтверждается расчетом:

$$\omega(\text{Mo}) = \frac{M(\text{Mo})}{M(\text{X}_7)} = \frac{95.94}{95.94 + 624.67 + 384.40 + 28.01} = 0.0847 = 8.47\%$$



X_5	X_6	X_7

Вещество X_5 существует в виде 2-х изомеров: -гран (граневый изомер, одинаковые донорные атомы находятся на одной грани октаэдра) и -ос (осевой изомер, когда пара одинаковых лигандов лежит друг напротив друга):



Система оценивания:

1.	Состав веществ $X_1 - X_4$ по 2 балла	8 баллов
2.	Уравнения реакций 1 – 6 по 1 баллу	6 баллов
3.	Строение X_1 , X_3 и X_4 по 2 балла	6 баллов
4.	Состав X_5 , X_6 и X_7 по по 1 баллу	3 балла
5.	Изомеры X_5	1 балл
6.	Комплекс $[Mo(tdppe)(dppm)(thf)]$	1 балл
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи 2 (автор: Матвеев М.В.)

XY^3 растворяется в жидком аммиаке, а из полученного раствора действием фтороформа выделяется осадок $XYZN$, который содержит азот, вероятно присутствующий в виде молекул аммиака – ситуация аналогична выпадению кристаллогидратов из водных растворов. Значит один из элементов $X-Z$ является водородом, причем элементы X и Y могли попасть в продукт из XY^3 , а для Z явных источников нет, значит элемент Z – **водород**. Наличие у Z радиоактивного изотопа, используемого в качестве радиоактивной метки, также подтверждает сделанное предположение.

В условии сказано, что соединения YZ^1 и YZ^2 – жидкие при комнатной температуре и атмосферном давлении. Элементов, образующих несколько гидридов не так уж много (B, C, Si, N, P, As, O, S, некоторые металлы), но большинство из них являются газообразными или твердыми веществами в приведенных условиях. Жидкие гидриды есть у углерода и кислорода, но только в случае последнего мы однозначно можем их записать – H_2O и H_2O_2 . Поэтому элемент Y – **кислород**.

Элемент X определить сложнее, по условию можно сказать, что это металл (все вещества - твердые), образующий гидрид и несколько соединений с кислородом. Использование относительно небольшого криптанда может говорить о небольшом размере связываемого им иона, такого как Be^{2+} , Li^+ , Mg^{2+} и другие, а маленький размер коррелирует с низкой молекулярной массой. Рассмотрим сначала более простой случай, когда потеря массы связана с отщеплением воды, а разложение XYZ^2 можно представить уравнением:



$$0.604 = \frac{18x}{(aM_X+16n)+18x} \text{ и } aM_X+16n=11.8x, \text{ где } M_X \text{ – молярная масса } X.$$

Представим возможные решения в виде таблицы:

x	1	2	3	4	5	6
$M(X_aO_n)$	11.8	23.6	35.4	47.2	59	70.8
варианты	-	-	-	-	AlO ₂	≈MnO

AlO₂ – соединение алюминия, в котором кислород проявляет среднюю степень окисления $-3/2$, а значит это вещество не подходит, так как в XY^2 средняя степень элемента – целая. Если бы X был марганцем, то на одной из стадий получения XY^2 он бы реагировал с перекисью водорода, которая окислила бы его до степени окисления $+3$ или $+4$, а значит такой гидрат не мог выпасть в осадок. Так как реакция проходит в среде этилового спирта, то не стоит ожидать большого количества кристаллизационной воды в XYZ^2 , поэтому более высокие x можно не проверять.

Значит состав продуктов более сложный, тогда представим состав XYZ^2 как $X_aO_{n+x}H_c$, а состав XY^2 как X_aO_n , при этом потеря массы - O_xH_c или $0.604 = \frac{16x+c}{(aX+16n)+(16x+c)}$, тогда $aX+16n=0.656(16x+c)$. Посмотрим, чему равна сумма $aX+16n$ в зависимости от x и c для низких значений, поскольку реакция проводится в спирте и продукт вряд ли содержит много кристаллизационной воды:

$x \backslash c$	1	2	3	4	5	6	XY^2
1	11.52	11.81	12.46	13.12	13.78	14.43	-
2	21.65	22.30	22.96	23.62	24.27	24.93	LiO
3	32.14	32.80	33.46	34.11	34.77	35.42	Be ₂ O
4	42.64	43.30	43.95	44.61	45.26	45.92	≈AlO

В соединении AlO₅H₂ и в разложение Be(OH)₂ до Be₂O сложно поверить, в то время как LiO₃H₃ можно переписать как **LiOOH·H₂O** (вещество XYZ^2) – виден фрагмент пероксида водорода. **Li** имеет маленький размер катиона, а значит подходит под описание X . XY^2 – **Li₂O₂** или пероксид лития.

По реакции лития с водородом образуется гидрид **LiH** (вещество XZ), а с

кислородом – оксид Li_2O . Если бы в реакции X с A последний находился в аллотропной модификации озона, о чем предупреждено в начале задачи, то в качестве других продуктов можно было бы рассматривать LiO_3 и LiO_2 , но в них средняя степень окисления кислорода имеет нецелые значения, значит XY^1 – все-таки Li_2O . LiOOH разлагается водой, почему - будет объяснено в пункте 3, поэтому YZ^2 – это H_2O_2 , а YZ^1 – H_2O . Литий, растворяясь в воде, дает гидроксид LiOH (вещество XYZ^1).

Вернемся к соединению XYZN и для начала рассчитаем среднюю молярную массу газа: $M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{0.872 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} * 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{К*моль}} * 273\text{К}}{101325\text{Па}} = 0.0195 \text{ кг/моль} = 19.5 \text{ г/моль}$, что близко к молекулярной массе аммиака – это подтверждает наше предположение о составе XYZN . Но так как молярная масса отличается на 2.5г/моль, а значение плотности приведено достаточно точно, то можно предположить, что в ходе разложения выделяется смесь газов, один из которых аммиак. Так как средняя молярная масса газа выше, чем у аммиака, то в составе есть газ с молярной массой больше 19.5. Под это описание подходят O_2 , N_2 , NO (NO_2 в данных условиях газом не является). Считая, что газ состоит только из двух компонентов, найдем мольное отношение в зависимости от второго газа – это понадобится в дальнейшем. x – содержание аммиака в долях от единицы, M – молярная масса второго компонента.

$$19.5 = 17x + M(1-x); \quad x = \frac{M-19.5}{M-17}; \quad \frac{x}{1-x} = \frac{M-19.5}{2.5}.$$

	O_2	N_2	NO
$\frac{v(\text{NH}_3)}{v(M)} = \frac{x}{1-x}$	5	3.4	4.2
Состав газа (1 моль)	$\text{N}_{0.833}\text{H}_{2.5}\text{O}_{0.333}$	$\text{N}_{1.23}\text{H}_{2.32}$	$\text{NH}_{2.42}\text{O}_{0.192}$

Твердый остаток состоит из LiOH и двух соединений, состоящих из лития, азота и кислорода, которые с большой вероятностью являются нитритом и нитратом лития. Видимо азот, присутствовавший в аммиаке, частично окислился при нагревании. Нельзя точно сказать, является XYN^1 нитритом или нитратом, поэтому дальнейший расчет мы проведем для обоих вариантов. Пусть в остатке содержится 1 моль веществ:

	XYN¹ - LiNO₂	XYN¹ - LiNO₃
Состав осадка	Li ₁ N _{0.25} O _{1.45} H _{0.75}	Li ₁ N _{0.25} O _{1.27} H _{0.75}
M(осадок), г/моль	34.39	31.51
M(XYZN), v газов	121.5, 4.47 моль	111.3, 4.09 моль
O ₂	LiN_{3.97}H_{11.93}O_{2.94}	LiN _{3.66} H _{10.98} O _{2.06}
N ₂	LiN _{5.75} H _{11.12} O _{1.45}	LiN _{5.3} H _{10.24} O _{1.27}
NO	LiN _{4.72} H _{11.57} O _{2.31}	LiN _{4.34} H _{10.65} O _{2.06}

Из таблицы видно, что только в случае **кислорода** и **XYN¹ – LiNO₂** получается адекватный результат, тогда **XYN² – LiNO₃**, **XYZN – [Li(NH₃)₄]O₃** или **LiO₃*4NH₃**, а значит **XZ³ – озонид лития** или **LiO₃**. Поскольку вещество содержит анион O₃⁻, то газ Y участвовал в реакции в алотропной модификации озон (на самом деле была использована смесь кислорода с озоном, содержащая 3-3.5 объемных процентов последнего). Состав газовой смеси, полученной при разложении, уже приведен выше – смесь **аммиака с кислородом** в мольном отношении **5 к 1**.

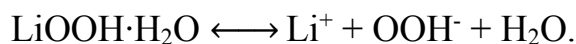
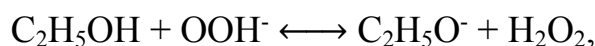
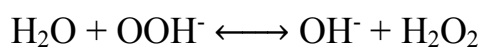
При добавлении в раствор озонида в аммиаке криптанда происходит образование комплекса: [Li(NH₃)₄]⁺ переходит в [Li(cryptand)]⁺, а значит **A – [Li(cryptand)]O₃**.

Природный литий в основном состоит из изотопа ⁷Li и небольшого количества ⁶Li (на это указывает молярная масса – 6.941), а раз в условии говорилось о легком изотопе, то в ядерной реакции будет участвовать литий-6, при этом образуется радиоактивный изотоп водорода, то есть тритий (**Z` - ³T**), а в остатке получаем ⁶⁻³⁺¹₃₋₁B = ⁴He (вещество **B - гелий**). Если в решении участника приведен другой изотоп гелия, то за формулу ставится максимальный балл, а за уравнение реакции – 0 баллов. Выдерживанием гидрида лития в атмосфере трития получается **LiT** (вещество **XZ`**), который реагирует с бромидом алюминия. Возможны два продукта в зависимости от соотношения реагентов – AlT₃ или Li[AlT₄], но последний удобнее использовать для ввода трития направленным химическим синтезом, поэтому вещество **C - Li[AlT₄]**.

Уравнения реакций:

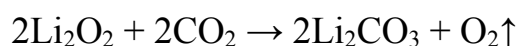
1. $4\text{LiOOH}\cdot\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{100^\circ\text{C, вакуум}} 2\text{Li}_2\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}\uparrow + \text{O}_2\uparrow$
2. $4\text{LiOH} + 4\text{O}_3 + 16\text{NH}_3 \xrightarrow{-112^\circ\text{C}} 4[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2\uparrow$
3. $6[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{O}_3 \xrightarrow{-60^\circ\text{C}} 6\text{LiOH} + \text{N}_2\uparrow + 6\text{O}_2\uparrow + 22\text{NH}_3\uparrow$
4. ${}^7_3\text{Li} + {}^1_0n \rightarrow {}^3_1\text{T} + {}^4_2\text{He}$
5. $4\text{LiT} + \text{AlBr}_3 \xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}} \text{Li}[\text{AlT}_4] + 3\text{LiBr}$

3. В результате реакции LiOH с H₂O₂ образуется LiOOH, содержащий анион OOH⁻. При этом в растворе воды/спирта реализуются следующие равновесия:



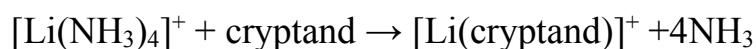
Перекись водорода – слабая кислота, а значит гидролиз (сольволиз) будет значительным. Равновесие может смещаться за счет образования малорастворимого соединения. Растворимость в свою очередь сильно зависит от растворителя, поэтому реакцию проводят в спирте, где растворимость гидрата пероксида лития ниже.

4. Пероксид лития, как и пероксид натрия, используется на космических станциях для регенерации кислорода из углекислого газа:



Литий легче натрия, что важно, т.к. это позволяет уменьшить вес, поднимаемый на орбиту, однако сам литий при этом гораздо дороже натрия.

5. Маленький размер полости криптанда соответствует радиусу катиона лития, поэтому образует прочный комплекс. Исследователи хотели увеличить размер катиона, заменив аммиак на криптанд:



и тем самым стабилизировать кристаллическую структуру озонида, что им удалось – полученное вещество (A) имеет решетку, схожую со

структурой хлорида натрия.

6. По закону радиоактивного распада $n=n_0 \cdot 2^{-\frac{t}{\tau_{1/2}}}$, нам нужно изменение количества молекул, то есть $n-n_0=n_0 \cdot (1-2^{-\frac{t}{\tau_{1/2}}}) = \frac{m}{M} \cdot (1 - 2^{-\frac{t}{\tau_{1/2}}}) =$

$$= \frac{1}{46} * 4 * Na * \left(1 - 2^{-\frac{1}{12.3 * 365 * 24 * 3600}}\right) = 9.36 * 10^{13} \text{ распадов в секунду}$$

или **2529 Кюри/г**. На данный момент описано получение и использование $Li[AlT_4]$ с максимальной удельной активностью 57.5 Кюри/моль.

Система оценивания:

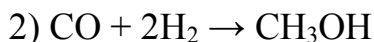
1	Элементы X, Y, Z – по 1 баллу	3 балла
2	Формулы веществ (14 штук) – по 0.75 балла Уравнения реакций (5 штук) – по 1 баллу Качественный и количественный состав газа – по 0.25 балла Расчет состава XYZ² и XYZN – по 1 баллу	18 баллов
3	Верное объяснение – 1 балл	1 балл
4	Верное объяснение и уравнение реакции – по 0.5 балла	1 балл
5	Верное объяснение выбора криптанда и цели работы – по 0.5 балла	1 балл
6	Верный расчет и ответ – по 0.5 балла	1 балл
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 3 (автор: Серяков С.А.)

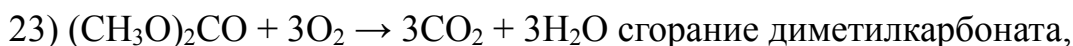
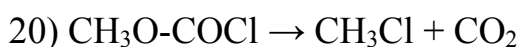
Обратим внимание на каскад реакций **18-19-22-23**, в ходе последней из них выделяются только вода и углекислый газ, а в качестве неизвестных реагентов в этом каскаде используется лишь вещество **Y**, получаемое гидрированием **A**. Следовательно **A** точно содержит углерод, но также может содержать водород и кислород. Продуктами сгорания **X** кроме азота и воды могут быть оксиды углерода или сажа. Если бы при сгорании **X** без доступа кислорода выделялись углеводороды, скорее всего ресурс топлива не обеспечивал требуемого энергетического эффекта, есть основания предполагать, что неизвестный продукт – это CO_2 или CO . Первый из них не реагирует с хлором, а второй реагирует, значит **X = CO**.



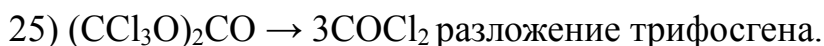
Восстановление CO водородом может приводить к формальдегиду (CH_2O), либо метиловому спирту ($\text{Y}=\text{CH}_3\text{OH}$), альдегид не взаимодействует с фосгеном, в отличие от спирта.



19) $\text{COCl}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O-COCl} + \text{HCl}$ образуется продукт замещения одного из атомов хлора, поскольку в реакции 22 с метанолом потребуется взаимодействовать снова. При нагревании P произойдет отщепление углекислого газа и образуется CH_3Cl , аналогично действию SOCl_2 либо PCl_5 на спирты.



24) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + 6\text{Cl}_2 \rightarrow (\text{CCl}_3\text{O})_2\text{CO} + 6\text{HCl}$ для получения фосгена в реакции 25 нужно заменить весь водород,



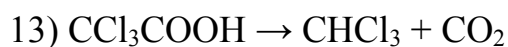
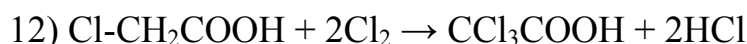
Присоединение CO к CH_3OH – современный способ получения уксусной кислоты (>75% производства)



4) $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl-CH}_2\text{COOH} + \text{HCl}$ замещение атома водорода в присутствии катализатора,

5) $\text{Cl-CH}_2\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Cl-CH}_2\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$ реакция хлоруксусной кислоты с одним эквивалентом щелочи.

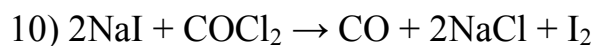
При дальнейшем хлорировании $\text{Cl-CH}_2\text{COOH}$ можно получить ди- и трихлоруксусные кислоты, однако описание продуктов реакции 13 (потеря кислорода = декарбоксилирование) и 14 (образование COCl_2), однозначно указывают что в реакции 12 образуется именно трихлоруксусная кислота:



14) $2\text{CHCl}_3 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{COCl}_2 + 2\text{HCl}$ для связывания фосгена в хлороформ добавляют этанол.

Иодид натрия восстанавливает СО из фосгена, а железо дает жидкий карбонил с продуктом восстановления:

9) $6\text{Fe} + 5\text{COCl}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_5 + 5\text{FeCl}_2$ отсутствие газов свидетельствует что СО не выделяется.



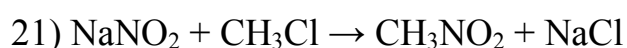
Определим состав вещества **X** на основании схемы и состава расшифрованных веществ. Вещество **J** используемое в обеих реакциях синтеза **X** является натриевой солью, судя по реакции 11 и упоминанию таблицы растворимости. Согласно реакции 1, анион соли **J** это нитрат или нитрит (N_2 в продуктах, **Q** кислород не содержит), замещающий атом галогена в **D** и **Q**. Поскольку **Q** является источником CH_3 -группы в реакции замещения с **J**, для окончательного выбора формулы **X** сравним реакции разложения метилнитрата и нитрометана:

$4\text{CH}_3\text{ONO}_2 \rightarrow 4\text{CO} + 2\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ – выделяется «лишний» кислород, которого нет на схеме,

1) $2\text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow 2\text{CO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2 + \text{N}_2$ – уравнение удовлетворяет данным условия.

Таким образом солью **J** является нитрит натрия, а **X** = CH_3NO_2 . Из-за детонационной нестойкости чистый нитрометан в двигателях внутреннего сгорания не используется, применение его смесей в современных гоночных сериях сильно ограничено, в отличие от автотурбодвигателя (в «калильных» двигателях).

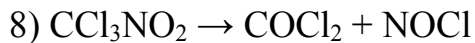
6) $\text{NaNO}_2 + \text{Cl-CH}_2\text{COONa} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{NaCl} + \text{NaHCO}_3$ реакцию обмена проводят в водном растворе, одновременное выделение углекислого газа и щелочи невозможно.



Хлорирование нитрометана приводит к хлорпикрину, в котором все атомы Н заменены на хлор:

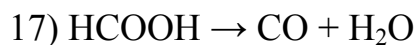
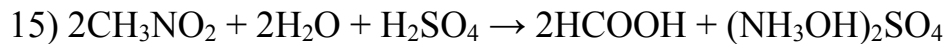
7) $3\text{Cl}_2 + \text{CH}_3\text{NO}_2 \rightarrow \text{CCl}_3\text{NO}_2 + 3\text{HCl}$, разложение последнего приводит к смеси фосгена и хлорида нитрозила, хлорпикрин используют, например, во

время учений для отработки действий по защите органов дыхания.



11) $\text{NOCl} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaNO}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ гидролиз не сопровождается изменением степеней окисления.

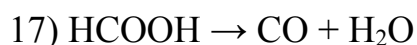
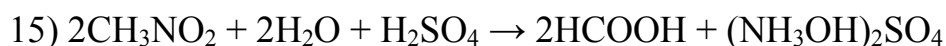
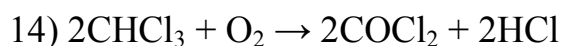
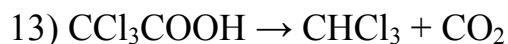
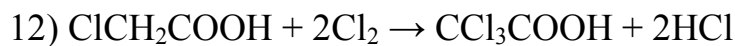
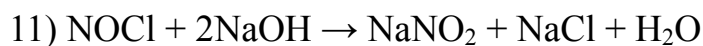
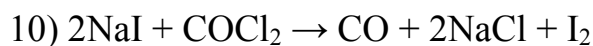
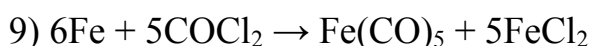
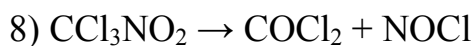
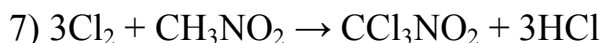
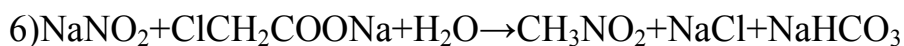
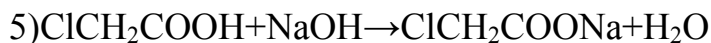
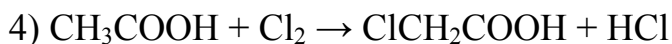
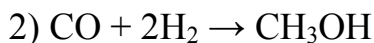
Гидролиз первичных нитроалканов в кислой среде приводит к солям гидроксиламина и карбоновым кислотам. Разложение муравьиной кислоты – способ получения CO.



