

Решения второго теоретического тура

Неорганическая химия

Решение задачи Н-1

1. Вещество, присутствие которого в организме человека является отягчающим обстоятельством – этиловый спирт **D** = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, имеющий $M = 46$ г/моль. Это подтверждает другую качественную информацию условия – обычно просят «дыхнуть», когда есть подозрение о том, что человек не совсем трезв. Поскольку плотности газов измерены при одинаковых условиях, рассчитаем их молярные массы из соотношения плотностей $M(X) = 46 \cdot (\rho(X)/\rho(D))$.

$M(A) = 28$ г/моль, $M(B) = 64$ г/моль, $M(C) = 34$ г/моль.

«крахмал + йод = синяя окраска» упоминается в определении **A** и **B**: в случае **A** эта окраска появляется, а в случае **B** исчезает. Поскольку окисление йода ($F = \text{I}_2$) требует достаточно сильных окислителей, можно предположить, что **B** выступает в этой реакции в роли восстановителя. Газ с молярной массой 64, проявляющий в этих условиях восстановительные свойства – это сернистый газ, **B** = SO_2 . Среди газов, выделяющихся в ходе вулканической деятельности, стоит выделить **A** = CO ($M = 28$ г/моль) и **C** = H_2S ($M = 34$). Другие газы с подобными молярными массами (28 – N_2 , B_2H_6 , C_2H_4 , 34 – PH_3) либо не являются устойчивыми загрязнителями, либо не выделяются в указанных условиях.

CO также проявляет восстановительные свойства, поэтому появление йода в ходе определения связано с окислительными свойствами бинарного вещества **E**, содержащего йод в положительной степени окисления. Подходящим вариантом является **E** = I_2O_5 , упоминаемый не раз в задачах олимпиад именно в качестве окислителя CO . Взаимодействие как йода, так и оксида йода (**V**) с KOH приводит к иодату калия **J** = KIO_3 .

Как известно, сероводород даёт черные осадки со многими «тяжелыми металлами», цвет осадка, а также малая растворимость и цвет продукта его окисления (сульфата) указывают что речь идет о соли свинца(II), у которого

растворимых солей не так много. Таким образом с сероводородом протекает обменная реакция, в ходе которой выделяется кислота. Вслед за информацией об общем веществе в реакциях 3 и 4 можно сделать вывод что анион в составе соли **G** либо совпадает с анионом бинарного **H**, либо совпадает с анионом продукта определения этанола. Бинарных растворимых соединений у свинца, согласно таблице растворимости, нет, следовательно, продуктом окисления этанола будет уксусная кислота, а анионом в составе соли **G** – ацетат. $G = Pb(CH_3COO)_2$.

Для окисления этанола потребуется достаточно сильный окислитель, среди бинарных веществ указанный цветовой переход характерен для хром(+6) → хром(+3), откуда **H** = CrO₃.

A	B	C	D	E	F	G	H	J
CO	SO ₂	H ₂ S	C ₂ H ₅ OH	I ₂ O ₅	I ₂	Pb(CH ₃ COO) ₂	CrO ₃	KIO ₃

2. Уравнения проведенных реакций:

- 1) $5CO + I_2O_5 = 5CO_2 + I_2$
- 2) $I_2 + SO_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HI$
- 3) $Pb(CH_3COO)_2 + H_2S = PbS + 2CH_3COOH$
- 4) $4CrO_3 + 3C_2H_5OH + 6H_2SO_4 = 2Cr_2(SO_4)_3 + 3CH_3COOH + 9H_2O$
- 5) $PbS + 4H_2O_2 = PbSO_4 + 4H_2O$
- 6) $CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4$
- 7) $4NH_3 + CuSO_4 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$
- 8) $5SO_2 + 4H_2O + 2KIO_3 = K_2SO_4 + I_2 + 4H_2SO_4$
- 9) $I_2O_5 + 2KOH = 2KIO_3 + H_2O$
- 10) $6KOH + 3I_2 = 5KI + KIO_3 + 3H_2O$
- 11) $H_2S + I_2 = 2HI + S$
- 12) $2NH_3 + 3I_2 = 3HI + NH_3 \cdot NI_3$ либо $2NH_3 + 3I_2 = 6HI + N_2$.