Соли гидроксиламмония сопропорционируют с солями азотистой кислоты, давая бесцветный газ N_2O :

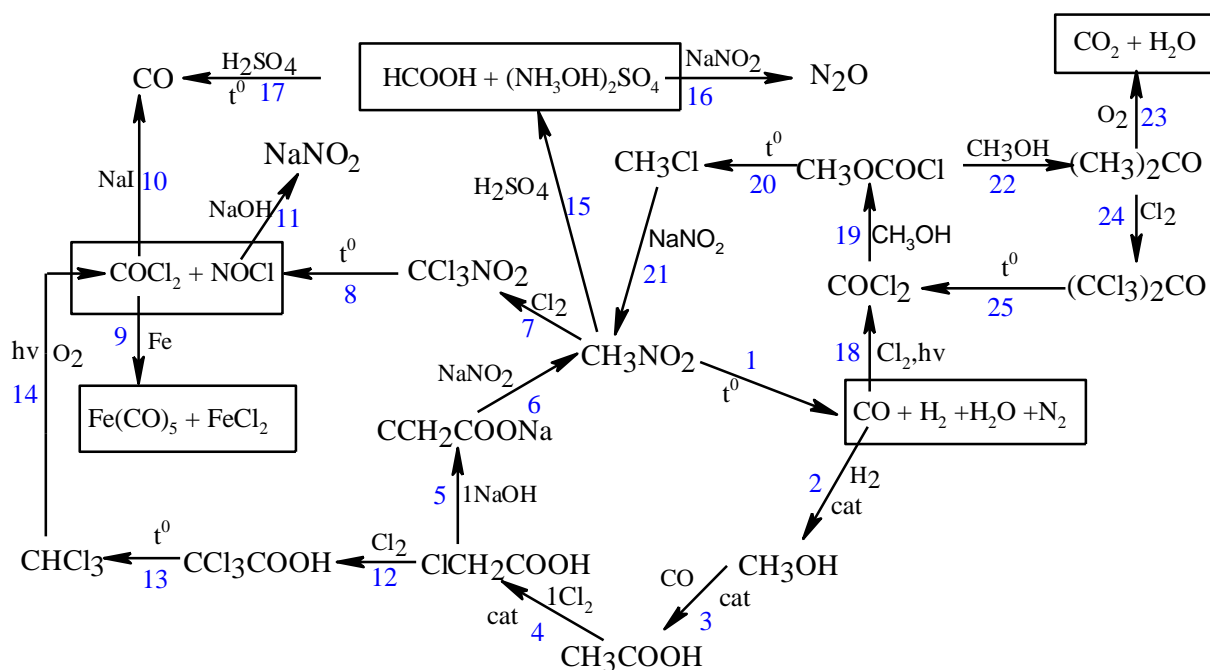


Запишем все реакции по порядку:



- 19) $\text{COCl}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{O-COCl} + \text{HCl}$
 20) $\text{CH}_3\text{O-COCl} \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} + \text{CO}_2$
 21) $\text{NaNO}_2 + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3\text{NO}_2 + \text{NaCl}$
 22) $\text{CH}_3\text{O-COCl} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow (\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + \text{HCl}$,
 23) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + 3\text{O}_2 \rightarrow 3\text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
 24) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{CO} + 6\text{Cl}_2 \rightarrow (\text{CCl}_3\text{O})_2\text{CO} + 6\text{HCl}$
 25) $(\text{CCl}_3\text{O})_2\text{CO} \rightarrow 3\text{COCl}_2$

Заполненная схема превращений веществ:



Система оценивания:

Уравнения реакций по 1 баллу	25 баллов
ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 4 (авторы: Гаркуль И.А., Ильин М.А.)

1. Благородными металлами называют металлы платиновой группы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt), а также Ag и Au, из них в азотной кислоте растворяются только Ag и Pd. Можно предположить, что при растворении **М** в азотной кислоте образуется нитрат **А**. Тогда, при добавлении двух эквивалентов щавелевой кислоты образуется соединение **В** с соотношением $\text{M}:(\text{C}_2\text{O}_4)$ один к двум, что скорее всего, является комплексным соединением, где у центрального атома координационное число больше, при наличии координационной воды, или равно четырем (что не характерно для соединений Ag^+), так как оксалат

является бидентантным лигандом. Из структурной формулы координационного узла **E** следует, что у благородного металла два оксалата находятся в квадратном окружении, а соотношение благородного и неблагородного металлов один к одному. Следовательно, при разложении **E** образуется интерметаллид **F** с соотношением металлов один к одному. Тогда по процентному содержанию можно рассчитать состав **F**:

$$0,6194 = M(\mathbf{M})/[M(\mathbf{M}) + M(\mathbf{Z})]$$

M	M(Z)
Ru	62,10 –
Rh	63,23 ~ Cu (63,55)
Pd	65,39 – Zn (65,39)
Os	116,89 –
Ir	118,11 ~ Sn (118,71)
Pt	119,87 –
Ag	66,28 –
Au	121,03~ Sb (121,76)

Единственное точное решение дает комбинация **ZnPd**, что и является соединением **F** (здесь и далее принимается запись как **ZnPd**, так и **Zn_{0.5}Pd_{0.5}**). К тому же Au, Ir и Rh являются малореакционноспособными металлами и не растворяются в концентрированной HNO₃. Кроме того, для Ir и Rh характерно октаэдрическое окружение, а для Au квадратное окружение характерно в степени окисления +3, однако Au⁺³ – это сильный окислитель, что не позволяет образовать комплексы с оксалатом, который является восстановителем. С другой стороны, валентность равную двум сурьма не проявляет, а Sn(II) является сильным восстановителем, что приведет к восстановлению благородного металла. Поскольку валентности у неблагородных металлов совпадают, то соотношение металлов в **C** и **E**, и в **D** и **F** одинаково, следовательно, аналогичным образом рассчитывается состав для **D**:

$$0,6436 = M(\mathbf{Pd})/[M(\mathbf{Pd}) + M(\mathbf{X})]$$

$M(\mathbf{X}) = 58,93$. Что соответствует Co (58,93), а соединение **D** это твердый раствор **Co_{0.5}Pd_{0.5}** (здесь и далее принимается запись как **Co_{0.5}Pd_{0.5}**, так и **CoPd**).

При растворении палладия в концентрированной азотной кислоте при нагревании образуется нитрат палладия(II), который при взаимодействии с

двумя эквивалентами щавелевой кислоты даст $\text{H}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. $\text{Co}_{0.5}\text{Pd}_{0.5}$ и ZnPd образуются при термическом разложении **С** и **Е**, значит соотношение металлов в **С** и **Е** также равно один к одному. При добавлении к раствору $\text{H}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$ свежееосажденных карбонатов кобальта и цинка происходит реакция обмена, в которой H^+ и CO_3^{2-} нейтрализуются, а в растворе остаются только катион неблагородного металла и анион $[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$. В общем виде **С** и **Е** имеют формулы $\text{Co}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \alpha\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot \beta\text{H}_2\text{O}$.

Количество координационной и кристаллизационной воды рассчитывается следующим образом:

$$0,3455 = \{\alpha \cdot M(\text{H}_2\text{O})\} / \{\alpha \cdot M(\text{H}_2\text{O}) + M(\text{Co}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2])\},$$

откуда $\alpha = 10$ и **С** имеет формулу $\text{Co}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Поскольку для Co^{2+} характерно октаэдрическое окружение, **С** является тетрагидратом двойной комплексной соли $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Аналогично находим $\beta = 6$ и **Е** имеет формулу $\text{Zn}[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Однако, структурная формула в условии показывает, что **Е** – это димер с двумя мостиковыми и шестью терминальными молекулами воды. Таким образом, формула для **Е** получается $\text{Zn}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ или $[\{\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)\}_2(\mu\text{-H}_2\text{O})_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Зная, что в **І** содержится палладий и кобальт, можно легко найти их соотношение из значения массовой доли. Посчитаем, сколько приходится атомов кобальта на один атом палладия $\text{Co}_\delta\text{Pd}_1$:

$0,7304 = M(\text{Pd}) / [M(\text{Pd}) + \delta M(\text{Co})]$, откуда $\delta = 0.667$, что соответствует соотношению два к трем Co_2Pd_3 или $\text{Co}_{0.4}\text{Pd}_{0.6}$, что и является твердым раствором **І**.

Следовательно, соотношение металлов в **Н** два к трем, однако на каждый палладий приходится два оксалат-иона, тогда для компенсации заряда необходимо два плюса, которые предоставляют два катиона аммония. Тогда без учета воды **Н** имеет формулу $(\text{NH}_4)_2\text{Co}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3$. С другой стороны, добавляя к нитрату палладия(II) два эквивалента оксалата аммония образуется $(\text{NH}_4)_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$. В растворе с нитратом кобальта происходит сокристаллизация с аммонием, приводящая к указанной ранее смешанной по катиону соли **Н** $(\text{NH}_4)_2\text{Co}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot \gamma\text{H}_2\text{O}$. Аналогично **С** и **Е**, вычисляем,

что $\gamma = 18$. В данном случае кобальт снова окружен 6 молекулами воды и **Н** имеет формулу $(\text{NH}_4)_2\text{Co}_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ или $(\text{NH}_4)_2[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]_2[\text{Pd}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Таким образом,

М – **Pd**, **Х** – **Co**, **Z** – **Zn**, **A** – **Pd(NO₃)₂**, **B** – **H₂[Pd(C₂O₄)₂]**,

C – **Co[Pd(C₂O₄)₂] · 10H₂O** или **[Co(H₂O)₆][Pd(C₂O₄)₂] · 4H₂O**,

D – **Co_{0.5}Pd_{0.5}** (твердый раствор) или **CoPd** (менее правильная запись),

E – **Zn[Pd(C₂O₄)₂] · 6H₂O** или **[{Zn(H₂O)₃(Pd(C₂O₄)₂)₂(μ-H₂O)₂} · 4H₂O**,

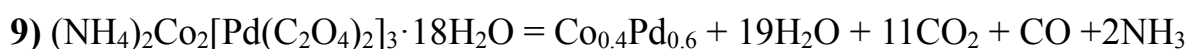
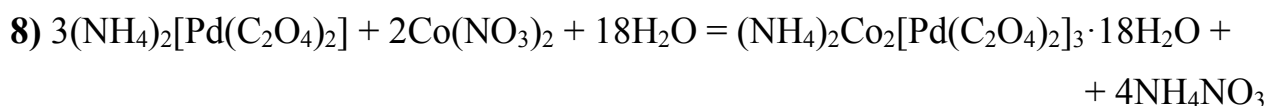
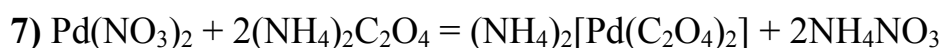
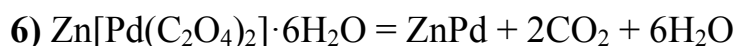
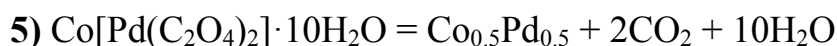
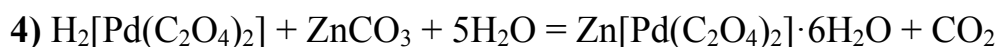
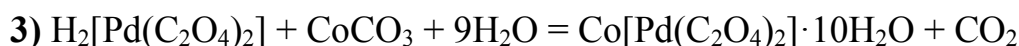
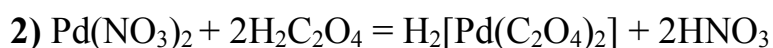
F – **ZnPd** (интерметаллид),

G – **(NH₄)₂[Pd(C₂O₄)₂]**,

Н – **(NH₄)₂Co₂[Pd(C₂O₄)₂]₃ · 18H₂O** или **(NH₄)₂[Co(H₂O)₆]₂[Pd(C₂O₄)₂]₃ · 6H₂O**,

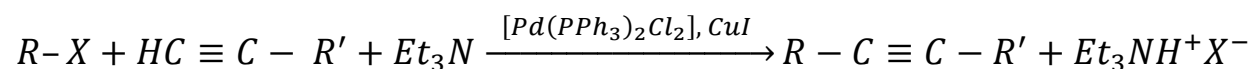
I – **Co_{0.4}Pd_{0.6}** (твердый раствор) или **Co₂Pd₃** (менее правильная запись)

Уравнения реакций 1 – 9:



2. Палладий является катализатором во множестве процессов, например: гидрирование кратных связей C=C, $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 = \text{C}_2\text{H}_6$, в присутствии металлического палладия;

различные реакции кросс-сочетания, например, реакция Соногашеры



Вакер процесс, $\text{C}_2\text{H}_4 + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{CH}_3\text{CHO}$, катализируемый PdCl_2 и CuCl_2 ; и тд...

3. Процессом тонкой очистки и выделения благородных металлов называется **аффинаж**.

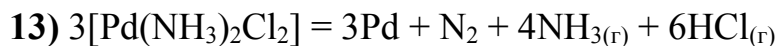
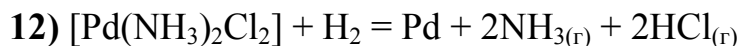
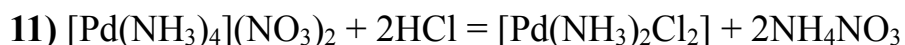
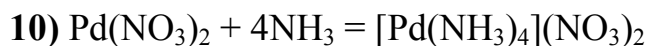
4. При добавлении аммиака к нитрату палладия(II) образуется аммиачный комплекс $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$. Далее происходит замещение двух молекул аммиака на хлориды с образованием малорастворимого соединения – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$.

Таким образом:

Ж – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$,

К – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$,

Уравнения реакций 10 – 13:



5. При добавлении HCl к $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ сначала происходит замещение одной молекулы аммиака на хлорид. Далее второй хлорид замещает аммиак, расположенный в транс-положении к первому хлориду. Следовательно, соединение **К** является транс-изомером. Это связано с транс-эффектом, который открыл в 1926 году Илья Ильич Черняев. Так как транс-влияние хлора выше, чем у аммиака, то второй хлорид замещает аммиак, расположенный в транс-положении к первому хлориду.

6. При добавлении аммиака к $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ из-за транс-эффекта происходит очень быстрое замещение всех хлоридов на аммиак, после чего образовавшийся катион $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ соосаждается с исходным хлорокомплексом, с образованием двойной комплексной соли $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$, которая была получена Луи Вокеленом в 1813 году.

L – $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4][\text{PdCl}_4]$, тетрахлоропалладат(II) тетраамминпалладия(II), соль Вокелена.

Литература:

1. Garkul I.A., Zadesenets A. V, Korolkov I. V, Baidina I. A., Korenev S. V. Secondary Coordination in the Structures of Zinc(II) and Manganese(II) Oxalatopalladates(II). J. Struct. Chem. 2020. 61. 5. P. 719 - 726. [Doi: 10.1134/S0022476620050078](https://doi.org/10.1134/S0022476620050078).

2. Garkul I.A., Zadesenets A.V., Plyusnin P.E., Filatov E.Yu., Asanova T.I., Kozlov D.V., Korenev S.V. Zinc(II) and Manganese(II) Oxalatopalladates as Precursors of Bimetallic Nanomaterials. Russ. J. Inorg. Chem. 2020. 65. 10. P. 1571 - 1576. [Doi: 10.1134/S003602362010006X](https://doi.org/10.1134/S003602362010006X).

3. A.V. Zadesenets, I.A. Garkul, E.Yu. Filatov, P.E. Plyusnin, T.N. Filippov, T.I. Asanova, I.V. Korolkov, I.A. Baidina, I.P. Asanov, S.V. Korenev. Oxalato-complexes of Pd(II) with Co(II) and Ni(II) as Single-Source Precursors for

Система оценивания:

1.	Определение металлов M , X и Z по 0.5 балла Формулы соединений A–I по 0.5 балла Уравнения реакций 1–9 по 1 баллу	1.5 балла 4.5 балла 9 баллов
2.	Уравнения двух каталитических реакций по 0.5 балла	1 балл
3.	Название «аффинаж»	1 балл
4.	Координационные формулы соединений J и K по 0.5 балла Уравнения реакций 10–13 по 1 баллу	1 балл 4 балла
5.	Структурная формула соединения K Упоминание «транс-эффекта»	0.5 балла 1 балл
6.	Координационная формула соединения L Два названия L по 0.5 балла	0.5 балл 1 балл
		ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 5 (автор: Матвеев М.В.)

1. Оксид **A** в газовой фазе состоит из двух связанных общей вершиной тетраэдров, а значит отвечает брутто-формуле X_2O_7 , что в совокупности с металлическими свойствами элемента говорит о том, что он находится в седьмой группе, к которой относятся Mn, Tc и Re. Марганец не подходит по химическим свойствам – при сжигании образуется MnO_2 , а Mn_2O_7 очень неустойчив. Технеций, не имеющий стабильных изотопов, был впервые получен искусственно, а значит искомый элемент – **рений**. На это также намекают высокие температуры плавления и кипения, уступающие лишь вольфраму – его соседу по периоду. Соответственно, **A** – Re_2O_7 , который растворяется в воде с образованием рениевой кислоты $HReO_4$, дающей с гидроксидом калия соль **B** – $KReO_4$.

C в газовой фазе состоит из двух связанных по ребру октаэдров, то есть два октаэдра имеют два общих атома хлора, а значит соединению отвечает формула Re_2Cl_{10} или $ReCl_5$.

Теперь разберемся с составом осадков, встречающихся в методике анализа. Первоначально пробу обрабатывают пероксидом водорода, что используется или для удаления мешающих ионов, или для перевода элемента в

более удобную для анализа степень окисления. Пероксид водорода, вероятно, проявляет в данном случае окислительные способности. Соединение **D** можно получить сплавлением пентахлорида рения с хлоридом калия, а значит оно содержит в себе не более трех элементов, из которых только рений, находящийся в восстановленной форме, может взаимодействовать с пероксидом водорода. Исходя из этого можно предположить, что в мерной колбе рений уже присутствует в устойчивой для него степени окисления 7+.

Нитрону соответствует брутто-формула $C_{20}H_{16}N_4$, кроме того, атомы азота в осадок попасть могут только из него, так как методика одинакова для веществ **D**, **E** и **F**, а **D** не содержит в себе азота. Состав осадка можно записать как нитрон·YZ, где YZ – какая-то частица. Исходя из содержания азота рассчитаем, какая молярная масса приходится на YZ:

$$M(YZ) = \frac{14 * 4}{0.0994} - M(\text{нитрон}) = 563.4 - 312 = 251.4$$

Большая молекулярная масса может свидетельствовать о наличии рения (другие варианты – калий или хлор), тогда на оставшуюся часть приходится $251.4 - 186.2 = 65.2$, что по массе близко к четырем атомам кислорода, а принимая во внимание вероятную степень окисления рения +7 получаем $HReO_4$. Состав **осадка 1** можно записать как $C_{20}H_{16}N_4 \cdot HReO_4$, что подходит под приведенную массовую долю азота.

$Na[BPh_4]$ содержит в своем составе большой анион, который можно использовать для осаждения подходящих ему по размеру катионов. Так как содержание рения уже было определено с использованием нитрона, то катионом в осадке скорее всего является калий. Это можно подтвердить с помощью расчета: на один атом бора в составе **осадка 2** приходится не более $\frac{10.81}{0.03} = 360.33$ единицы массы. Вычитая из этого устойчивый тетрафенилборатный анион $[BPh_4]^-$ получаем $360.33 - 318.81 = 41.52$, то есть на остаток приходится не более 41.5 единицы массы, что близко к молярной массе калия. Значит **осадок 2** - $K[BPh_4]$.

В таблице в условии задачи приведены массы осадков, через которые можно вычислить процентное содержание рения и калия в соединениях **D**, **E** и **F**. Для удобства рассчитаем фактор пересчета из массы осадка в содержание того или иного элемента.

Начнем с Re:

$$\begin{aligned}\omega_{\text{соед}}(\text{Re}) &= \frac{m(\text{Re})}{m(\text{соединение})} = \frac{\omega_{\text{осадок 1}}(\text{Re}) * m(\text{осадок 1})}{m(\text{соединение})} = \\ &= \frac{0.3306 * m(\text{осадок 1})}{0.1} = 3.306 * m(\text{осадок 1})\end{aligned}$$

где 0.1 г – масса соединения, содержащегося в аликвоте.

Аналогично с K:

$$\omega_{\text{соед}}(\text{K}) = \frac{\omega_{\text{осадок 2}}(\text{K}) * m(\text{осадок 2})}{m(\text{соединение})} = 1.09 * m(\text{осадок 2})$$

Используя в качестве массы осадка среднее арифметическое от экспериментальных данных, рассчитаем содержание Re и K, а также их соотношение.

	D	E	F
$\omega_{\text{соед}}(\text{Re}), \%$	39.01	38.24	42.65
$\omega_{\text{соед}}(\text{K}), \%$	16.06	31.68	26.31
соотнош. K : Re	1.97 \approx 2	3.96 \approx 4	2.95 \approx 3

Отклонение соотношения от целого числа носит систематический характер (в одну и ту же сторону на 1-2%), так что скорее всего оно связано с методикой проведения эксперимента.

Разброс масс осадков при определении рения меньше, чем при определении калия, кроме того, в условии сказано, что осадок 1 выпадает почти количественно. Поэтому рассчитаем молекулярные массы **D-F** исходя из содержания рения по формуле $\frac{186.2}{\omega_{\text{соед}}(\text{Re})} \cdot 100$:

	D	E	F
$M_r, \text{ г/моль}$	477.3	486.9	436.6
M_r с учетом стехиометрии рения и калия	$\text{K}_2\text{Re} + 213.1$	$\text{K}_4\text{Re} + 144.7$	$\text{K}_3\text{Re} + 133.4$

Как было уже замечено выше, **D** может содержать в себе не более трех элементов, два из которых уже представлены, а значит 213.1 единиц массы приходится на хлор, что соответствует $\frac{213.1}{35.45} = 6.011 \approx 6$ атомам хлора, а формула **D** – $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$.

Предположим, что **E** и **F** содержат лиганды только одного типа, а именно CN. Тогда в них входит $\frac{144.7}{26} = 5.53$ и $\frac{133.2}{26} = 5.12$, что округляется до 6

молекул в случае **E** и 5 молекул в случае **F**, но тогда мы получаем, что степень окисления рения в соединении **F** не ниже, чем в **E**, хотя последний восстанавливали боргидридом калия. Значит комплексы содержат более одного типа лигандов. В их число могут входить кислородсодержащие лиганды, так как реакция протекает в воде, а именно O^{2-} , OH^- или H_2O , и хлорид анион, присутствующий в **D**, хотя хлорид анион и вода достаточно легко замещаются цианид анионом в координационной сфере большого атома рения, кроме того цианид находится в избытке по отношению к хлору. Также в качестве катиона могут входить H^+ или H_3O^+ .

Так как в приведенных кислородсодержащих лигандах основная масса приходится на сам кислород, то для оценки можно принять их молярные массы за 16. Вычислим, какая молярная масса приходится на них в зависимости от количества цианид анионов в комплексе.

n(CN) в E	$M_r, n(O)$	n(CN) в F	$M_r, n(O)$
1	116.7≈7.3O	1	105.4≈6.6O
2	88.7≈5.5O	2	77.4≈4.8O
3	60.7≈3.8O	3	49.4≈3.1O
4	32.7≈2.0O	4	21.4≈1.34O
5	4.7	5	-6.6

Наиболее близкими к целым значениям являются выделенные жирным шрифтом величины. Кроме того, на правильность выбора намекает получающееся координационное число 6 в обоих случаях ($n(CN)+n(O)$). Осталось определиться с конкретным типом лигандов: O^{2-} , OH^- . Также нужно учесть тот факт, что степень окисления рения в **F** должна быть меньше, чем в **E**. Под это подходит только один вариант: O^{2-} в случае **E** и OH^- в случае **F**. Тогда наиболее вероятный состав комплексов: **$K_4[ReO_2(CN)_4]$** – **E** и **$K_3[Re(OH)_3(CN)_3]$** – **F**. Содержание рения в комплексах близко к экспериментальному.

Теперь перейдем к оставшейся части задачи. **G** получается реакцией $ReCl_5$ с избытком циклопентадиенила калия или KC_5H_5 . В условии сказано, что **G** удовлетворяет правилу 18 электронов, а также содержит связь переходный металл - водород, то есть Re-H. Рений находится в 7 группе, а значит для

завершения электронной конфигурации ему не хватает $18-7=11$ электронов, из которых 1 – от водорода. Циклопентадиенил анион может являться донором 5 электронов, а оставшиеся 10 электронов соответствуют 2 $C_5H_5^-$ группам. Значит **G** – Cp_2ReH , а $[GH]^+Cl^-$ – $[Cp_2ReH_2]^+Cl^-$ (формула этого соединения очевидно вытекает из **G**, поэтому не оценивается).

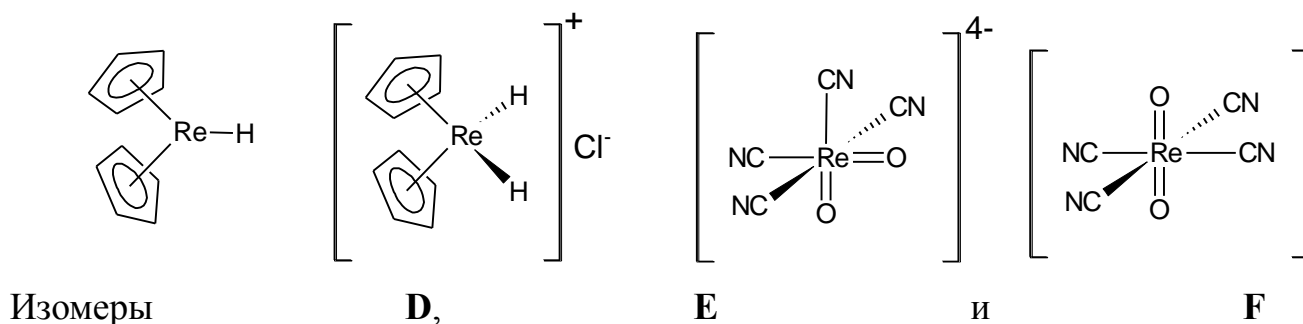
Н получают в две стадии из **G**, кроме того, он является продуктом неполного восстановления **C**. Действием $BuLi$ на **G** происходит обмен атома водорода, связанного с рением, на литий. На второй стадии литий замещается на хлор из CCl_4 , значит **H** – Cp_2ReCl .

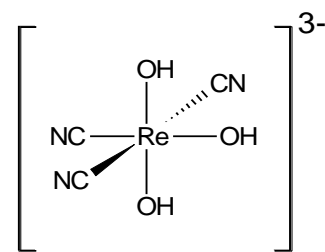
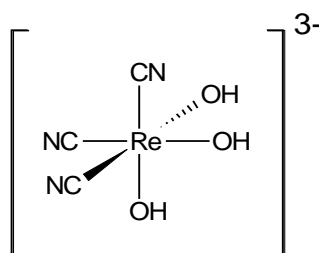
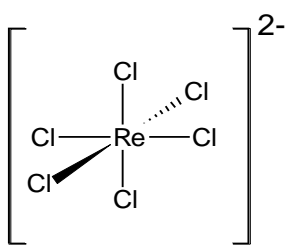
2. Уравнения реакций:

- 1) $4 Re + 7 O_2 \rightarrow 2 Re_2O_7$
- 2) $2 Re + 5 Cl_2 \rightarrow 2 ReCl_5$ (или Re_2Cl_{10})
- 3) $Re_2O_7 + 2 KOH \rightarrow 2 KReO_4 + H_2O$
- 4) $2 KReO_4 + 6 KI + 16 HCl \rightarrow 2 K_2[ReCl_6] + 4 KCl + 3 I_2 + 8 H_2O$
- 5) $2 ReCl_5 + 4 KCl \rightarrow 2 K_2[ReCl_6] + Cl_2$
- 6) $K_2[ReCl_6] + 4 KCN + 2H_2O \rightarrow K_4[ReO_2(CN)_4] + 2 KCl + 4 HCl$
- 7) $8 K_4[ReO_2(CN)_4] + KBH_4 + 12 H_2O \rightarrow 8 K_3[Re(OH)_3(CN)_3] +$
 $+ K[B(OH)_4] + 8 KCN$
- 8) $2 ReCl_5 + 10 KC_5H_5 \rightarrow 2 (C_5H_5)_2ReH + 10 KCl + C_{10}H_{10} + C_{10}H_8$
- 9) $ReCl_5 + 4KC_5H_5 \rightarrow (C_5H_5)_2ReCl + 4 KCl + C_{10}H_{10}$
- 10) $(C_5H_5)_2ReH + C_4H_9Li \rightarrow (C_5H_5)_2ReLi + C_4H_{10}$
- 11) $2 (C_5H_5)_2ReLi + 2 CCl_4 \rightarrow 2 (C_5H_5)_2ReCl + C_2Cl_4 + 2 LiCl$

(промежуточно образуется CCl_3Li , который разлагается до $:CCl_2$ и $LiCl$, карбен $:CCl_2$ затем димеризуется)

3. Строение **G** и $[GH]^+Cl^-$:





4. Название элемента происходит от латинского *Rhenus* — наименование реки Рейн в Германии.

Система оценивания:

1	Элемент X – 1 балл Вещества А - Н, осадки 1 и 2 – по 0.5 баллов Расчет состава D, E и F – по 1.5 балла	10.5 баллов
2	Уравнения реакций (11 шт) по 1 баллу	11 баллов
3	Строение G и $[\text{GH}]^+\text{Cl}^-$ - по 0.5 баллов Строение изомеров D, E и F – по 0.5 баллов	2.5 балла
4	Верный ответ	1 балл
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 6 (автор: Трофимов И.А.)

1. Из условия задачи можно сразу сделать предположение о составе пары газов D и W – это оксид азота (II) и кислород. О верном варианте соотношения можно догадаться из описания *реакции 4*, где при пропускании D через раствор выпадает металлический осадок. Крайне маловероятно, что кислород выступил в этой реакции в роли восстановителя, это свойство более характерно для оксида азота (II). Значит, D – NO, а W – O₂.

Различие молярных масс NO и O₂ «подозрительно» совпадает с разностью масс комплексных солей A и H. Можно предположить, что в состав этих солей входят нитрозил- и диоксигенил-катионы соответственно, а анионы в этих солях – одинаковые. Этот вывод косвенно подтверждается тем, что в состав всех веществ входит единственный металл, который и выпадает в осадок при действии NO.

Так как при взаимодействии X и Y образуются бинарные вещества, можно предположить, что X – либо простое вещество, либо бинарное. Если оно бинарное, тогда *реакции 2* и *3* представляют собой сопропорционирование.

Значение молярной массы **C** ($M_r(\text{C}) \approx 29 \cdot 9 = 261$ г/моль) позволяет отметить это предположение, так как тогда газ-окислитель должен иметь большую молярную массу, что крайне маловероятно. При предположении, что **X** – простое вещество, найдём, что есть четыре подгруппы, которые содержат газы и твёрдые вещества – 1 (водород и щелочные металлы), 15 (азот и его аналоги), 16 (кислород и халькогены) и 17 (галогены). Поскольку гидриды щелочных металлов не могут быть газами и жидкостями, вариант 1 не подходит. Также не подойдёт 15 группа, так как азот крайне нереакционноспособен (к тому же, газообразных нитридов пниктогенов не существует). Так как единственный газообразный оксид халькогенов – это SO_2 ($M_r = 64.064$ г/моль), несложно понять, что и этот вариант нужно отметить. Тогда **B** и **C** – это фториды или хлориды иода. С помощью перебора можно найти, что единственные подходящие варианты – это IF_5 и IF_7 соответственно. Тогда **X** – F_2 и **Y** – I_2 .

Теперь, когда мы знаем, что **X** – это фтор, можно найти молярную массу соли **A** при предположении выделения n моль F_2 на 1 моль **A**. Так как мы уже предположили, что это соль катиона NO^+ , логично также предположить, что это комплексный фторид, так как при её разложении выделяется фтор.

$$M_r(\text{A}) = \frac{37.996 \cdot n \text{ г/моль}}{0.11144} = 340.95 \cdot n \text{ г/моль.}$$

При $n = 1$ получим, что масса аниона составляет 310.95 г/моль. Для тетрафторзамещённого аниона получим массу металла, равную 234.96 г/моль, что соответствует изотопно чистому ^{235}U . Однако тогда продукт его разложения – $\text{NO}^+[\text{UF}_2]$, а степень окисления +1 для урана довольно нетипична. К тому же, в задаче ничего не говорится о радиоактивности соединений, поэтому разумно продолжить перебор дальше. Для аниона ЭF_6^- масса металла составит 196.96 г/моль, что соответствует золоту. Тогда **A** – $\text{NO}^+[\text{AuF}_6]^-$ и **H** – $\text{O}_2^+[\text{AuF}_6]^-$. По общности катионов солей **A** и **E** можно понять, что вещество **E** – $\text{NO}^+[\text{IF}_6]^-$, а металлический осадок **Z** – **Au**.

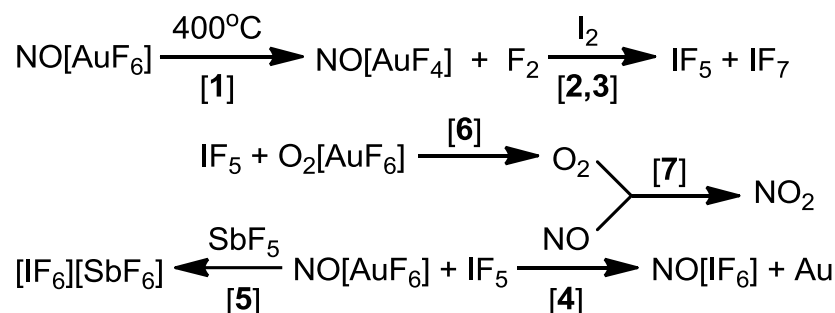
Установить состав **F** можно по данным о изоэлектронности катионов и анионов в веществе **G**. То, что **G** состоит из трёх элементов, а составляющие

форма его ионов описывается полиэдром с высокой симметрией, можно сделать вывод, что скорее всего эти ионы имеют октаэдрическую форму. IF_5 может присоединять атомы фтора, окисляясь до иона $[\text{IF}_6]^+$, при этом окисление может происходить за счёт восстановления $[\text{AuF}_6]^-$ до $[\text{AuF}_4]^-$. $[\text{AuF}_4]^-$, кстати, согласно условию задачи противоионом в данном соединении быть не может, так как он тетраэдрический – не содержит центра инверсии. $[\text{AuF}_6]^-$ должен согласно условию о изоэлектронности иметь противоион $[\text{TlF}_6]^+$, что невозможно. Значит, необходимо искать противоион для $[\text{IF}_6]^+$ – это $[\text{SbF}_6]^-$, который может образоваться из вполне устойчивого SbF_5 путём присоединения иона F^- .

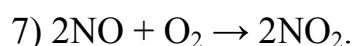
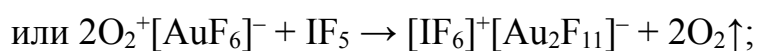
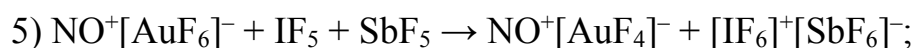
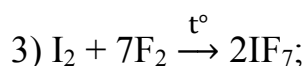
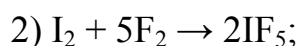
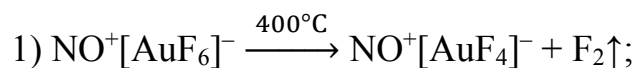
Заметим, что если пытаться искать противоион для $[\text{IF}_6]^-$ (в предположении, что IF_5 не окисляется в ходе реакции), то изоэлектронным ему октаэдрическим катионом окажется $[\text{CsF}_6]^+$, что приводит к наличию атома цезия в степени окисления +7, что также невозможно.

Значит, **F** – SbF_5 , а соль **G** – $[\text{IF}_6]^+[\text{SbF}_6]^-$.

Схема описанных превращений в расшифрованном виде приведена ниже.



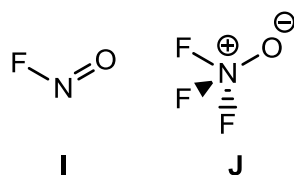
Уравнения реакций 1 – 7:



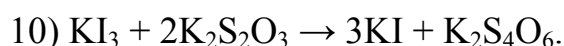
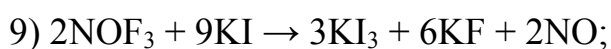
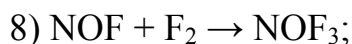
2. Сравнить устойчивость диоксигенильного и нитрозильного катионов можно, сравнивая кратность химической связи между атомами катионов. В молекуле O_2 кратность связи равна 2, после ионизации образуется неспаренный электрон, спиновая плотность которого делокализована на двух атомах кислорода, что повышает кратность связи в катионе O_2^+ до 2.5. Для NO же исходная кратность связи составляла 2.5, а после ионизации в молекуле осталось всего 6 электронов, могущих образовать связь; таким образом, кратность связи в катионе NO^+ равна 3.

Прочность связи прямо коррелирует с устойчивостью – значит, NO^+ более устойчив, чем O_2^+ .

3. Из NO и F_2 можно получить только два газа – NOF и NOF_3 . Исходя из условий получения ясно, что **I** – NOF и **J** – NOF_3 . Их структурные формулы приведены ниже.



Уравнения реакций 8 – 10:



Реакция **10** применяется в аналитической химии для количественного определения содержания иода в исследуемых объектах (иодометрическое титрование).

Источник: сборник статей «The oxidation of oxygen and related chemistry. Selected papers of Neil Bartlett», сс. 284–299.

Система оценивания:

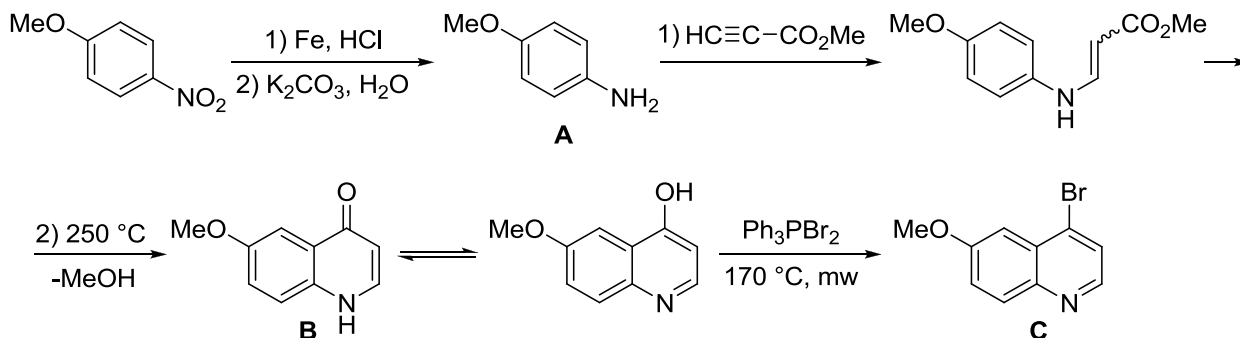
1.	Формулы веществ A – H и W – Z – по 1 баллу Уравнения реакций 1 – 7 – по 1 баллу	12 баллов 7 баллов
2.	Сравнение устойчивости с привлечение понятия о кратности связи	1.5 балла
3.	Структурные формулы I и J – по 0.5 балла	1 балл

	Уравнения реакций 8 – 10 – по 1 баллу	3 балла
	Применение реакции 10	0.5 балла
	<u>ИТОГО:</u>	25 баллов

Органическая химия

Решение задачи 1 (автор: Зима А.М.)

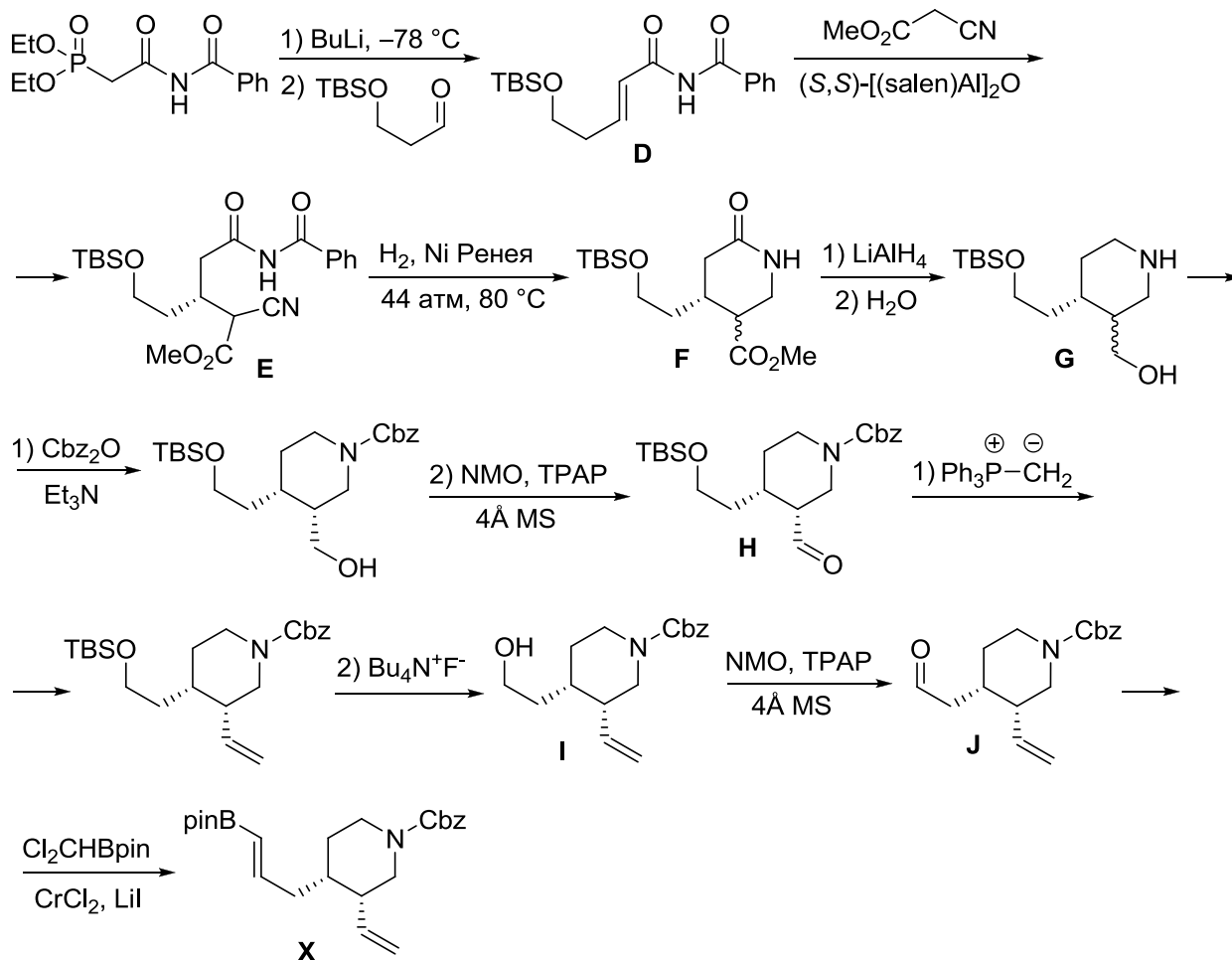
1. Рассмотрим получение соединений А–С. На первой стадии происходит восстановление нитрогруппы 4-нитроанизола до аминогруппы с последующей стандартной щелочной обработкой. Полученный 4-метоксианилин **A** нуклеофильно присоединяется по тройной связи метилпропиолата. Затем акрилат при нагревании циклизуется с образованием 6-метокси-4-хинолона **B**. На такое протекание процесса указывает наличие в спектре ^1H ЯМР только одного сигнала от протонов группы $-\text{OCH}_3$, а также общее количество атомов водорода в **B**. В принципе, можно предположить образование изомерного 6-метокси-2-хинолона в результате замещения 4-метоксианилином **A** метокси группы в метилпропиолате и последующей циклизации, однако такой вариант не даст замещенный в положение 4 структурный фрагмент хинолина, присутствующий в **Z**. Вещество **B** существует в двух таутомерных формах: преобладающей 4-хинолоновой и минорной 4-гидроксихинолиновой (в качестве верной структуры засчитывается любая из них). Бромирование **B**, инициированное микроволновым излучением, приводит к образованию 4-бром-6-метоксихинолина **C**. Сделать вывод о наличии в **C** одного атома брома можно из приведенной в условии массовой доли углерода. Поскольку количество атомов углерода в **B** и **C**, очевидно, одинаковое, то для **C** можно найти молярную массу $M(\text{C}) = 10 \cdot 12.01 / 0.5045 = 238.1$ г/моль. На атомы водорода и брома приходится $238.1 - 10 \cdot 12.01 - 14 - 16 = 88$ г/моль, откуда брутто-формула **C** – $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrNO}$.