3. Предположим, что концентрация реагента в трубке в каждом из случаев такова, что контрастность перехода окраски одинакова. По уравнениям 2 и 8 можно судить что при использовании KIO₃ для выделения 1 моль йода потребуется

впятеро большее количество SO_2 по сравнению с количеством йода участвующего в реакции с **F**, поэтому следует ожидать большей чувствительности **F** в отношении SO_2 .

4. Рассмотрим порцию воздуха, содержащую 1 моль газовой смеси объёмом V_0 при температуре T_0 . При изменении температуры до T при постоянном атмосферном давлении объём изменится в соответствии с уравнением изобары $V/T = V_0/T_0$. При упоминаемых температурах количество газов в порции не изменится, а значит и масса загрязнителя в расчёте на 1 моль смеси. Откуда $c_0 \cdot V_0 = c \cdot V = \text{const}$, что с учетом $V = V_0 (T/T_0)$ приведет к

$$c_0 T_0 = c(35^\circ) T(35^\circ) = c(0^\circ) T(0^\circ),$$

значит

$$c(0^\circ) = c(35^\circ) \cdot T(35^\circ)/T(0^\circ) = 7.5 \cdot (308/273) = \mathbf{8.46 \text{ мг/м}^3}.$$

5. По уравнению Менделеева-Клапейрона $pV = (m/M)RT$, поделив на объём обе части уравнения получим $p = (\rho / M) R T$, откуда $T = M p / (\rho R)$, взяв плотность ρ и молярную массу M любого газа из таблицы находим $T = (0.034 \text{ кг/моль} \cdot 10^5 \text{ Па}) / (8.31 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К} \cdot 1.11 \text{ кг/м}^3) = 368.6 \text{ К}$ или $\approx 96^\circ\text{C}$.

Система оценивания.

1	Каждое из веществ A-J по 1 баллу	9 баллов
2	Каждая из 12 реакций по 1 баллу	12 баллов
3	Обоснованный вывод о большей чувствительности J	1 балл
4	Верно определена концентрация загрязнителя при 0°C	2 балла
5	Верно определена температура измерения плотности в $^\circ\text{C}$	1 балл.
Итого: 25 баллов		

Решение задачи Н-2

Решение задачи удобно начать с анализа качественной информации о веществах и методах их получения.

Вещество **A1** крайне ядовитая натриевая соль, с помощью которой получают драгоценные металлы (серебро, золото) – это цианид натрия. **A2** – NaCN . Качественный реагент на ионы Fe^{3+} – это роданид (тиоцианат) анионы. **A4** – NaSCN . Роданиды можно получить взаимодействием цианидов с серой при нагревании. **A5** – S . Под описание натриевой соли, которая используется

в системах автомобильной безопасности, в частности, в подушках безопасности – это азид натрия. **A6** – NaN_3 .

Под описание технологии извлечения подходит золото, т.е. **A1** – Au , **A3** – $\text{Na}[\text{Au}(\text{CN})_2]$. Для подтверждения состава **A3** вычислим долю золота в комплексе:

$$\omega(\text{Au}) = 196.97 / 279.99 = 0.7242$$

Основной компонент воздуха – азот. **A11** – N_2 .

После анализа качественной информации можно переходить на количественную. Исходя из плотности газа **A8**, нетрудно рассчитать молекулярную массу. Она равна 44 г/моль. С учетом того, что газ **A8** используется для получения азидов, можно с точностью сказать, что это N_2O . **A8** – N_2O . Вспоминая методы получения азидов, использующих в своем составе N_2O , нетрудно догадаться, что **A7** – амид натрия. Данное суждение можно подтвердить, записав реакцию 4 и сравнив количества веществ, которые указаны в дополнительной информации. **A7** – NaNH_2 .