Далее рассмотрим синтез **X**. Первая стадия представляет собой реакцию

Хорнера-Уодсворта-Эммонса, то есть олефинирование 3-(*трет*-бутилдиметилсилилокси)пропаналя диэтилфосфонатом, который депротонируется под действием бутиллития. Затем метилцианоацетат-анион осуществляет сопряженное присоединение по Михаэлю к полученному α,β -ненасыщенному имиду **D**. Комплекс (S,S)-[(salen)Al]₂O выступает в качестве хирального катализатора асимметрического присоединения (на что указывает высокий энантиомерный избыток образования продукта **E**), а также дополнительно активирует акцептор Михаэля (вещество **D**), координируясь к имиду. Далее продукт **E** подвергается гидрированию на никеле Ренея, что приводит к восстановлению нитрильной группы в аминогруппу, которая внутримолекулярно замещает имидную группу с образованием лактама **F**. Поскольку сложноэфирная и *трет*-бутилдиметилсилильная группы в этих условиях не восстанавливаются, наличие в молекуле **F** четырех атомов кислорода подтверждает сделанный вывод, а один атом азота в брутто-формуле **F** указывает на замыкание шестичленного цикла. Дополнительно можно отметить, что описанная методика получения **F** дает смесь диастереомеров, которые на данном этапе не подвергаются разделению. На следующей стадии сложноэфирная и амидная группы восстанавливаются алюмогидридом лития до гидроксильной и аминогруппы, соответственно, приводя к получению продукта **G**. Далее при действии Cbz₂O происходит ацилирование более нуклеофильной аминогруппы с образованием бензилоксикарбонильного производного. Проведенное после этой стадии хроматографическое разделение диастереомеров далее позволило авторам получить продукт **H** с требуемой конфигурацией хиральных центров. Использование на следующей стадии NMO и перрутената (в котором Ru находится в степени окисления +7) однозначно указывает на то, что на второй стадии происходит окисление (по Лею). Единственная способная окисляться функциональная группа в полученном бензилоксикарбонильном производном – это OH-группа, поэтому можно предположить, что она окисляется до альдегидной или карбоксильной группы. Поскольку следующий процесс представляет собой реакцию Виттига

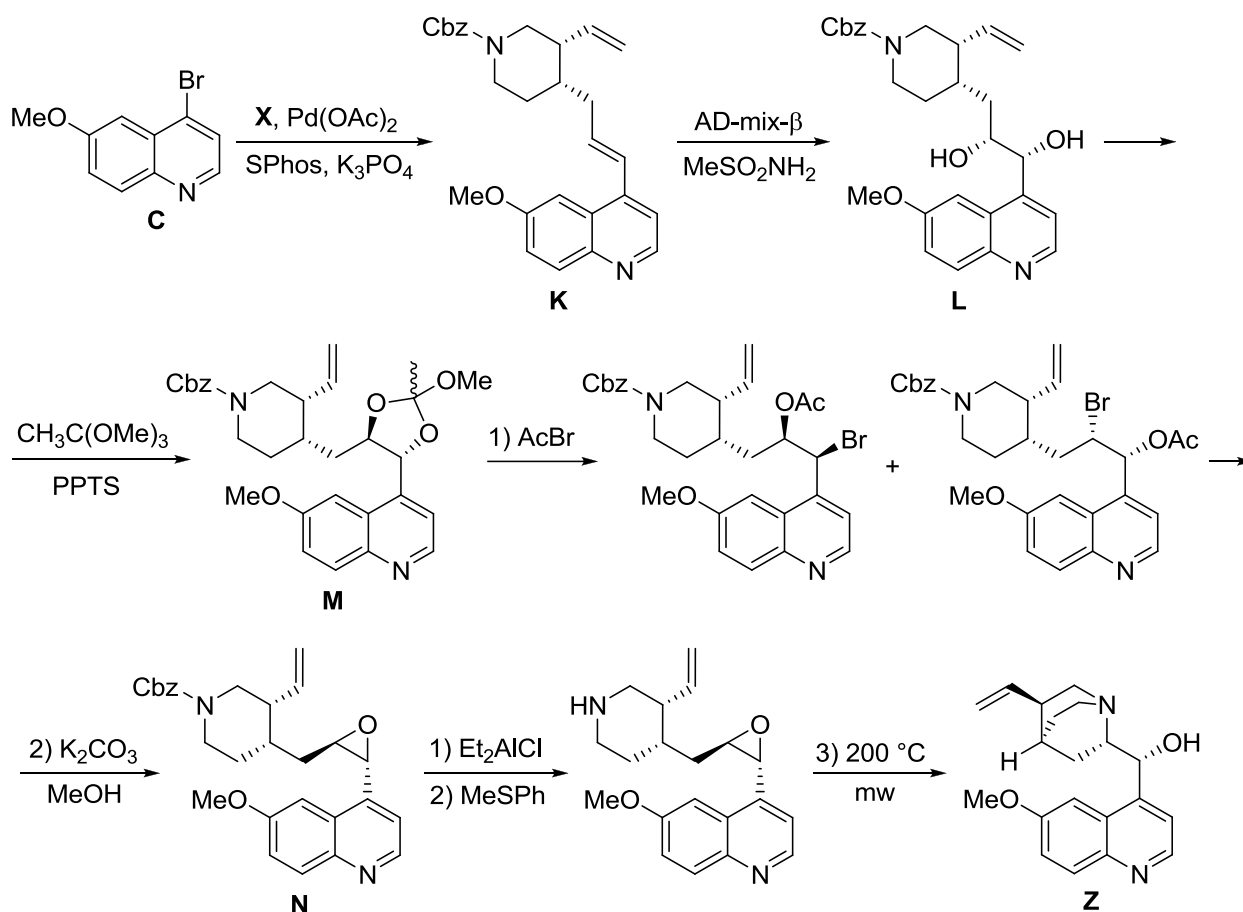
– взаимодействие карбонильного соединения с илидом фосфора, то можно однозначно установить, что соединение **H** является альдегидом, а реакция Виттига приводит к образованию кратной связи C=C в соединении **I**. На второй стадии процесса превращения **H** в **I** под действием фторида тетрабутиламмония происходит снятие *tert*-бутилдиметилсилильной защиты с OH-группы, что дает возможность окислить ее системой NMO/TPAP (по Лею) до альдегидной группы в соединении **J** на следующей стадии. Получение вещества **X** производится по модифицированной реакции Такаи, в результате которой с высокой селективностью образуется C=C связь *E*-конфигурации с *Bpin*-заместителем.



Перейдем к установлению структур веществ **K–N**. Борорганическое соединение **X** вступает в реакцию кросс-сочетания с арилбромидом **C** с образованием продукта **K**. Следующая стадия представляет собой асимметрическое дигидроксилирование по Шарплессу, в результате которого

образуется диол **L**. О протекании этой реакции говорит достаточно специфическая смесь реагентов, обозначенная на схеме как AD-mix-β. Даже если не знать условия гидроксирования по Шарплессу, можно внимательно посмотреть на те компоненты, из которых состоит AD-mix-β: $K_2OsO_2(OH)_4$ выступает в качестве источника каталитических количеств тетраоксида осмия (который как раз способен окислять алкены до диолов), $K_3Fe(CN)_6$ также является окислителем, нужен для генерирования катализатора (замыкания каталитического цикла), K_2CO_3 – основание, и хиральный лиганд необходим для создания стереоселективности дигидроксирования. То есть даже без знания, как протекает данная реакция, ясно, что происходит окисление, причем из структуры хинина можно догадаться о необходимости наличия двух функциональных групп на концах реагирующей C=C связи, а из участия в процессе OsO_4 – предположить дигидроксирование. Последующее взаимодействие **L** с триметилортоацетатом в присутствии слабой кислоты PPTS, вероятно, протекает с участием гидроксильных групп, поскольку другие функциональные группы присутствуют в структуре хинина в неизменном виде, за исключением аминогруппы (однако, для ее функционализации необходимо снятие Cbz-защиты, что маловероятно в таких условиях). Сравнивая брутто-формулы **L** и **M**, можно заметить, что они отличаются на $C_{31}H_{36}N_2O_6 - C_{28}H_{32}N_2O_5 = C_3H_4O$, что соответствует замене двух атомов водорода на фрагмент $CH_3C(OCH_3)$. Таким образом, гидроксильные группы **L** заместили две метоксигруппы в триметилортоацетате, в результате чего образовался циклический ортоэфир **M**. Под действием ацетилбромида циклический ортоэфир **M** раскрывается с образованием двух изомерных ацетоксигалогенидов, каждый из которых под действием K_2CO_3 в метаноле превращается в эпоксид **N**. Примечательно, что на обеих стадиях происходит обращение конфигурации хирального центра, при котором происходит замещение, в результате чего превращение **M** в **N** происходит с сохранением конфигурации. Образование эпоксида также можно установить по массе молекулярного иона в масс-спектре **N**. Молярная масса **M** составляет 532

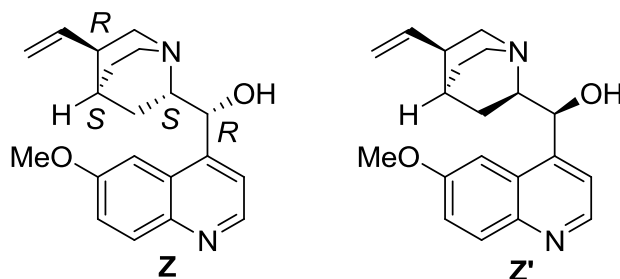
г/моль, что на 74 г/моль больше, чем масса молекулярного иона в масс-спектре **N** (за вычетом дополнительного протона, присоединяющегося к молекуле в процессе ионизации). Несложно подобрать, что эта разность соответствует фрагменту $\text{CH}_3\text{C}(\text{OCH}_3)\text{O}$, формальное отщепление которого и должно привести к образованию эпоксида. Более того, для получения хинина из эпоксида необходимо только удалить защитную группу с атома азота и нуклеофильно раскрыть эпоксидный цикл этим атомом. Именно эти превращения и происходят на заключительной стадии синтеза хинина: под действием Et_2AlCl и тиоанизола удаляется бензилоксикарбонильная защита, после чего при нагревании и микроволновом облучении замыкается бициклическая система.



2. Хинин содержит четыре хиральных центра, а, значит, имеет $2^4 = 16$ стереоизомеров. Конфигурация хиральных центров соединения **Z** показана на схеме в п. 3.

3. Для реагентов AD-mix- β и AD-mix- α , как и для OsO_4 , характерно

стереоселективное *син*-дигидроксилирование C=C связей (то есть их окисление до диолов с введением обеих гидроксильных групп с одной стороны от плоскости двойной связи), поэтому логично предположить, что при замене хирального лиганда в AD-mix-β на его энантиомер изменится конфигурация двух хиральных центров при окисляемой двойной связи в соединении **K**, а конфигурация оставшихся двух центров останется прежней. Таким образом, получим представленную ниже структуру хинидина **Z'**.



Литература: I.T. Raheem, S.N. Goodman, E.N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 706–707.

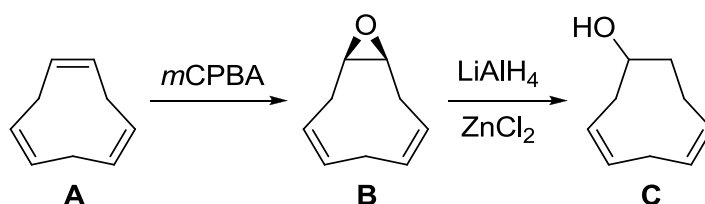
Система оценивания:

1.	Структуры соединений A–N – по 1.5 балла	21 балл
2.	Число стереоизомеров – 0.5 балла Конфигурация четырех хиральных центров – по 0.5 балла	2.5 балла
3.	Структура хинидина Z' – 1.5 балла	1.5 балла
ИТОГО: 25 баллов		

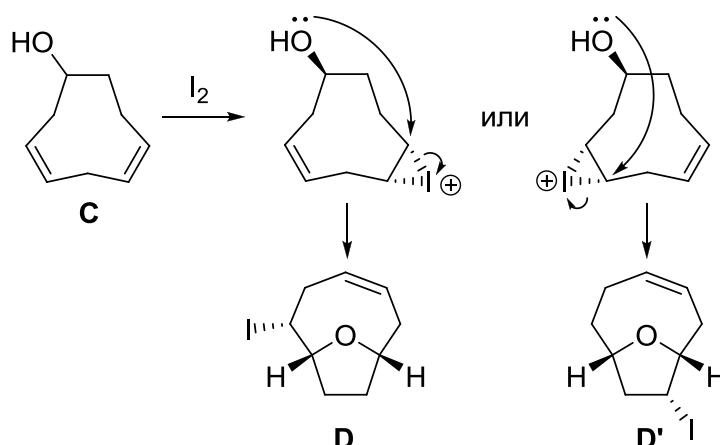
Решение задачи 2 (автор: Котовщиков Ю.Н.)

1. Мольное соотношение углерода и водорода в **A** $n(\text{C}) : n(\text{H}) = 89.94/12.01 : 10.06/1.008 = 7.489 : 9.980 = 3 : 4$, откуда простейшая формула **A** – C_3H_4 . Учитывая ненасыщенность **A**, его взаимодействие с пероксикислотой, скорее всего, представляет собой реакцию эпоксидирования. Молярная масса **B** в расчёте на один атом кислорода составляет $M(\text{B}) = 16/0.1175 = 136.2$ г/моль. Поскольку молярная масса **B** по условию не превышает 200 г/моль, то **B** содержит только один атом кислорода. Отсюда несложно найти, что брутто-формула **B** – $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$, тогда **A** имеет формулу C_9H_{12} . Степень неопределённости **A**

равна четырём. Поскольку соединение **A** имеет ось симметрии третьего порядка, то, вероятно, оно содержит трёх-, шести- или девятичленный цикл, а также три симметрично расположенные двойные связи. Из возможных вариантов данным спектроскопии ЯМР ^{13}C удовлетворяет только циклоноатриен-1,4,7 с *цис*-конфигурацией всех двойных связей (сведения о существовании сильно стерически напряжённого изомера с *транс*-конфигурацией всех двойных связей отсутствуют). Тогда **B** – соответствующий моноэпоксид, **C** – спирт, образующийся при раскрытии эпоксида алюмогидридом лития.

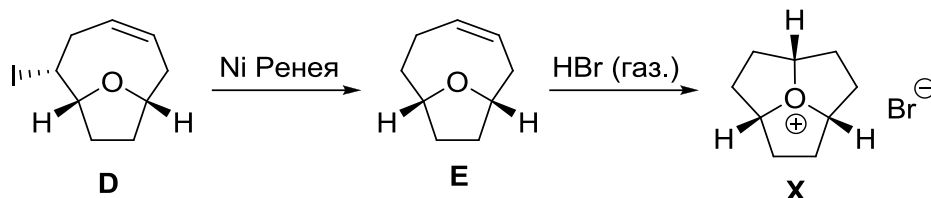


На следующей стадии иод электрофильно присоединяется к одной из двойных связей **C** с образованием иодониевого иона, который внутримолекулярно раскрывается атомом кислорода гидроксильной группы (на что указывает наличие пятичленного гетероцикла в структуре **D**). Из возможных продуктов циклизации пятичленный гетероцикл содержат изомеры **D** и **D'**, однако в случае **D'** связь C–I образована атомом углерода, входящим в состав пятичленного цикла, что противоречит условию.

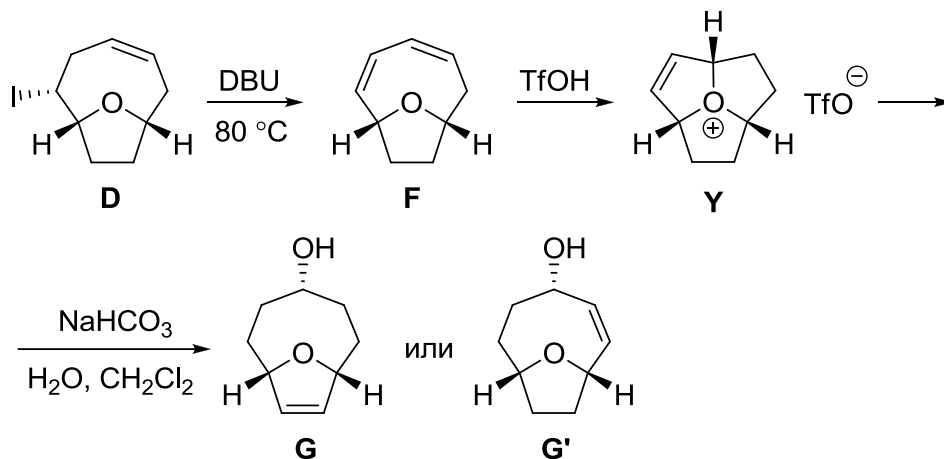


При восстановлении **D** никелем Ренея будет происходить гидрогенолиз связи C–I с образованием алкена **E**. Вариант восстановления связи C=C не подходит, поскольку в этом случае на следующей стадии нельзя будет получить

катион с осью симметрии третьего порядка. При действии газообразного HBr на **E** происходит протонирование двойной связи с последующей внутримолекулярной циклизацией, приводящей к образованию высокосимметричной соли **X** с бромидом в качестве противоиона. Строение **X** подтверждается данной в условии массовой долей брома.

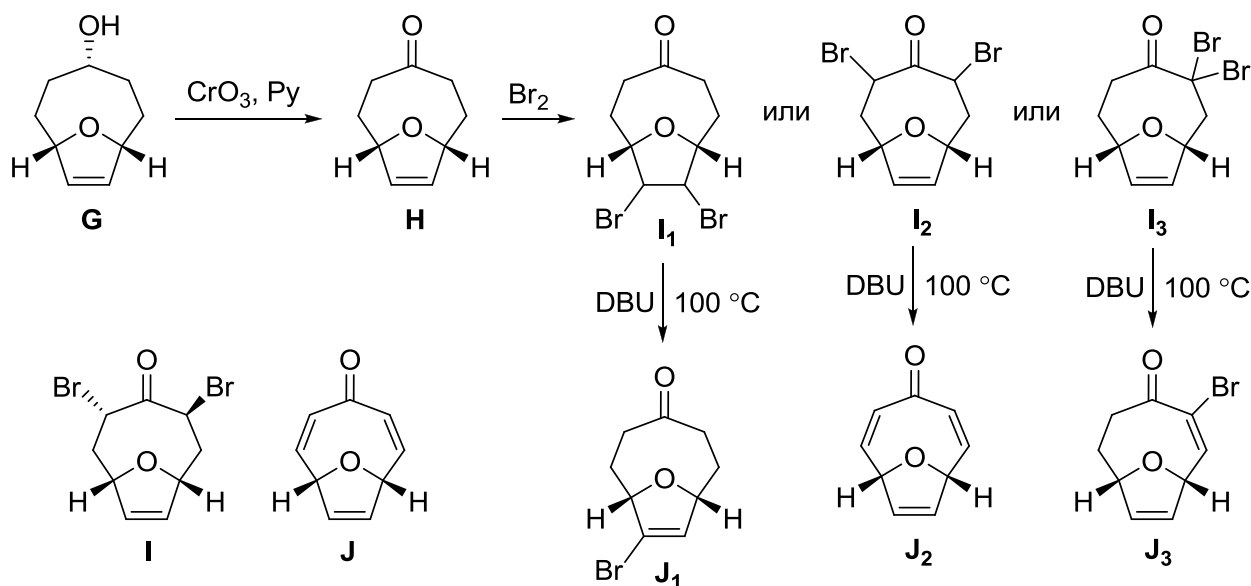


При действии основания DBU на **D** происходит элиминирование HI с образованием диена **F**. Последующая реакция **F** с TfOH приводит к образованию соли **Y**. При действии на неё гидрокарбоната натрия в смеси H₂O/CH₂Cl₂ происходит нуклеофильное раскрытие катиона. В результате могут образовываться два изомерных спирта **G** и **G'**, из которых только **G** будет давать 5 сигналов в спектре ЯМР ¹³C.

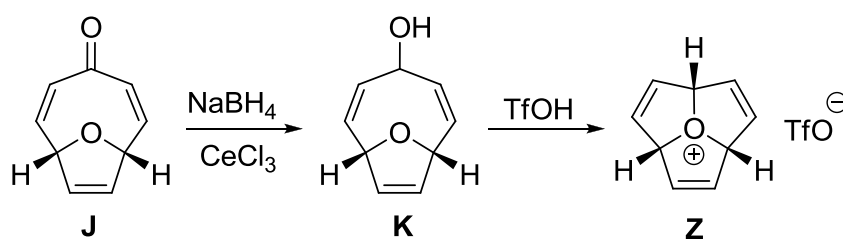


Окисление спирта **G** комплексом CrO₃ с пиридином приводит к получению кетона **H**. При действии на него Br₂ может происходить присоединение брома к связи C=C либо бромирование в α-положение к карбонильной группе. Наличие в масс-спектре **I** трёх пиков молекулярного иона в соотношении 1:2:1 указывает на то, что в его структуре присутствуют 2 атома Br (стабильные изотопы брома ⁷⁹Br и ⁸¹Br содержатся в природе в соотношении, близком к 1:1). Если не рассматривать пространственную изомерию, то можно предложить три региоизомерных структуры **I**₁–**I**₃.

Следующая стадия, образование **J**, происходит при действии основания DBU, т.е. представляет собой дегидробромирование. Молярная масса **J** (148 г/моль) соответствует брутто-формуле $C_9H_8O_2$. Из изомеров **I**₁–**I**₃ только **I**₂ может дать продукт такого состава при действии DBU, поскольку в случае остальных соединений возможно отщепление только одной молекулы HBr (отщепление двух молекул должно приводить к стерически напряжённым структурам с тройной связью в цикле или двойным связям в голове моста).



При восстановлении кетона **J** по Луше (системой $NaBH_4/CeCl_3$) образуется спирт **K**. При действии на него TfOH получается соль **Z**, катион которой имеет ось симметрии третьего порядка.



2. Простейший триалкилоксониевый катион, дающий лишь один сигнал в спектрах ЯМР 1H и ^{13}C – $(CH_3)_3O^+$. Учитывая массовую долю углерода в соли, можно вычислить её молярную массу $M = 12.01 \cdot 3 / 0.2436 = 147.9$ г/моль. Тогда молярная масса аниона составляет 86.8 г/моль. Такое отличие молярной массы от целого числа даёт основания предполагать, что анион содержит атом бора (атомная масса бора составляет 10.8 г/моль). Тогда на остальные элементы в

составе аниона приходится 76 г/моль, что соответствуют четырём атомам F. Таким образом, этой солью является $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ (соль Меервейна). Также анион можно определить и перебором. Катион триметиллоксония очень легко взаимодействует с нуклеофилами, поэтому соль с этим катионом может существовать только при условии, что анион будет ненуклеофильным. Таких анионов не так много: наиболее распространены BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , ClO_4^- , TfO^- . Из этих вариантов по молярной массе подходит только BF_4^- . Соль $(\text{CH}_3)_3\text{O}^+\text{BF}_4^-$ используется в органическом синтезе в качестве сильного метилирующего реагента.

Литература: M. Mascal, N. Hafezi, N.K. Meher, J.C. Fettinger, *J. Am. Chem. Soc.*, **2008**, 130, 13532–13533.

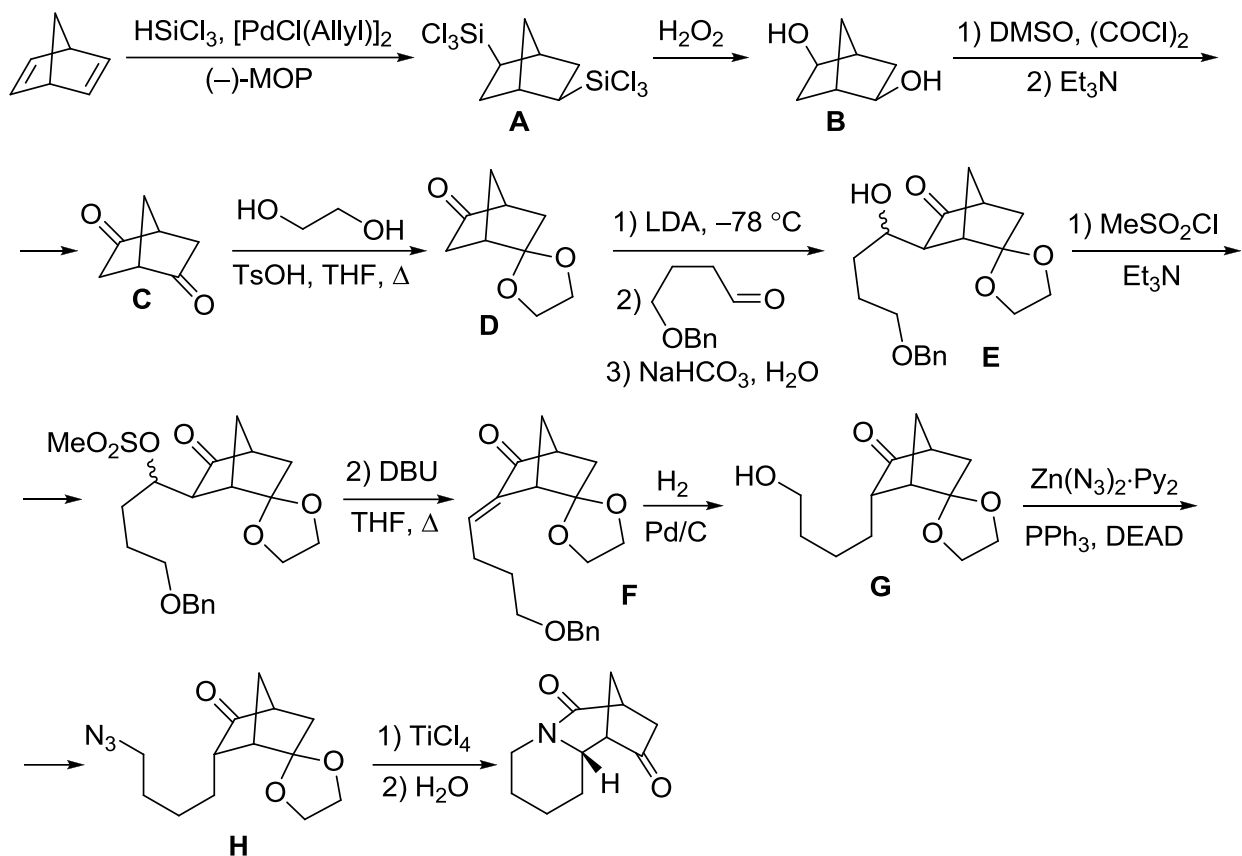
Система оценивания:

1.	Структуры соединений A–K – по 1.5 балла Структуры солей X , Y и Z – по 2 балла	22.5 балла
2.	Состав соли – 1.5 балла Применение соли – 1 балл	2.5 балла
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи 3 (автор: Котовщиков Ю.Н.)

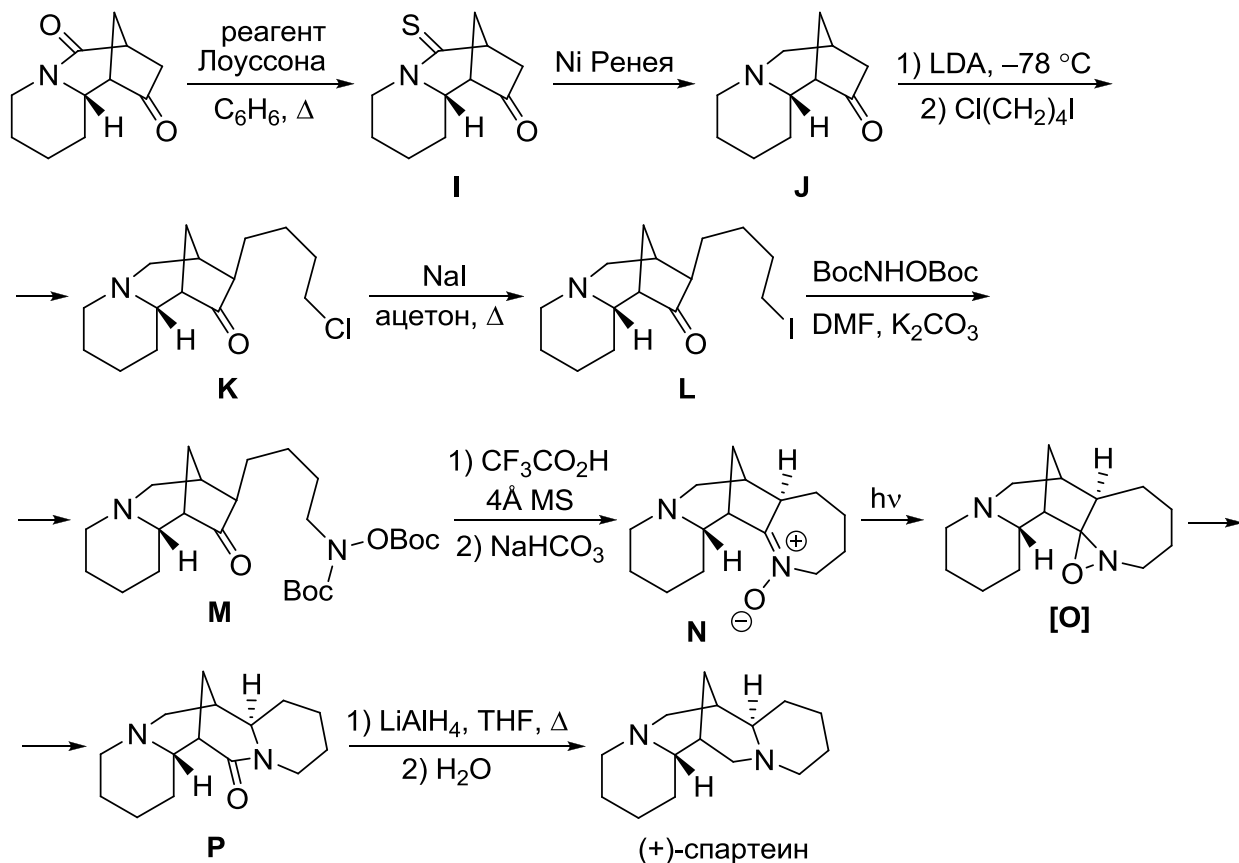
1. На первой стадии происходит энантиоселективное Pd-катализируемое гидросилилирование обеих двойных связей норборнадиена. Региоселективность гидросилилирования можно установить исходя из наличия в **A** оси симметрии второго порядка. При окислении пероксидом водорода кремнийорганическое соединение **A** превращается в диол **B**. О том, что происходит окисление именно до диола, можно догадаться по реагентам на следующей стадии – окислению диола **B** по Сверну в дикетон **C**. Далее одна из карбонильных групп реагирует с этиленгликолем с образованием кетала **D**. На следующей стадии LDA депротонирует атом углерода в α -положении к карбонильной группе, после чего образующийся енолят-ион нуклеофильно присоединяется по связи $\text{C}=\text{O}$ 4-(бензилокси)бутанала. Последующая стандартная обработка водным раствором гидрокарбоната натрия приводит к

получению соединения **E**. Последовательное протекание двух стадий, требующих наличия карбонильной группы (превращение **C** → **D** → **E**) указывает на то, что на предшествующих стадиях окисления (превращение **A** → **B** → **C**) реагировали обе функциональные группы. В то же время с этиленгликолем взаимодействовала только одна карбонильная группа, поскольку в противном случае депротонирование и последующая реакция с 4-(бензилокси)бутаналем были бы невозможны. Взаимодействие спирта **E** с мезилхлоридом приводит к образованию мезилата. При его дальнейшем нагревании с основанием DBU происходит элиминирование MeSO_3H с образованием сопряжённого ненасыщенного кетона **F** (элиминирование с образованием сопряжённой π -системы будет термодинамически более выгодным, чем альтернативный вариант образования изолированной дизамещённой двойной связи). Дальнейшее гидрирование на палладиевом катализаторе приводит к восстановлению связи $\text{C}=\text{C}$, а также к удалению защитной бензильной группы, о чём можно догадаться по следующей стадии – реакции Мицунобу, требующей наличия свободной гидроксильной группы. Эта реакция приводит к образованию азиды **H**. Его взаимодействие с TiCl_4 представляет собой внутримолекулярную реакцию Шмидта с одновременным расщеплением кетала (структура продукта дана в условии).

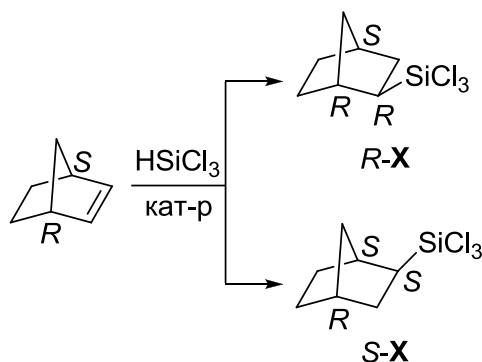


По масс-спектрометрическим данным, молярная масса **I** составляет 209 г/моль, что на 16 г/моль больше, чем масса открытого в условии соединения. Такое отличие указывает на формальную замену одного из атомов кислорода на атом серы. Последующее действие никелем Ренея приводит к гидродесульфуризации. Таким образом, в результате двух этих стадий одна из групп C=O формально превращается в группу CH₂. Однозначно можно сказать, что данные превращения протекают с амидной группой, поскольку, если бы они протекали с карбонильной группой, то дальнейшая функционализация с образованием спартеина была бы невозможной ввиду полной насыщенности двухуглеродного мостика. Напротив, при таком двухстадийном восстановлении амидной группы получается бициклический фрагмент с общим для двух циклов атомом азота, присутствующий в молекуле спартеина. Далее кетон **J** депротонируют с помощью LDA по α-положению к карбонильной группе. Образующийся енолят-ион алкилируется 1-иод-4-хлорбутаном по атому углерода. Поскольку иодид-ион является более хорошей уходящей группой, чем хлорид-ион, то замещаться будет именно **Г**. На

следующей стадии происходит нуклеофильное замещение атома хлора в **K** на атом иода под действием иодида натрия в ацетоне (протекание данной реакции также указывает на то, какой из галогенов замещался на предыдущей стадии). Далее атом иода в **L** нуклеофильно замещается производным гидроксиламина H_2NHOH с образованием соединения **M**. При действии трифторуксусной кислоты происходит удаление защитных *tert*-бутоксикарбонильных групп. Получившийся алкилгидроксиламин внутримолекулярно взаимодействует с карбонильной группой с образованием циклического нитрона **N**. На образование нитрона указывает масса молекулярного иона в масс-спектре, а также отсутствие характерного для кетонов сигнала при 205–220 м.д. в спектре ЯМР ^{13}C (вместо него наблюдается сигнал при 158.6 м.д.). При УФ-облучении нитрона **N** вначале происходит нуклеофильная атака отрицательно заряженного атома кислорода по атому углерода с образованием трёхчленного гетероцикла. Далее интермедиат **O** перегруппировывается в амид **P**, о чём можно догадаться по структуре спартеина, а также исходя из того, что вещества **N**, **O** и **P** являются изомерами. На последней стадии амидная группа восстанавливается в аминогруппу с образованием (+)-спартеина.



2. При гидросилилировании норборнена возможно образование двух энантиомерных продуктов **X** с конфигурациями хиральных центров (1*R*,2*R*,4*S*) и (1*S*,2*S*,4*R*) (обозначим их как *R*-**X** и *S*-**X**, соответственно).



Из схемы синтеза спартеина можно установить, что преобладающим энантиомером является *R*-**X**, хотя стоит отметить, что для ответа на поставленный вопрос выбор преобладающего энантиомера можно сделать произвольным образом. Обозначим как *r* и *s* мольные доли двух энантиомеров. Несложно заметить, что энантиомерный избыток (переведённый в доли от единицы) фактически представляет собой разность этих мольных долей, $ee = r - s$. С учётом того, что $r + s = 1$, получаем

$$r = \frac{ee + 1}{2} = \frac{1.93}{2} = 0.965$$

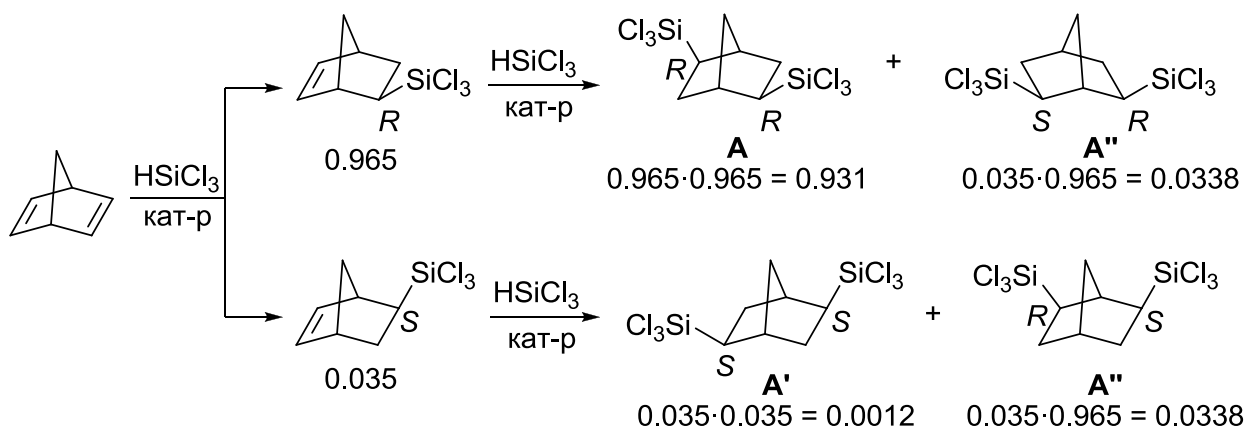
Далее рассмотрим гидросилилирование норборнадиена. В этом случае образуется смесь трёх стереоизомеров – **A**, **A'** и **A''**, при этом **A** и **A'** – это пара энантиомеров, **A''** – ахиральный диастереомер (*мезо*-форма). Учитывая, что известна энантиоселективность реакции присоединения HSiCl_3 по одной двойной связи в случае норборнена, можно вычислить мольные доли стереоизомеров **A**, **A'** и **A''**:

$$x(\mathbf{A}) = 0.965 \cdot 0.965 = 0.931; \quad x(\mathbf{A}') = 0.035 \cdot 0.035 = 0.0012; \quad x(\mathbf{A}'') = 2 \cdot 0.965 \cdot 0.035 = 0.0676.$$

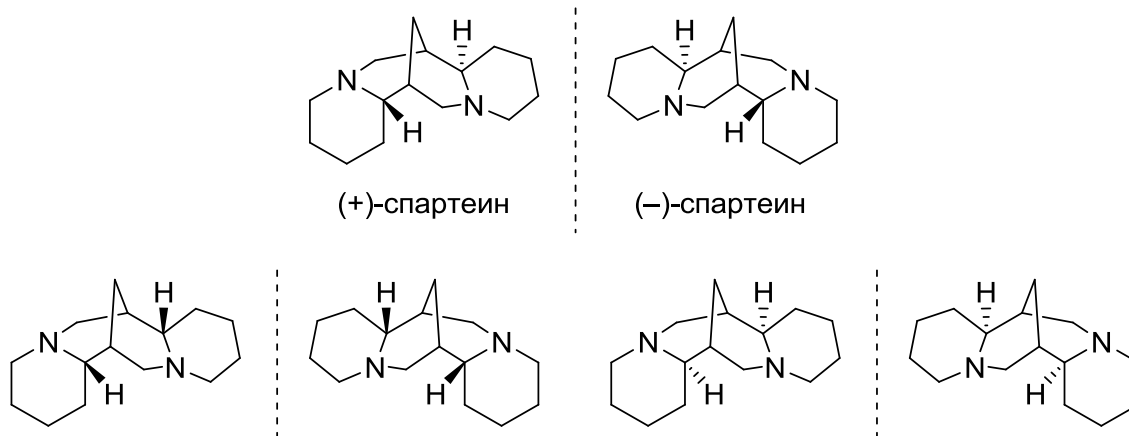
При вычислении энантиомерного избытка (*ee*) количество *мезо*-формы не учитывается:

$$ee = \frac{0.931 - 0.0012}{0.931 + 0.0012} = 0.997 = 99.7\%$$

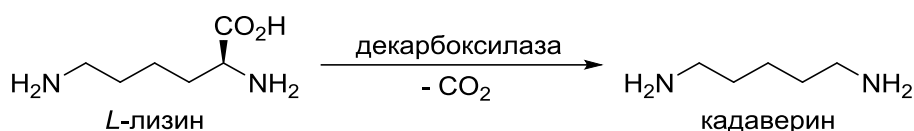
В результате энантиомерная чистота продукта двойного гидросилилирования оказывается выше, чем в случае однократного присоединения. Данная закономерность носит название двойной асимметрической индукции.



3. Общее число стереоизомеров равно 6. Помимо спартеина, могут существовать ещё 2 хиральных диастереомера, каждый из которых, как и спартеин, имеет 2 зеркальных изомера.



4. Судя по брутто-формуле, кадаверин является полностью насыщенным диамином. Из природных α -аминокислот только декарбоксилирование *L*-лизина может привести к образованию такого продукта.



Литература:

- 1) В.Т. Smith, J.A. Wendt, J. Aubé, *Org. Lett.*, **2002**, 4, 2577–2579.
- 2) Т. Hayashi, *Acta Chem. Scand.*, **1996**, 50, 259–266.

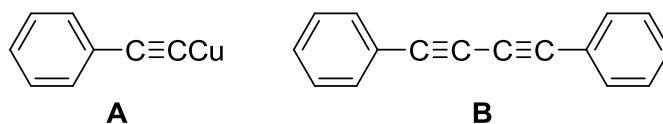
Система оценивания:

1.	Структуры соединений А–Р – по 1.25 балла	20 баллов
2.	Расчёт мольной доли преобладающего энантиомера при гидросилилировании норборнена – 0.5 балла Расчёт энантиомерного избытка соединения А – 2 балла	2.5 балла
3.	Число стереоизомеров – 1 балл	1 балл
4.	Структуры <i>L</i> -лизина и кадаверина – по 0.75 балла	1.5 балла
ИТОГО: 25 баллов		

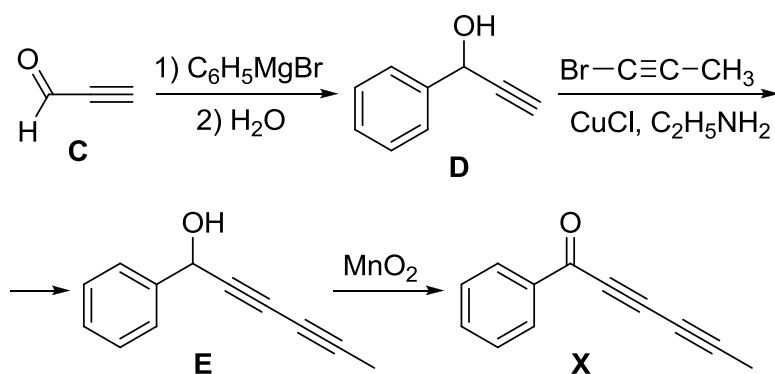
Решение задачи 4 (автор: Трофимов И.А.)

1. Мольное соотношение углерода и водорода в алкине $n(\text{C}) : n(\text{H}) = 94.12/12.01 : 5.88/1.01 = 7.837 : 5.82 = 4 : 3$, откуда его простейшая формула А – C_4H_3 . Однако вещество с такой формулой должно быть радикалом. Тогда алкин имеет формулу C_8H_6 , что соответствует фенилацетилену (вариант $\text{C}_{16}\text{H}_{12}$ не подходит, т.к. имеет молярную массу больше 200 г/моль). Значит, А – фенилацетиленид меди(I). Его окислительная димеризация протекает с

образованием дифенилбутадиина **B**.

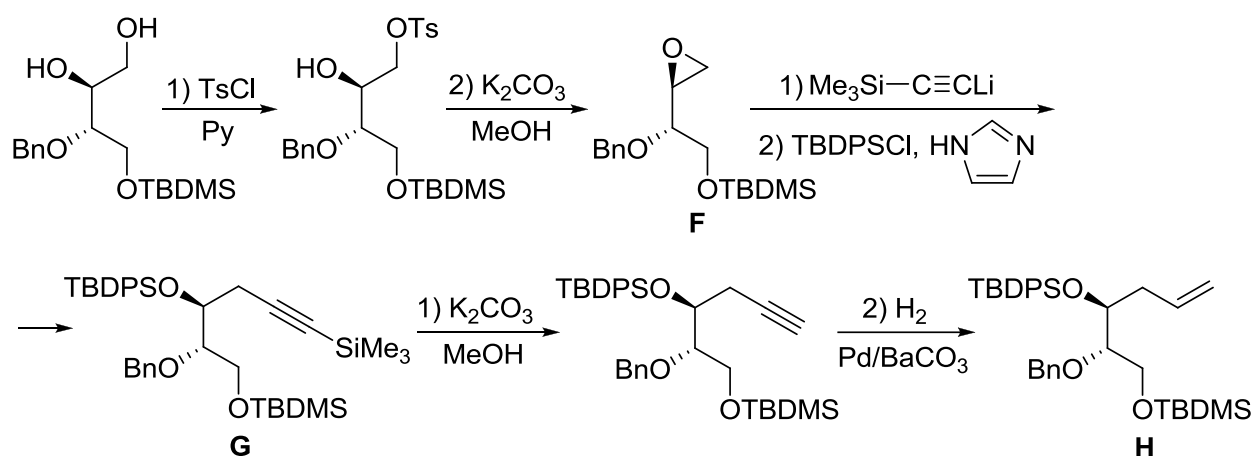


2. Вначале определим структурную формулу исходного вещества **C**. Формуле C_3H_2O соответствуют три вещества – пропиналь $HC\equiv C-CHO$, циклопропенон и кетен строения $H_2C=C=C=O$. Из этих трёх веществ только пропиналь содержит два типа атомов водорода и, следовательно, будет давать два сигнала в спектре 1H ЯМР. Взаимодействие **C** с фенилмагнибромидом идёт по двум параллельным путям – отщепляется атом водорода от тройной связи (так как терминальные алкины обладают более сильными кислотными свойствами, чем бензол), а также реактив Гриньяра присоединяется по карбонильной группе. Поэтому для полного превращения **C** в **D** требуется взять 2 эквивалента фенилмагнибромиды. После стандартной обработки водой образуется соединение **D**, которое далее вводят в реакцию Кадио-Ходкевича с 1-бромпропином в присутствии $CuCl$ и этиламина. При этом происходит сочетание алкиновых фрагментов с образованием диена **E**. Далее гидроксигруппу в **E** окисляют оксидом марганца(IV) до карбонильной с образованием капиллина **X**.