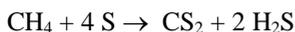
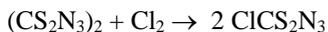
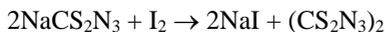
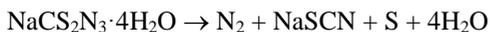
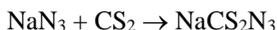
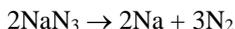
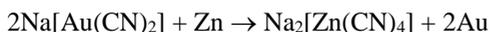
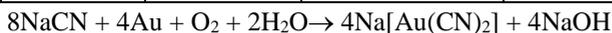
Летучая неполярная жидкость, которая может быть получена из основного компонента природного газа (метана) и серы при нагревании – это дисульфид серы. **A10** – CS_2 . Исходя из информации о эквимолярном соотношении азида натрия и дисульфида углерода, а также из информации о единственном продукте, нетрудно записать брутто-формулу вещества **A9** – NaCS_2N_3 (1,2,3,4-триазазол-5-тиолат натрия, азидокарбондисульфид натрия).

При окислении галогенид-ионов образуются галогены, так и при окислении псевдогалогенидов образуются димеры, подобные молекулам галогенов, т.е. **A12** = $(\text{CS}_2\text{N}_3)_2$ и **A13** = $(\text{SCN})_2$.

При взаимодействии галогенов между собой образуются межгалогенные соединения, а при взаимодействии псевдо-галогенов с хлором – хлориды: **A14** = ClCS_2N_3 , **A15** = ClSCN

Примечание. К псевдогалогенид-ионам относят достаточно большое число анионов: цианид-, тиоцианат- (роданид-), азид-, цианат-, азидокарбондисульфид-, а также иногда гидрид-, аурид- и т.д.

A1	A2	A3	A4	A5	A6
Au	NaCN	Na[Au(CN) ₂]	NaSCN	S	NaN ₃
A7	A8	A9	A10	A11	A12
NaNH ₂	N ₂ O	NaCS ₂ N ₃	CS ₂	N ₂	(CS ₂ N ₃) ₂
A13	A14	A15			
(SCN) ₂	ClCS ₂ N ₃	ClSCN			



Система оценивания:

1	Вещества A1–A15 по 1 баллу	15 баллов
3	Уравнения <i>реакций 1 – 9</i> по 1 баллу	9 баллов
4	Указание термина	1 балл
ИТОГО:		25 баллов

Решение задачи Н-3

В описании веществ **A** и **B**, представленном в условии задачи, приведена информация, которая позволяет определить класс соединений, к которому относятся эти вещества. Поскольку их низкое удельное электрическое сопротивление возрастает с повышением температуры, то они являются **проводниками**. С учётом того, что они обладают близкими химическими свойствами, можно предположить, что это два металла, относящихся к одной группе Периодической системы с молярной массой, отличающейся практически

в два раза. Вероятные кандидаты – переходные металлы *4d*- и *5d*-ряда, относящиеся к одной группе.

Однако и без данной подсказки решить задачу также возможно. Обратим внимание на обработку бинарного соединения **D** с помощью реагента **E** состава X_3Y_9 . В ходе неё образуется целевой продукт **F** и побочное вещество **G** состава $X_2Y_5Z_2$. **X** и **Y** представляют собой два элемента-неметалла, относящиеся к одной группе Периодической системы и обладающие валентностями VI и II соответственно. Наиболее вероятные кандидаты на эту роль – халькогены, причём, скорее всего, кислород и сера, поскольку дальше перекристаллизация вещества **F** осуществляется именно из шестимолярной серной кислоты. Исходя из данного предположения определим элемент **Z**:

$$\frac{3M(S) + 9M(O)}{2M(S) + 5M(O) + 2M(Z)} = 1,1170;$$

$$\frac{240,189 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{144,127 \frac{\text{г}}{\text{моль}} + 2M(Z)} = 1,1170;$$

$$M(Z) = 35,452 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Данной молярной массе соответствует хлор, поэтому вещество **E** действительно обладает формулой S_3O_9 , а **G** – $S_2O_5Cl_2$. Поскольку соединение **D** является бинарным, логично предположить, что оно представляет собой некоторый летучий хлорид, обработкой которого с помощью триоксида серы вероятно получают некоторый безводный сульфат. При перекристаллизации **F** из концентрированной серной кислоты вероятно образуется кристаллогидрат этой соли, который впоследствии разлагается при 490°C до **F**. Конечный продукт термического разложения кристаллогидрата **H** является твёрдым оксидом некоторого элемента состава M_2O_n . Тогда состав изначальной соли можно описать формулой $M_2(SO_4)_n \cdot aH_2O$, а промежуточный продукт термолиты – соединение **I** – обладает формулой $M_2(SO_4)_n \cdot bH_2O$. Тогда на первой и второй стадиях разложения