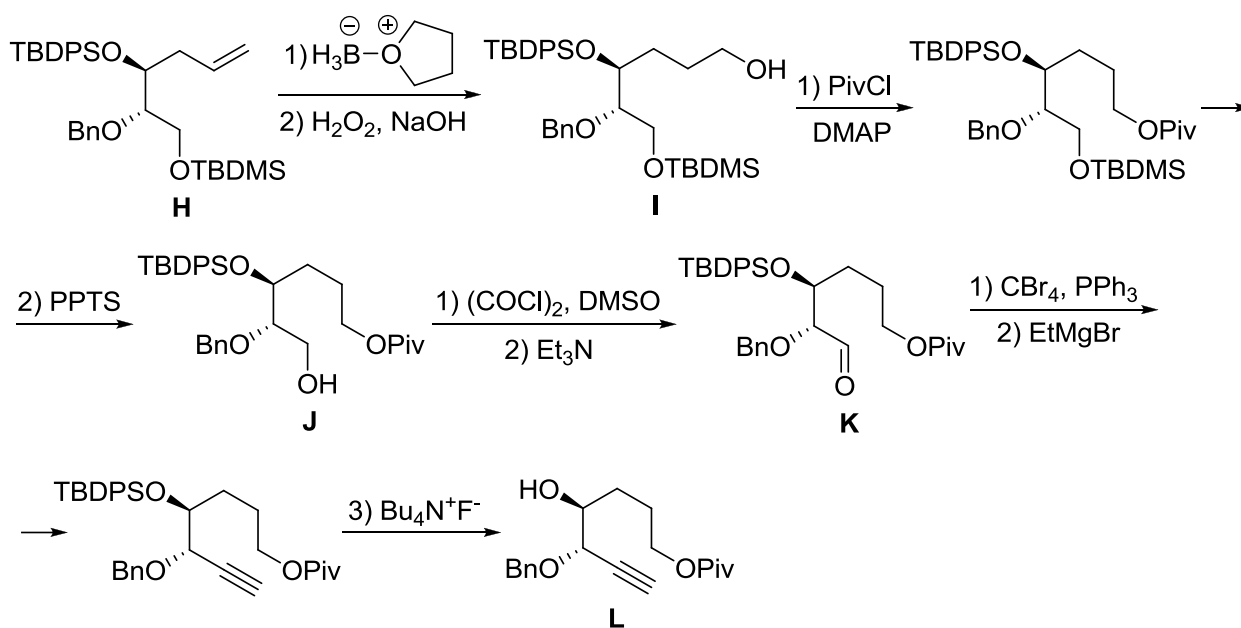
3. При действии 1 эквивалента тозилхлорида происходит тозилирование менее стерически затруднённой первичной гидроксильной группы. Далее под действием основания происходит внутримолекулярное нуклеофильное замещение с образованием эпоксида **F**, который затем раскрывается литийорганическим соединением. В основной среде эпоксиды взаимодействуют с нуклеофилами по механизму S_N2 , поэтому литийорганическое соединение будет атаковать менее стерически затруднённый атом углерода в составе эпоксидного цикла. Далее происходит

постановка *трет*-бутилдифенилсилильной защиты на свободную гидроксильную группу с образованием вещества **G**. Дальнейшая обработка раствором карбоната калия в метаноле позволяет снять триметилсилильную защиту с тройной связи, о чём можно догадаться по наличию в спектре ЯМР ^1H вещества **H** только одного сигнала при ~ 0 м.д. Действительно, сигналы в данной области характерны для протонов метильных групп, связанных с атомом кремния (так, тетраметилсилан является стандартом для калибровки шкалы химических сдвигов в спектроскопии ЯМР ^1H , т.е. его химический сдвиг принят за 0 м.д.). В соединении **G** есть два типа таких метильных групп (в составе защитных групп $-\text{SiMe}_3$ и TBDMS). Группа $-\text{SiMe}_3$ довольно быстро снимается в основной среде, в отличие от группы TBDMS, которая в этих условиях стабильна. Таким образом, при действии карбоната калия на **G** образуется терминальный алкин, который далее гидрируют на катализаторе типа Линдлара, получая соединение **H**.

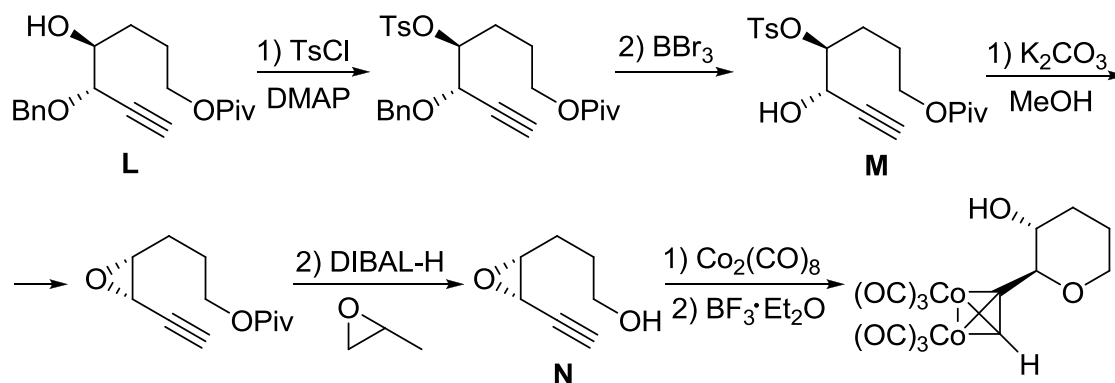


Гидроборирование **H** комплексом $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ с последующей обработкой перекисью водорода приводит к образованию первичного спирта **I**. Далее **I** ацилируют пивалоилхлоридом. Полученное вещество затем обрабатывают тозилатом пиридиния, который является слабой кислотой. По брутто-формуле **J** можно понять, что при этом отщепляется *трет*-бутилдиметилсилильная группа. Далее соединение **J** подвергают окислению по Сверну с образованием альдегида **K**, который затем превращают в терминальный алкин по реакции Кори-Фукса (взаимодействие с $\text{CBr}_4 + \text{PPh}_3$ и этилмагнийбромидом). Далее полученное вещество обрабатывают фторидом тетрабутиламмония для снятия защитной группы TBDPS. О протекании данных превращений также можно догадаться и по брутто-формуле соединения **L**, которая однозначно говорит об

удалении защитной группы, после чего образование терминального алкина можно установить по материальному балансу.

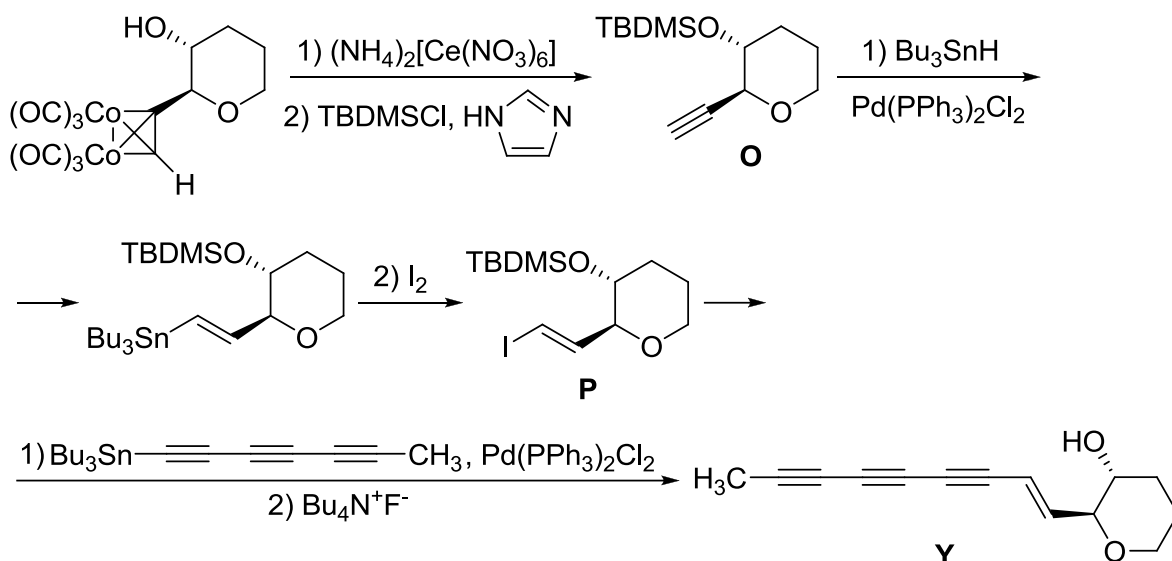


Далее проводят тозилрование свободной гидроксильной группы соединения **L**, после чего снимают бензильную защиту при действии трибромиды бора (кислоты Льюиса). Полученное в результате соединение **M** обрабатывают раствором карбоната калия в метаноле. При этом вновь происходит образование эпоксидного цикла, а дальнейшая обработка восстановителем DIBAL-H позволяет снять пивалоильную защитную группу. Структуру полученного вещества **N** можно проверить по заданной в условии брутто-формуле. Дальнейшее взаимодействие с октакарбонилдикообальтом (внутримолекулярная реакция Николаса) является весьма нетривиальным, однако знание данной реакции не требуется, поскольку структура продукта приведена в условии. О том, что тетрагидропирановый цикл образуется именно на этой стадии, говорит тот факт, что **N** не содержит шестичленных циклов.



Полученное вещество с тетраэдрическим каркасом окисляют с помощью

гексанитроцерата(IV) аммония, а затем ставят защитную TBDMS-группу. По брутто-формуле **O** несложно понять, что экзоциклический фрагмент молекулы (за исключением группы TBDMSO-) представляет собой группу $-C\equiv CH$. Трибутилстаннан присоединяется к кратной связи аналогично диборану, при этом трибутилстаннильная группа оказывается у менее стерически затруднённого концевого атома углерода. Далее проводят реакцию с иодом, замещая группу Bu_3Sn- на атом иода. Полученное вещество **P** вводят в реакцию кросс-сочетания (реакцию Стилле) с оловоорганическим триином, а затем обрабатывают фторидом тетрабутиламмония для удаления защитной группы TBDMS. В результате образуется ихтиотереол **Y**.



4. Учёные обнаружили, что DIBAL-H наряду со сложноэфирной группой также восстанавливает присутствующий в соединении эпоксидный цикл (хотя и медленнее). Поэтому для повышения селективности этой стадии они добавили в реакционную смесь пропиленоксид, который более реакционноспособен по сравнению с эпокси группой субстрата из-за меньших стерических препятствий.

Литература:

- 1) B.W. Nash, D.A. Thomas, W.K. Warburton, T.D. Williams, *J. Chem. Soc.*, **1965**, 2983–2988.
- 2) C. Mukai, N. Miyakoshi, M. Hanaoka, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 5875–5880.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы A и B – по 1 баллу	2 балла
2.	Структурные формулы C–E и X – по 1 баллу	4 балла

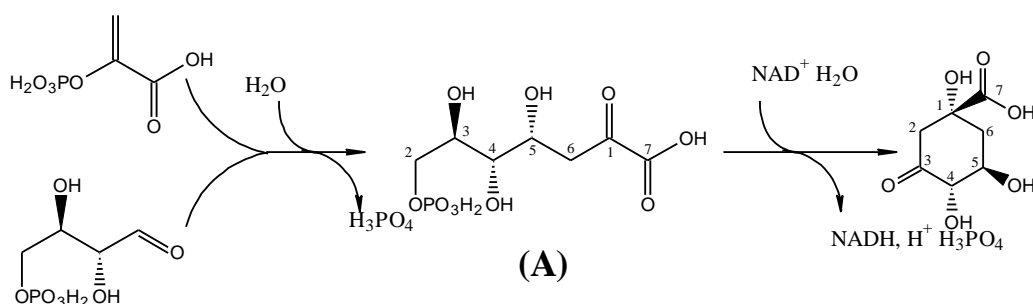
3.	Структурные формулы F-P и Y – по 1.5 балла	18 баллов
4.	Ответ о роли пропиленоксида	1 балл
	ИТОГО:	25 баллов

Химия и жизнь

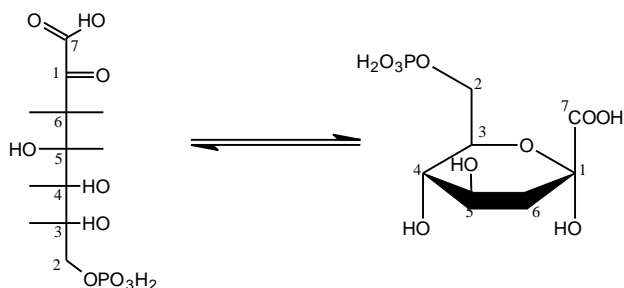
Решение задачи 1 (автор: Ожималов И.Д.)

1. Из информации о том, что шикиматный путь позволяет синтезировать ароматические ядра, можно сделать вывод, что получившиеся аминокислоты должны относиться к ряду ароматических аминокислот. Этому условию отвечают только 3 аминокислоты: фенилаланин, тирозин, триптофан.

2. На первых стадиях шикиматного пути происходит взаимодействие фосфоенолпирувата и d-эритрозо-4-фосфата, которое напоминает альдольную конденсацию с гидролизом фосфоэфирной группы, в результате чего образуется ДАГФ дезокси-d-арабино-гепт-2-улозонат-7-фосфат. При этом важно соблюсти правильную конфигурацию атомов углерода: углероды из d-эритрозо-4-фосфата сохраняют свою конфигурацию, а пятый углерод приобретает после конденсации R-конфигурацию, что можно понять из конечного продукта 3-дегидрохинной кислоты.

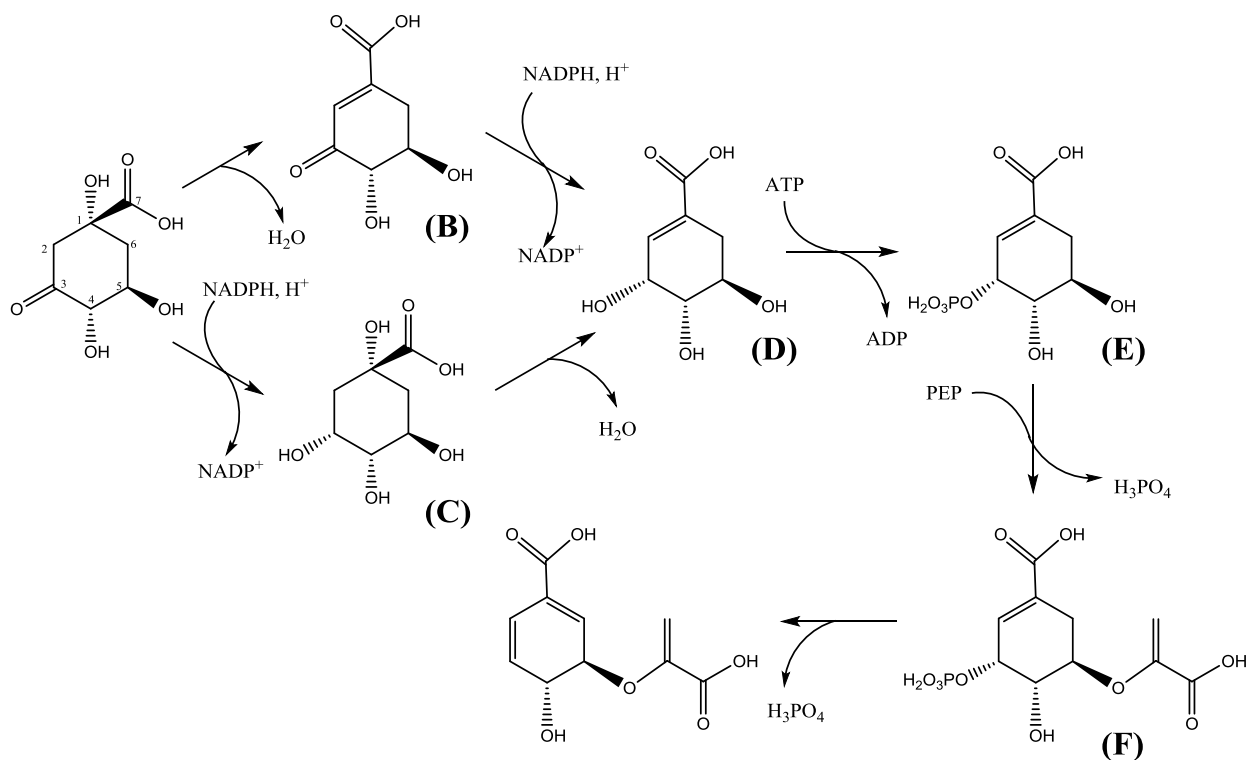


3. Построить проекцию Хеурса будет удобнее, предварительно построив проекцию Фишера. Гидроксильные группы в проекции Фишера, расположенные слева, оказываются под пиранозным циклом, справа – над циклом, причем гидроксильная группа при аномерном атоме углерода направлена вниз, поскольку в последующие превращения вовлекается α-пиранозная форма.



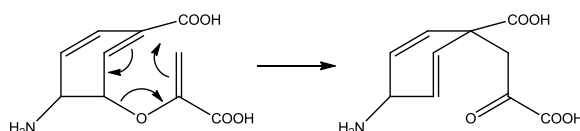
4. Получение шикимовой кислоты идет через 2 стадии - восстановление и дегидратацию, причем не важно, в каком порядке. Из структуры хоризмовой

кислоты можно понять, что гидроксильные группы при четвертом и пятом атомах углерода не будут задействованы в данных превращениях. Теперь нужно выбрать атомы 3-дегидрохинной кислоты, по которым происходит восстановление и дегидратация. Если первой стадией будет восстановление, а затем дегидратация, то тогда у нас есть несколько возможных структур **C**, где сначала восстанавливается кето-группа до -ОН, а потом уходит вода с первого или третьего атомов углерода. Однако если первой стадией будет дегидратация, то остается всего один вариант – дегидратация по первому атому углерода и восстановление кето-группы (не двойной связи, т.к. фосфорилирование идет по третьему атому углерода). Тогда вещество **B** – продукт дегидратации, где образовалась двойная связь между первым и вторым атомами углерода (между первым и шестым является неверным ответом, т.к. такая двойная связь не будет сопряжена с кето-группой и реакция будет более энергетически затратной). Вещество **C** – продукт восстановления кето-группы, а **D** – шикимовая кислота, где есть и двойная связь, и восстановлена кето-группа. Вещество **E** – шикимовая кислота, фосфорилированная по гидроксилу у третьего атома углерода. Далее происходит присоединение енол-пирувата с образованием 5-карбоксивинил-шикимат-3-фосфата (вещество **F**). И завершающей стадией получения хоризмата является 1,4 элиминирование фосфорной кислоты.

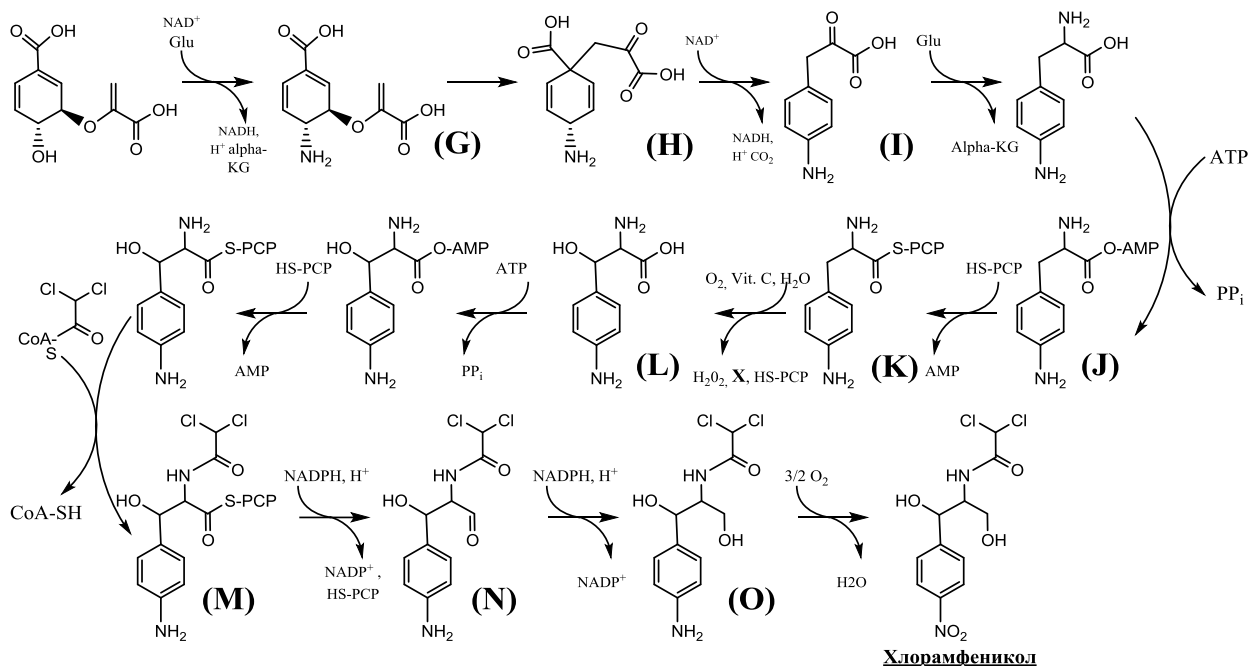


5. Для решения остальной части биосинтеза хлорамфеникола

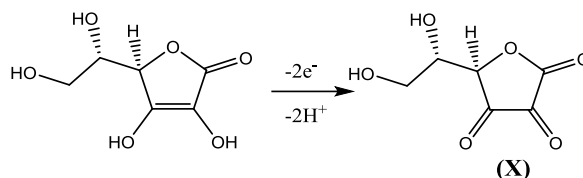
необходимо внимательно прочитать указания к решению. Первая стадия – реакция переаминирования, с предварительным восстановлением гидроксильной группы при четвертом атоме углерода (вещество **G**), что можно понять по расположению аминогруппы в промежуточном метаболите, приведенном в схеме. Превращение **G** в **H** – реакция перегруппировки Кляйзена, поэтому стоит перерисовать **G** в более удобной форме, чтобы было понятнее расположение винилаллилового эфира:



Далее происходит декарбоксилирование и ароматизация с образованием вещества **I**, которое потом вовлекается в реакцию переаминирования, где его α -карбонильная группа замещается на аминогруппу. На следующих стадиях происходит перенос полученного вещества из одного домена белка в другой, при помощи пептидил переносящего белка. Чтобы присоединить наш метаболит к HS-PCP необходимо предварительно активировать его карбоксильную группу, модифицировав ее аденозинмонофосфатом. Именно это и происходит на стадии получения вещества **J**, которое потом переносится на PCP, образуя **K**. Следующая стадия не такая очевидная – β -гидроксилирование (вещество **L**), что можно понять, посмотрев на остальные стадии и на конечный продукт – хлорамфеникол. Кофактором такого превращения является аскорбиновая кислота, обладающая антиоксидантными свойствами и связывающая опасный для клетки «активный» кислород. Первые две стадии образования **M** аналогичны предыдущим. Далее N-ацилтрансфераза переносит не совсем обычную дихлорацильную группу с кофермента A на α -аминогруппу. Карбоксильная группа образовавшегося **M** восстанавливается двумя эквивалентами NADPH, H^+ , а далее происходит нитрификация аминогруппы в бензольном кольце, проходящая в несколько стадий, в результате чего получается нитрогруппа в конечном веществе.



6. Окисление аскорбиновой кислоты происходит по следующей схеме:



7. Связывание хлорамфеникола с рибосомой происходит обратимо по реакции:



константа которого и есть константа устойчивости комплекса RL. Блокируя сайты трансляции, хлорамфеникол делает рибосому функционально неактивной, то есть понижается количество свободных рибосом, способных связаться с и-РНК и синтезировать белок, а значит уменьшается и эффективность синтеза белка в целом. Тогда из условия о том, что эффективность биосинтеза снижается в 5 раз, можем сказать, что концентрация незаблокированных рибосом уменьшилась в 5 раз: $\frac{[RL]}{R_0} = \frac{4}{5}$, а $\frac{[RL]}{[R]} = \frac{4}{1}$. Нам необходимо найти исходное количество хлорамфеникола. Исходя из уравнения материального баланса: $L_0 = [L] + [RL] = \frac{[RL]}{[R]K} + [RL] = \frac{4}{K} + \frac{4}{5}R_0$. Далее нам надо найти R_0 , причем необходимо учесть, что рибосомы находятся только внутри бактерии, а не во всем растворе.

$$R_0 = \frac{n}{N_a \left(\frac{d}{2}\right)^2 \pi h} = \frac{20000}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot \left(\frac{0,5 \cdot 10^{-5}}{2}\right)^2 \pi \cdot 5 \cdot 10^{-5}} = 3,383 \cdot 10^{-5} M.$$

$$L_0 = \frac{4}{K} + \frac{4}{5} R_0 = \frac{4}{5 \cdot 10^5} + \frac{4}{5} \cdot 3,383 \cdot 10^{-5} = 3,507 \cdot 10^{-5} M.$$

$$m = M \cdot \nu = 323 \cdot 3,507 \cdot 10^{-5} \cdot 0,01 = 1,13 \cdot 10^{-4} \text{ г}$$

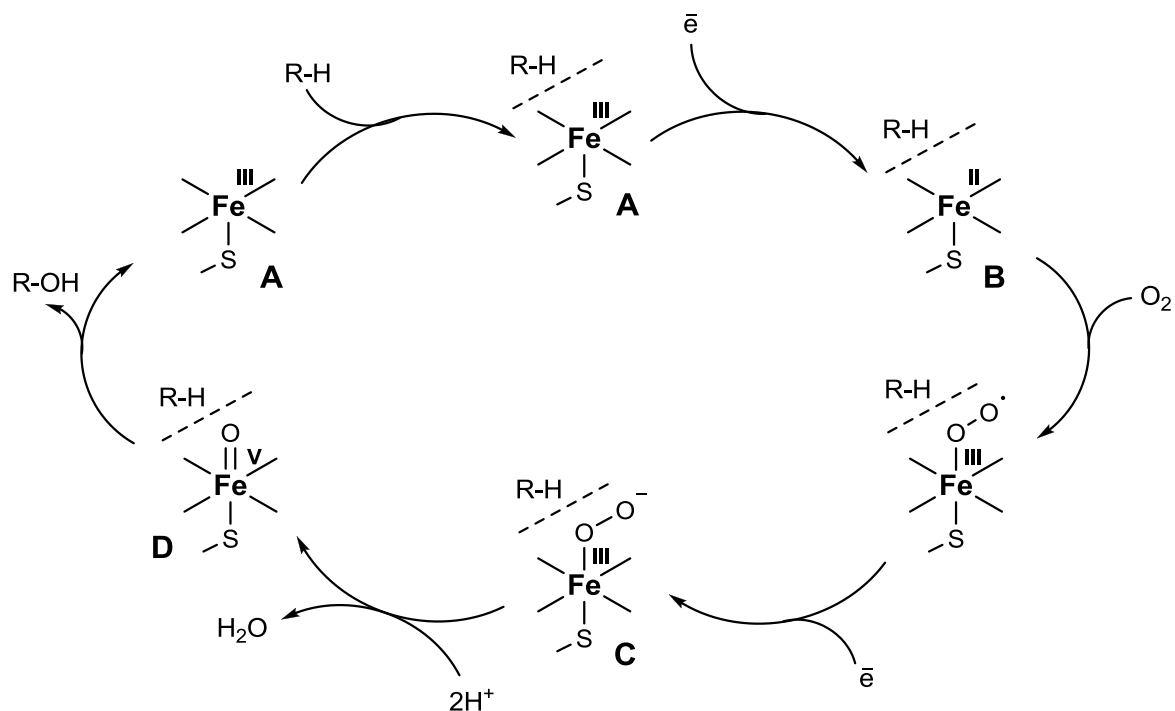
Система оценивания:

1.	За каждое верное название аминокислоты – 0.5 балла <i>За упоминание ароматических аминокислот (без перечисления названий) – 0.5 балла.</i>	1.5 балла
2.	Структурная формула A с верной конфигурацией хиральных центров <i>Структурная формула A с неверной (или отсутствующей) конфигурацией хиральных центров – 0.5 балла</i>	1.5 балла
3.	Правильное построение A в проекции Хеурса	1 балл
4.	Структурные формулы B - F – по 1.5 балла	7.5 баллов
5.	Структурные формулы G, I-O – по 1 баллу Структурная формула H – 1.5 балла	9.5 баллов
6.	Структурная формула дегидроаскорбиновой кислоты	1 балл
7.	Расчет общей концентрации рибосом R_0 - 1 балл Расчет общей концентрации хлорамфеникола L_0 - 1 балл Расчет массы хлорамфеникола m - 1 балл	3 балла
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи 2 (автор: Зима А.М.)

1. Анализ схемы каталитического цикла цитохрома P450 показывает, что окисление RH в ROH происходит на стадии превращения **D** в **A**. Следовательно, **D** представляет собой высоковалентный комплекс железа. После окисления железо понижает свою степень окисления, переходя в железо(III) или железо(II). Поскольку при превращении **A** в **B** железо принимает один электрон, логично предположить, что в соединениях **A** и **C** железо находится в степени окисления +3, а в **B** – в степени окисления +2. Тогда добавленный к открытому на схеме комплексу электрон образует отрицательный заряд на кислороде в комплексе **C**. Далее добавление одного протона приводит к образованию гидропероксокомплекса железа(III), а последующее протонирование концевго атома кислорода – к отщеплению молекулы воды. В соединении **D** остается группа Fe=O, которая как раз и

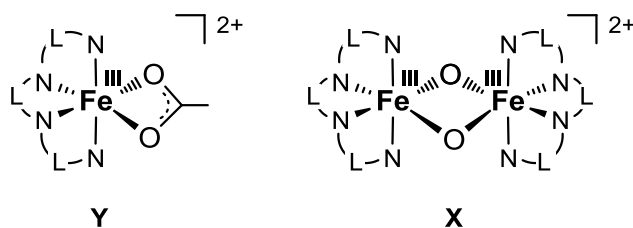
осуществляет процесс селективного окисления. Если считать, что остальные лиганды, занимающие 5 координационных мест, не претерпевают изменений, то степень окисления железа в **D** можно определить формально из условия сохранения зарядов. До начала реакции было $+3$ (Fe^{3+}) -2 (O_2^{2-}) $+2$ (2H^+), а после $-+x$ (Fe^{x+}) -2 (O^{2-}). То есть железо находится в формальной степени окисления $+5$.



2. Из условия известно, что при исходной концентрации комплекса **X** 0.02 М в растворе содержится 0.04 М ионов железа(III), то есть катион **X** представляет собой димер. Кроме того, логично предположить, что комплекс **Y** также содержит железо в степени окисления $+3$, поскольку он образуется путем добавления к **X** уксусной кислоты. Считая, что *N*-донорный лиганд не претерпевает изменений, получаем, что в координационной сфере железа изменяются лиганды только в двух координационных местах из шести, причем наиболее вероятными кандидатами на эту роль являются анионы CH_3COO^- и OH^- . Рассчитаем состав двух лабильных координационных мест. Для **X/2**, **Y** и **Z** имеем $0.907 : 1 : 1.028 = 1 : 1.103 : 1.128$, то есть молярные массы двух лигандов в **Y** и **Z** соотносятся как $0.103 : 0.135 = 1 : 1.29 = 58 : (16 \cdot 3 + 12 \cdot 3 + 3 = 75)$. Таким образом, с учетом погрешности округления катионы **Y** и **Z** отличаются на один атом кислорода (разумных вариантов для гидроксид-аниона нет). Кроме того, исходя из способов получения комплексов **Y** и **Z** логично предположить, что в **Y** оба координационных места заняты

ацетатным лигандом. Поскольку координационное число железа не изменяется, **Y** представляет собой комплекс железа(III) с бидентантно координированной уксусной кислотой. Аналогично найдем для **X** $1.848 : 1 : 1.028 = 1.798 : 0.973 : 1$, для $\mathbf{X}/2$ $(1-0.899) : (1-0.973) = 0.101 : 0.027 = 3.74 : 1 = 60 : 16$, то есть если потеря массы для **Y** относительно **Z** составляет один атом кислорода, то потеря массы для $\mathbf{X}/2$ относительно **Z** составляет одну молекулу уксусной кислоты (или ацетат-анион, что более разумно). Тогда логично предположить, что катион **X** представляет собой димер с кислородными мостиками (или гидроксо-мостиками, что в силу точности вычислений тоже можно считать верным).

Также установить структуры неизвестных комплексных катионов **X** и **Y** можно путем определения молярной массы *N*-донорного лиганда ($M_Y = x + 55.85 + 59$, $M_Z = x + 55.85 + 75$, откуда $1.028 \cdot (x + 55.85 + 59) = x + 55.85 + 75$ и $x = 456.6$ г/моль).



3. Из приведенной в условии кинетической схемы видно, что частица **Z** распадается в соответствии с кинетикой первого порядка, значит, ее концентрация зависит от времени следующим образом: $C = C_0 \exp(-k_1(\mathbf{Z}) \cdot t)$. Тогда время полураспада частицы связано с константой скорости уравнением $\ln 2 = k_1(\mathbf{Z}) \cdot 6.4 \cdot 60$, $k_1(\mathbf{Z}) = 1.8 \cdot 10^{-3} \text{ c}^{-1}$.

На 99% частица распадется за $-\frac{\ln 0.01}{1.8 \cdot 10^{-3}} = 2558 \text{ c} = 42.6$ мин.

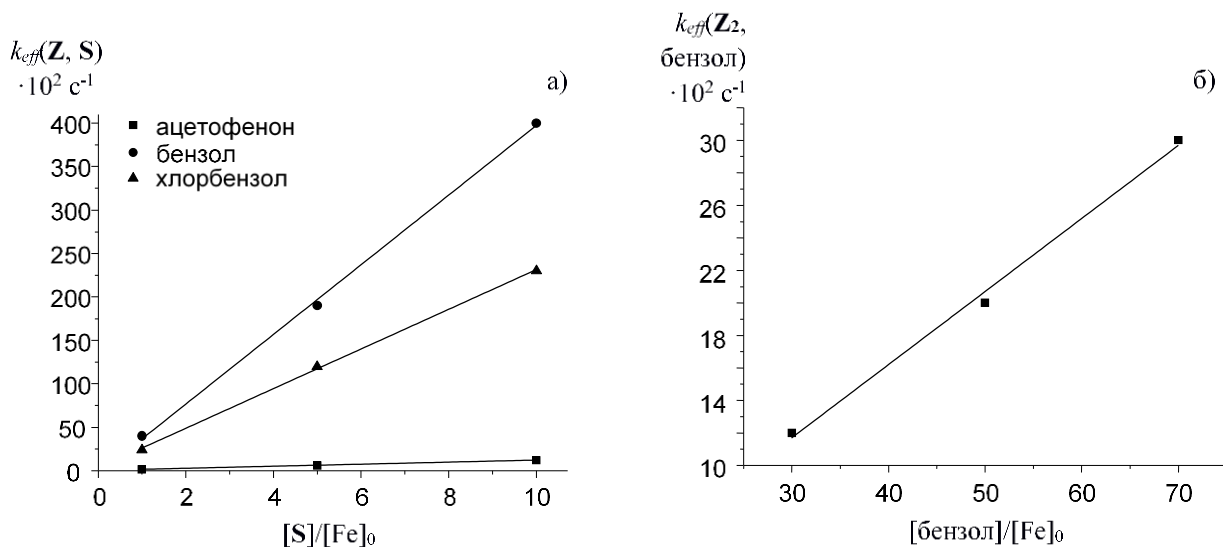
4. Найдем выражение для зависимости $\mathbf{Z}_2(\mathbf{Z}_1, t)$ через константы $k_1(\mathbf{Z}_2)$ и k_3 . Вкладом стадии распада \mathbf{Z}_1 можно пренебречь, поскольку известно, что \mathbf{Z}_1 быстро превращается в \mathbf{Z}_2 . Для начала заменим обозначения в приведенном в справочной информации уравнении на соответствующие нашей кинетической схеме: $\mathbf{Z}_2 = \frac{k_3}{k_1(\mathbf{Z}_2) - k_3} C_0 e^{-k_3 t} + a e^{-k_1(\mathbf{Z}_2) t}$, где C_0 – начальная концентрация \mathbf{Z}_1 . Далее определим неизвестную константу a . Для этого воспользуемся граничным условием: при $t = 0$ по условию концентрации \mathbf{Z}_1 и \mathbf{Z}_2 равны, то есть $\mathbf{Z}_2 = C_0$. Тогда $C_0 = \frac{k_3}{k_1(\mathbf{Z}_2) - k_3} C_0 + a$ и $a = C_0 \frac{k_1(\mathbf{Z}_2) - 2k_3}{k_1(\mathbf{Z}_2) - k_3}$. Выразим

концентрацию Z_2 через

$$Z_1 = C_0 \exp(-k_3 \cdot t), \quad Z_2 = \frac{k_3}{k_1(Z_2) - k_3} C_0 \left(e^{-k_3 t} + \frac{k_1(Z_2) - 2k_3}{k_3} e^{-k_1(Z_2)t} \right) = \\ = \frac{k_3}{k_1(Z_2) - k_3} Z_1 \left(1 - \frac{2k_3 - k_1(Z_2)}{k_3} e^{(k_3 - k_1(Z_2))t} \right).$$

Подставим значения: $k_3 - k_1(Z_2) = -10^{-3}$, $\frac{2k_3 - k_1(Z_2)}{k_3} = 0.6$, найдем $k_3 = 2.5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$, $k_1(Z_2) = 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$.

5. Найдем бимолекулярную константу скорости $k_2(Z, S)$. В этом случае протекают две параллельные реакции – распад частицы с константой $k_1(Z, S)$ и взаимодействие с ареном с константой $k_2(Z, S)$. Концентрация частицы в системе составляет около $0.04 \cdot 0.01 = 4 \cdot 10^{-4} \text{ М}$, что минимум на два порядка меньше концентрации арена ($0.04 \cdot 1 = 4 \cdot 10^{-2} \text{ М}$), то есть взаимодействие частицы с субстратом описывается кинетикой псевдопервого порядка. Тогда концентрация частицы от времени будет зависеть следующим образом: $Z = C_0 \exp(-(k_1(Z) + k_2(Z, S) \cdot S) \cdot t)$, то есть $k_{eff} = k_1(Z) + k_2(Z, S) \cdot S$. Значение искомой константы можно оценить либо построив график, либо по любым двум точкам.



Графики зависимостей наблюдаемых констант скоростей распада частиц Z (а) и Z_2 (б) от отношения $[S]/[Fe]_0$ и типа субстрата.

Таким образом, получим: $k_2(Z, \text{ацетофенон}) = 3.0 \cdot 10^{-1} \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $k_2(Z, \text{бензол}) = 10 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$, $k_2(Z, \text{хлорбензол}) = 5.8 \text{ М}^{-1} \text{ с}^{-1}$. Ряд по увеличению реакционной способности субстратов по отношению к частице Z выглядит так: ацетофенон < хлорбензол < бензол.

Даже не прибегая к дополнительным расчетам, видно, что частица Z_2

менее реакционноспособна, чем Z . Поэтому, согласно условию о меньшей реакционной способности Z_1 по сравнению с превращением Z_1 в Z_2 , ряд возрастания реакционной способности частиц выглядит таким образом: $Z_1 < Z_2 < Z$. Бимолекулярную константу взаимодействия Z_2 с бензолом можно оценить исходя из предположения, что $k_2(Z_2, S) \cdot S \gg k_1(Z_2, S), k_3$. В таком случае $k_{eff} = k_2(Z_2, S) \cdot S$ и $k_2(Z_2, \text{бензол}) = 1.1 \cdot 10^{-1} \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$.

6. Поскольку в описанном эксперименте концентрация частицы Z в отсутствие бензола поддерживается постоянной, а сразу после добавления бензола частица не наблюдается, то значит, она количественно с ним прореагировала до распада. Максимальная концентрация частицы составляет $2 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, следовательно, считая из кинетики распада оксокомплекса железа(V), фенола должно получиться именно столько (время проведения эксперимента закладывалось с избытком). Поскольку фенол являлся единственным продуктом окисления в концентрации $1.8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$ и эта концентрация хорошо согласуется с оценочным количеством фенола из ЭПР эксперимента, значит, весь продукт был получен в результате окисления бензола именно частицей Z , что подтверждает ключевую роль частицы Z в окислении.

Частица Z имеет электрофильную природу, что подтверждается уменьшением скорости реакции Z с аренами, содержащими акцепторные заместители в ароматическом кольце. Поэтому тип механизма – электрофильное ароматическое замещение.

Система оценивания:

1. Строение соединений A – D	1·4 = 4 балла
Степень окисления железа в соединениях A, B и D	0.5·3 = 1.5 балла
2. Строение комплексных катионов X и Y	1.5·2 = 3 балла
3. Значение константы $k_1(Z)$	1.5 балла
Время, за которое она распадется на 99%	1 балл
4. Нахождение зависимости $Z_2(Z_1, t)$ в общем виде через неизвестные константы скорости	3 балла
Расчет значений констант $k_1(Z_2)$ и k_3	1·2 = 2 балла
5. Ряд по возрастанию реакционной способности частиц	1 балл
Ряд по возрастанию реакционной способности аренов	1 балл
Расчет значений бимолекулярных констант $k_2(Z_i, S)$	1·4 = 4 балла
6. Оценка концентрации фенола	1 балл

Аргументированный вывод о ключевой роли частицы **Z** в окислении аренов
Механизм электрофильного ароматического замещения

1 балл

1 балл

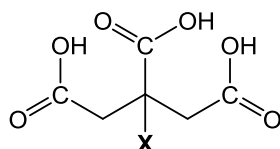
ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи 3 (автор: Веденский В.А.)

Рассмотрим приведенный ^{13}C ЯМР-спектр. Исходя из интенсивностей сигналов, можно сделать вывод, что молекула кислоты содержит 6 атомов углерода (1+2+1+2), также известно, что кислота трикарбоновая. Сигналы в районах 45 ppm(4) и 77 ppm(3) являются характерными для sp^3 -гибридных атомов углерода, но с заместителями разной электроотрицательности. Сигнал со сдвигом 175 ppm(2) – двум симметричным карбоксильным атомам углерода, а сигнал 178 ppm(1) является сигналом ещё одного карбоксильного атома углерода, но находящегося на оси симметрии, как и сигнал (3).

Таким образом, молекула имеет фрагменты $\text{X}-\text{C}-\text{CO}_2\text{H}$ (как ось симметрии, так как относительная интенсивность сигналов равна 1) и, вероятно, $-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ (таких фрагмента два, так как они симметричны относительно первого фрагмента – оси симметрии).

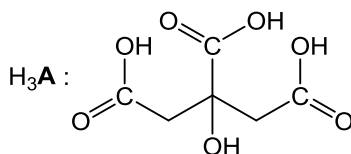
Получаем структурную формулу:



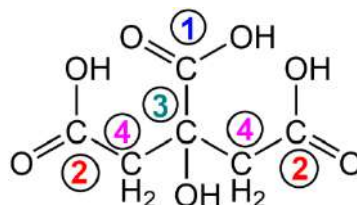
Для расчета молекулярной массы заместителя воспользуемся данными о массовой доле:

$$M_{acid} = \frac{12 \cdot 6}{0.3751} = 192 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

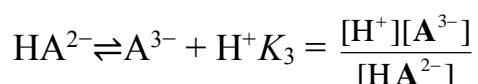
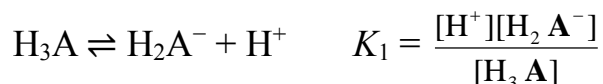
На заместитель приходится $192 - 12 \cdot 6 - 7 - 16 \cdot 6 = 17$ г/моль, что соответствует молярной массе группы OH . Таким образом, это лимонная кислота:



2. Исходя из п. 1:



3. Для расчета констант кислотности запишем равновесия, описывающие процессы диссоциации



При $\text{pH} = 3.09$ $[\text{H}_3\text{A}] = [\text{H}_2\text{A}^-]$, при этом $K_1 = [\text{H}^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-3.09} = 8.13 \cdot 10^{-4}$.

При $\text{pH} = 3.92$ $[\text{H}_3\text{A}] = [\text{HA}^{2-}]$. Произведение $K_1 \cdot K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{HA}^{2-}]}{[\text{H}_3\text{A}]} = [\text{H}^+]^2$
и $K_2 = \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1} = \frac{10^{-3.92 \cdot 2}}{8.13 \cdot 10^{-4}} = 1.78 \cdot 10^{-5}$.

Аналогичную операцию проведем и с третьей константой равновесия: с учетом того, что при $[\text{H}_3\text{A}] = [\text{A}^{3-}]$: $K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = [\text{H}^+]^3$, отсюда $K_3 = \frac{[\text{H}^+]^3}{K_1 \cdot K_2} = \frac{10^{-4.41 \cdot 3}}{8.13 \cdot 10^{-4} \cdot 1.78 \cdot 10^{-5}} = 4.07 \cdot 10^{-6}$.

4. Рассчитаем суммарное количество всех форм лимонной кислоты, которые будут присутствовать в смеси

$$\frac{8.31 \text{ г}}{210 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.04 \text{ моль}$$

Исходя из того, что отношение количеств, которые необходимо смешать, будет равно $\frac{n(\text{A}^{3-})}{n(\text{HA}^{2-})} = \frac{K_3}{[\text{H}^+]}$, запишем систему уравнений с двумя неизвестными

$$\begin{cases} n(\text{A}^{3-}) + n(\text{HA}^{2-}) = 0.04 \text{ моль} \\ \frac{n(\text{A}^{3-})}{n(\text{HA}^{2-})} = \frac{K_3}{10^{-\text{pH}}} \end{cases}$$

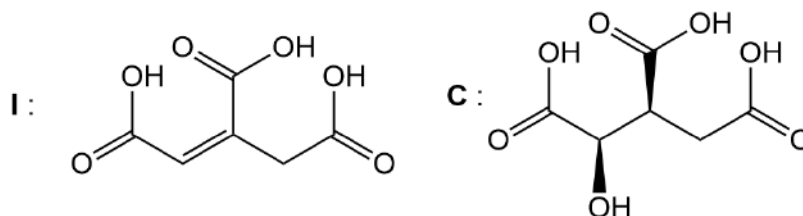
а) $\text{pH} = 6.30$, $n(\text{A}^{3-}) = 35.6 \text{ ммоль}$, $n(\text{HA}^{2-}) = 4.4 \text{ ммоль}$

$$m_{\text{смеси}} = 258 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 35.6 \text{ ммоль} + 236 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 4.4 \text{ ммоль} = \mathbf{10.22 \text{ г}}$$

б) $\text{pH} = 7.40$, $n(\text{A}^{3-}) = 39.6 \text{ ммоль}$, $n(\text{HA}^{2-}) = 0.4 \text{ ммоль}$

$$m_{\text{смеси}} = 258 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 39.6 \text{ ммоль} + 236 \frac{\text{г}}{\text{моль}} \cdot 0.4 \text{ ммоль} = \mathbf{10.31 \text{ г}}$$

5. Молярная масса I равна 174.5 г/моль, что близко к 174 г/моль, таким образом, I – продукт дегидратации лимонной кислоты, но не за счёт образования внутреннего ангидрида, а элиминирования с образованием двойной связи. Итак, соединение I – *цис*-аконитовая кислота. Так как C – изомер лимонной кислоты, то можно предположить, что он имеет тот же углеродный скелет, но OH-группа находится в другом положении (продукт гидратации *цис*-аконитовой кислоты). В итоге имеем, что C – это (2*R*, 3*S*)-изолимонная кислота.



6. Применим квазистационарное приближение к [ES]:

$$\frac{d[\text{ES}]}{dt} = k_1[\text{E}][\text{S}] - (k_{-1} + k_2)[\text{ES}] = 0$$

$$[\text{ES}] = \frac{k_1[\text{E}][\text{S}]}{k_{-1} + k_2}$$

Применим квазиравновесное приближение к EI:

$$[\text{EI}] = \frac{[\text{E}][\text{I}]}{K_i}$$

Используя материальный баланс по E запишем

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}] + [\text{ES}] + [\text{EI}]$$

$$[\text{E}]_0 = [\text{E}] + \frac{k_1[\text{E}][\text{S}]}{k_{-1} + k_2} + \frac{[\text{E}][\text{I}]}{K_i}$$

$$[\text{E}] = \frac{[\text{E}]_0}{1 + \frac{[\text{I}]}{K_i} + \frac{k_1[\text{S}]}{k_{-1} + k_2}}$$

$$[ES] = \frac{k_1[S][E]_0}{(k_{-1} + k_2) \left(1 + \frac{[I]}{K_i} + \frac{k_1[S]}{k_{-1} + k_2} \right)}$$

$$[ES] = \frac{k_1[S][E]_0}{(k_{-1} + k_2) \left(1 + \frac{[I]}{K_i} \right) + k_1[S]}$$

$$[ES] = \frac{[S][E]_0}{K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_i} \right) + [S]}$$

Таким образом, скорость $r = \frac{k_2[S][E]_0}{K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_i} \right) + [S]}$, $A = k_2[E]_0$ и $B = K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_i} \right)$.

7. Обозначим t' – время протекания ферментативной реакции в присутствии ингибитора, а t – в его отсутствии.

$$\frac{t'}{t} = \frac{K_M \left(1 + \frac{[I]}{K_i} \right) \cdot \ln 3 + 0.003 - 0.001}{K_M \cdot \ln 3 + 0.003 - 0.001} = \frac{6.2 \cdot 10^{-4} \cdot \left(1 + \frac{2.2 \cdot 10^{-4}}{2.9 \cdot 10^{-4}} \right) \cdot \ln 3 + 0.003 - 0.001}{6.2 \cdot 10^{-4} \cdot \ln 3 + 0.003 - 0.001} =$$

$$\frac{3.2 \cdot 10^{-3}}{2.68 \cdot 10^{-3}} = 1.2 \text{ раза}$$

Система оценивания:

1. Аргументированное определение структурной формулы лимонной кислоты	3.5 балла
структурная формула лимонной кислоты без обоснования	0 баллов
2. Правильное соотнесение сигналов ЯМР-спектра с атомами углерода структурной формулы лимонной кислоты	1.5 балла
3. Расчет каждой константы кислотности	1·3 = 3 балла
4. Расчет массы смеси	1.5·2 = 3 балла
5. Определение структурных формул <i>цис</i> -аконитовой и изолимонной кислот со стереохимией (без стереохимии – штраф по 0.5 балла)	1.5·2 = 3 балла
6. Использование материального баланса	1 балл
применение квазистационарного и квазиравновесного приближений	1·2 = 2 балла
выражения для r , A и B	2·3 = 6 баллов
7. Расчет отношения времен	2 балла
ИТОГО 25 баллов	

Физическая химия

Решение задачи 1 (автор: Седов И.А.)

$$1. \Delta H^\circ = -6287 - 5142 + 5267 + 6210 = 48 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

$$\Delta S^\circ = 266 + 421 - 340 - 334 = 13 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

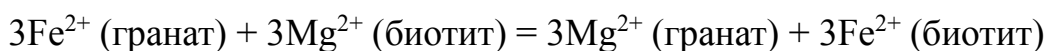
При стандартных условиях

$$\Delta G_{298}^\circ = 48 - 298 \cdot 13 \cdot 10^{-3} = 44 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Уравнение температурной зависимости:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 48000 - 13T / (\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}).$$

2. Процесс обмена ионами можно записать как:



$$K = \left(\frac{x_{\text{гранат}}(\text{Mg}^{2+})x_{\text{биотит}}(\text{Fe}^{2+})}{x_{\text{гранат}}(\text{Fe}^{2+})x_{\text{биотит}}(\text{Mg}^{2+})} \right)^3 = \left(\frac{\nu_{\text{гранат}}(\text{Mg}^{2+})\nu_{\text{биотит}}(\text{Fe}^{2+})}{\nu_{\text{гранат}}(\text{Fe}^{2+})\nu_{\text{биотит}}(\text{Mg}^{2+})} \right)^3 =$$

$$= \left(\frac{m_{\text{гранат}}(\text{MgO})m_{\text{биотит}}(\text{FeO})}{m_{\text{гранат}}(\text{FeO})m_{\text{биотит}}(\text{MgO})} \right)^3 = \left(\frac{\omega_{\text{гранат}}(\text{MgO})\omega_{\text{биотит}}(\text{FeO})}{\omega_{\text{гранат}}(\text{FeO})\omega_{\text{биотит}}(\text{MgO})} \right)^3 =$$

$$= \left(\frac{2,23 \cdot 23,54}{30,12 \cdot 7,98} \right)^3 = 1,04 \cdot 10^{-2}.$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = 48000 - 13T, \quad T = \frac{48000}{-R \ln K + 13} = 942 \text{ К}.$$

3. При температуре перехода $\Delta G^\circ = 0$, следовательно

$$\Delta H^\circ + (p - p^\circ)\Delta V^\circ - T\Delta S^\circ = 0, \quad T = \frac{\Delta H^\circ + (p - p^\circ)\Delta V^\circ}{\Delta S^\circ}.$$

Для перехода андалузита в силлиманит:

$$\Delta H^\circ = -2586 + 2590 = 4 \text{ кДж}\cdot\text{моль}^{-1},$$

$$\Delta S^\circ = 95,8 - 91,4 = 4,4 \text{ Дж}\cdot\text{К}^{-1}\cdot\text{моль}^{-1},$$

$$\Delta V^\circ = \frac{M(\text{Al}_2\text{SiO}_5)}{\rho(\text{силлиманит})} - \frac{M(\text{Al}_2\text{SiO}_5)}{\rho(\text{андалузит})} = \frac{162,05}{3,24} - \frac{162,05}{3,14} = -1,59 \text{ см}^3\cdot\text{моль}^{-1}.$$

Отсюда

$$T = \frac{4000 - ((p / \text{Па}) - 10^5) \cdot 1,59 \cdot 10^{-6}}{4,4} = 909 - 3,6 \cdot 10^{-7} (p / \text{Па}).$$

Для перехода андалузита в кианит:

$$\Delta H^\circ = -2594 + 2590 = -4 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta S^\circ = 82,3 - 91,4 = -9,1 \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1},$$

$$\Delta V^\circ = \Delta V^\circ = \frac{M(\text{Al}_2\text{SiO}_5)}{\rho(\text{кианит})} - \frac{M(\text{Al}_2\text{SiO}_5)}{\rho(\text{андалузит})} = \frac{162,05}{3,67} - \frac{162,05}{3,14} = -7,45 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}.$$

$$T = \frac{-4000 - ((p / \text{Па}) - 10^5) \cdot 7,45 \cdot 10^{-6}}{-9,1} = 439,5 + 8,19 \cdot 10^{-7} (p / \text{Па}).$$

4. Сосуществование возможно, если

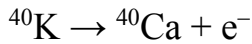
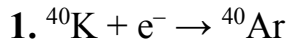
$$T = 909 - 3,6 \cdot 10^{-7} p = 439,5 + 8,19 \cdot 10^{-7} p,$$

откуда $p = 3,98 \cdot 10^8$ Па или 3980 бар, $T = 766$ К.

Система оценивания

1.	Энтальпия – 1 балл , энтропия – 1 балл , энергия Гиббса – 1 балл , зависимость (только с численными коэффициентами) – 2 балла (Значения энтальпии, энтропии и энергии Гиббса без единиц измерения – по 0 баллов)	5 баллов
2.	За верное выражение для константы – 3 балла , за значение – 2 балла , за расчёт температуры – 3 балла . (Если константа записана без третьей степени и получен ответ 1871 К, то за константу – 0 баллов и за расчёт – 4 балла .)	8 баллов
3.	За каждое равновесие: энтальпия – 0,5 балла , энтропия – 0,5 балл , изменение объема – 1 балл , зависимость с численными коэффициентами – 2 балла .	8 баллов
4.	За верные значения (исходя из полученных в п. 3 зависимостей) – по 2 балла . (Значения давления и температуры без единиц измерения – по 1 баллу)	4 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 2 (автор: Седов И.А.)



2. Число атомов аргона $n(^{40}\text{Ar})$ составляет 10,72 % от количества распавшегося калия-40: $n(^{40}\text{Ar}) = 0,1072(n_0(^{40}\text{K}) - n(^{40}\text{K}))$. Зависимость количества оставшегося калия-40 $n(^{40}\text{K})$ от времени можно записать в виде $n(^{40}\text{K}) = n_0(^{40}\text{K})e^{-kT} = n_0(^{40}\text{K})e^{-T \ln 2 / T_{1/2}}$, где $n_0(^{40}\text{K})$ – число атомов калия-40 в момент образования породы. В настоящее время $n(^{40}\text{K}) = 0,000117n(\text{K})$, где $n(\text{K})$ – общее число атомов калия, отсюда получаем:

$$R = \frac{n(^{40}\text{Ar})}{n(\text{K})} = \frac{0,1072n_0(^{40}\text{K})(1 - e^{-T \ln 2 / T_{1/2}})}{n_0(^{40}\text{K})e^{-T \ln 2 / T_{1/2}}} \cdot 0,000117 = 1,25 \cdot 10^{-5} (e^{T \ln 2 / T_{1/2}} - 1)$$

Отсюда $T = T_{1/2} \ln(7,97 \cdot 10^4 R + 1) / \ln 2 = 1,80 \cdot 10^9 \ln(7,97 \cdot 10^4 R + 1)$ лет.

3. Количество выделившегося аргона составляет:

$$\nu(^{40}\text{Ar}) = \frac{pV}{RT} = \frac{0,023 \cdot 10^5 \cdot 2,20 \cdot 10^{-6}}{750 \cdot 8,314 \cdot 298} = 2,72 \cdot 10^{-9} \text{ моль.}$$

Количество моль атомов калия в образце

$$\nu(\text{K}) = \frac{2m \cdot \omega(\text{K}_2\text{O})}{M(\text{K}_2\text{O})} = \frac{2 \cdot 20,00 \cdot 0,0193}{94,2} = 8,20 \cdot 10^{-3} \text{ моль.}$$

$$T = 1,80 \cdot 10^9 \ln(7,97 \cdot 10^4 \cdot 2,72 \cdot 10^{-9} / 8,20 \cdot 10^{-3} + 1) = 4,70 \cdot 10^7 \text{ лет.}$$

4. Газообразный аргон не может попасть в горные породы при их кристаллизации из расплава, поэтому на момент их образования его содержание можно принять равным нулю для любого минерала. Свинец же содержится в лаве и может встраиваться в кристаллическую решетку многих минералов. Его присутствие в начальный момент времени приведет к неверной датировке образца, поэтому выбирают минералы, не склонные ко включению

свинца при кристаллизации, такие как циркон.

5. Их периоды полураспада на порядки ниже, чем у урана, поэтому они находятся в «вековом равновесии», когда скорости распада всех членов ряда одинаковы, что означает отношение концентраций, равное отношению периодов полураспада.

6.

$$\frac{n(^{206}\text{Pb})}{n(^{238}\text{U})} = \frac{n_0(^{238}\text{U})(1 - e^{-T \ln 2 / T_{1/2}})}{n_0(^{238}\text{U})e^{-T \ln 2 / T_{1/2}}} = e^{T \ln 2 / T_{1/2}} - 1.$$

$$T = 4,468 \cdot 10^9 \ln(0,03922 + 1) / \ln 2 = 2,48 \cdot 10^8 \text{ лет.}$$

7.

$$\frac{n(^{207}\text{Pb})}{n(^{206}\text{Pb})} = \frac{n(^{235}\text{U})}{n(^{238}\text{U})} \cdot \frac{n(^{207}\text{Pb})}{n(^{235}\text{U})} \Bigg/ \frac{n(^{206}\text{Pb})}{n(^{238}\text{U})} = \frac{0,72}{99,27} \frac{e^{T \ln 2 / T_{1/2}(^{235}\text{U})} - 1}{e^{T \ln 2 / T_{1/2}(^{238}\text{U})} - 1} =$$

$$= 7,25 \cdot 10^{-3} \frac{e^{9,85 \cdot 10^{-10} T} - 1}{e^{1,55 \cdot 10^{-10} T} - 1}$$

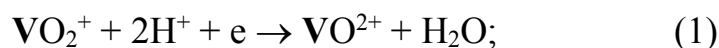
Путём подбора можно найти, что $T = 2,5 \cdot 10^8$ лет, то есть вымирание произошло в одно и то же время с извержениями вулканов в Сибири.

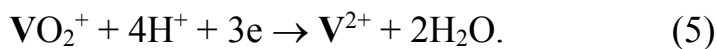
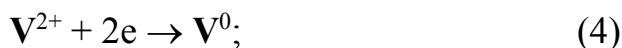
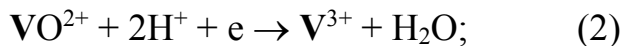
Система оценивания:

1.	За каждое уравнение – по 1 баллу.	2 балла
2.	Верный вывод формулы	4 балла
3.	Верный расчёт количества аргона – 2 балла, количества калия – 1 балл, возраста – 2 балла.	5 баллов
4.	Верное объяснение	1 балл
5.	Верное объяснение	1 балл
6.	За верный вывод формулы – 4 балла, за верный расчёт – 2 балла.	6 баллов
7.	За верный вывод формулы – 4 балла, за верный расчёт – 2 балла.	6 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи 3 (авторы: Зима А.М., Курамшин Б.К.)

1. Запишем уравнения полуреакций восстановления:

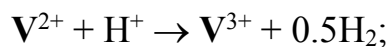




Форма VO^{2+} может подвергаться процессу диспропорционирования согласно следующему уравнению: $2\text{VO}^{2+} \rightarrow \text{VO}_2^+ + \text{V}^{3+}$, для которого энергия Гиббса будет равна $\Delta G^{\circ}_r = \Delta G^{\circ}_{(2)} - \Delta G^{\circ}_{(1)} = -nF(E^{\circ}_{(2)} - E^{\circ}_{(1)}) = -1 \cdot 96485 \cdot (0.337 - 1.0) = 63.97$ кДж/моль. Поскольку полученное значение энергии Гиббса больше нуля, самопроизвольно реакция диспропорционирования протекать не может.

2. Найдём энергию Гиббса для процесса (5): $\Delta G^{\circ}_{(5)} = -nFE^{\circ}_{(5)} = -3 \cdot 0.361 \cdot F = -1.083F$. С другой стороны, поскольку энергия Гиббса является функцией состояния и не зависит от пути проведения процесса, $\Delta G^{\circ}_{(5)} = \Delta G^{\circ}_{(1)} + \Delta G^{\circ}_{(2)} + \Delta G^{\circ}_{(3)} = -F \cdot (1 \cdot E^{\circ}_{(1)} + 1 \cdot E^{\circ}_{(2)} + 1 \cdot E^{\circ}_{(3)}) = -F \cdot (1.0 + 0.337 + E^{\circ}_x)$. Тогда $-1.083F = -1.337F - E^{\circ}_xF$, откуда $E^{\circ}_x = -0.254$ В. Обратите внимание, что функция E не обладает свойствами аддитивности, то есть складывать можно только величины nE , которые пропорциональны ΔG .

Рассмотрим следующий процесс, который может протекать в водном растворе при $\text{pH} = 0$:



Для него $\Delta G^{\circ} = -1 \cdot F \cdot (E^{\circ}_{\text{H}^+/\text{H}_2} - E^{\circ}_{(3)}) = -F \cdot (0.0 + 0.254) = -24.51$ кДж < 0 , процесс может протекать самопроизвольно. Значит, V^{2+} обладает сильными восстановительными свойствами по отношению к ионам водорода и получить его водный раствор при $\text{pH} = 0$ невозможно.

3. Стандартная разность потенциалов реакции равна разности потенциалов окислителя и восстановителя:

$$E^{\circ} = E^{\circ}(\text{VO}^{2+}/\text{V}^{3+}) - E^{\circ}(2\text{H}^+/\text{H}_2) = 0.337 \text{ В.}$$

$$\Delta_r G^{\circ} = -2FE^{\circ} = -2 \cdot 96485 \cdot 0.337 = -65031 \text{ Дж/моль}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}} = e^{\frac{65031}{8.314 \cdot 298}} = 2.51 \cdot 10^{11}$$

Константа равновесия связана с равновесными концентрациями и давлением водорода:

$$K = \frac{[V^{3+}]^2}{[VO^{2+}]^2 [H^+]^2 p_{H_2}}$$

Если начальная концентрация VO^{2+} равна $[VO^{2+}]_0$, то в равновесии

$$[VO^{2+}] = (1 - \alpha)[VO^{2+}]_0,$$

где α – выход реакции, а $[V^{3+}] = \alpha [VO^{2+}]_0$. Подставим все известные величины и полученные соотношения в константу равновесия.

$$K = \frac{\alpha^2 [VO^{2+}]_0^2}{(1 - \alpha)^2 [VO^{2+}]_0^2 \cdot (10^{-4.15})^2 \cdot 1} = 2.51 \cdot 10^{11} \quad (1)$$

$$\frac{\alpha^2}{(1 - \alpha)^2} = 1258$$

$$\frac{\alpha}{1 - \alpha} = \sqrt{1258} = 35.47$$

Получаем $\alpha = 0.973 = 97.3\%$.

4. По аналогии с уравнением (1) запишем выражение при $\alpha = 0.995$ и неизвестном рН.

$$K = \frac{0.995^2 [VO^{2+}]_0^2}{(1 - 0.995)^2 [VO^{2+}]_0^2 \cdot (10^{-pH})^2 \cdot 1} = 2.51 \cdot 10^{11} \quad (1)$$

Отсюда получим $10^{-pH} = 3.97 \cdot 10^{-4}$, $pH = -\lg(3.97 \cdot 10^{-4}) = 3.40$ – максимальное значение рН (при меньших равновесие будет сдвинуто вправо ещё сильнее, согласно принципу Ле Шателье).

5. Рассмотрим зависимость $E^\circ(T)$.

$$\Delta_r G^\circ = -2FE^\circ = \Delta_r H^\circ - T\Delta_r S^\circ$$

$$E^\circ = -\frac{\Delta_r H^\circ}{2F} + \frac{\Delta_r S^\circ}{2F} T$$

Как видим, эта зависимость в предположении $\Delta_r H^\circ$, $\Delta_r S^\circ = const$ линейна, и угловой коэффициент ее по условию равен $-1.75 \cdot 10^{-3}$ В/К. Найдем отсюда стандартное изменение энтропии реакции.

$$\frac{\Delta_r S^\circ}{2F} = -1.75 \cdot 10^{-3} \text{ В/К}$$

$$\Delta_r S^\circ = -1.75 \cdot 10^{-3} \cdot 96485 \cdot 2 = -337.7 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

$$\Delta_r S^\circ = 2S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})}) + 2S^\circ(\text{V}^{3+}_{(\text{раств.})}) - S^\circ(\text{H}_2_{(\text{г.})}) - 2S^\circ(\text{H}^+_{(\text{раств.})}) - 2S^\circ(\text{VO}^{2+}_{(\text{раств.})})$$

$$S^\circ(\text{VO}^{2+}_{(\text{раств.})}) = S^\circ(\text{H}_2\text{O}_{(\text{ж.})}) + S^\circ(\text{V}^{3+}_{(\text{раств.})}) - 0.5S^\circ(\text{H}_2_{(\text{г.})}) - S^\circ(\text{H}^+_{(\text{раств.})}) - 0.5\Delta_r S^\circ$$

$$S^\circ(\text{VO}^{2+}_{(\text{раств.})}) = -133.5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$$

Энтальпию реакции найдем из значения энергии Гиббса реакции при 298 К, найденной в пункте 3.

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T\Delta_r S^\circ = -65031 - 337.7 \cdot 298 = -165.7 \text{ кДж/моль}$$

Система оценивания:

1	5 полуреакций с коэффициентами – по 0.5 балла Устойчивость VO^{2+} к диспропорционированию – 1 балл Расчет энергии Гиббса диспропорционирования – 1.5 балла	5 баллов
2	Расчет E°_x – 2 балла Подтверждение невозможности получения V^{2+} – 1 балл	3 балла
3	Расчет E° , $\Delta_r G^\circ$, K_p – по 1 баллу Расчет равновесного выхода – 3 балла	6 баллов
4	Расчет максимального рН – 4 балла	4 балла
5	Расчет энтропии реакции – 3 балла Расчет энтропии VO^{2+} – 2 балла Расчет энтальпии реакции – 2 балла	7 балла
ИТОГО: 25 баллов		