удаляется кристаллизационная вода, а на третьей и четвёртой – фрагменты триоксида серы, поскольку реакция протекает без изменения степеней окисления элементов. Используя соотношение молярных масс веществ **H** и **K**, получаем:

$$\frac{M(M_2O_n)}{M(M_2(SO_4)_n \cdot aH_2O)} = 0,4755;$$

$$\frac{2M(M) + 15,999n}{2M(M) + 96,062n + 18,015a} = 0,4755;$$

$$2M(M) + 15,999n = 0,951M(M) + 45,678n + 8,566a;$$

$$M(M) = 28,293n + 8,166a.$$

Дальнейшее решение может осуществляться с помощью двумерного подбора с неизвестными параметрами *a* и *n*, однако можно также воспользоваться соотношением молярных масс веществ **I** и **K** (или **H** и **I**), чтобы получить ещё одно уравнение связи параметров:

$$\frac{M(M_2O_n)}{M(M_2(SO_4)_n \cdot bH_2O)} = \frac{0,4755}{0,8779};$$

$$\frac{2M(M) + 15,999n}{2M(M) + 96,062n + 18,015b} = 0,5416;$$

$$2M(M) + 15,999n = 1,083M(M) + 52,027n + 9,757b;$$

$$M(M) = 39,289n + 10,640b.$$

Приравняв друг к другу два выражения для молярной массы элемента *M*, получим уравнение с тремя целочисленными параметрами: *n*, *a* и *b*:

$$28,293n + 8,166a = 39,289n + 10,640b;$$

$$8,166a - 10,640b = 10,996n;$$

$$a - 1,303b = 1,347n;$$

$$a = 1,303b + 1,347n.$$

Расчёт параметра а		Значение параметра n					
		1	2	3	4	5	6
Значение параметра b	1	2.650	3.997	5.344	6.691	8.038	9.385
	2	3.953	5.300	6.647	7.994	9.341	10.688
	3	5.256	6.603	7.950	9.297	10.644	11.991
	4	6.559	7.906	9.253	10.600	11.947	13.294
	5	7.862	9.209	10.556	11.903	13.250	14.597
	6	9.165	10.512	11.859	13.206	14.553	15.900

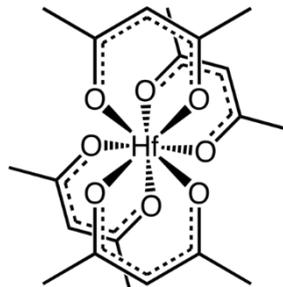
При анализе таблицы заметна серия решений уравнения вида $b = k$, $n = 2k$, $a = 4k$, где k – некоторое натуральное число. Подставив полученные решения в выражение для молярной массы металла, получаем:

$$M(M) = 28.293 \cdot 2k + 8.166 \cdot 4k = 89.250k.$$

Значению $k = 2$ соответствует молярная масса металла, равная 178.5 г/моль, которой обладает **гафний**. К такому же результату перебора можно прийти, используя лишь первое соотношение. Соответствующие формулы веществ: **F** – $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$, **H** – $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, **I** – $\text{Hf}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, **K** – HfO_2 . С помощью массы твёрдого остатка при образовании **J** можно определить его простейшую формулу **J** – HfOSO_4 . **Неизвестная масса твёрдого остатка** при образовании безводного сульфата гафния составляет **83,72%**.

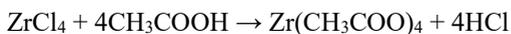
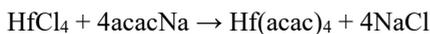
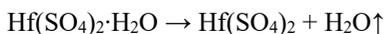
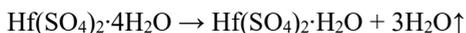
Побочным продуктом при получении безводного сульфата гафния по реакции **D** с SO_3 является оксохлорид серы $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, что позволяет идентифицировать изначальное бинарное вещество как хлорид гафния (IV) **D** – HfCl_4 . Гафний собственных минералов не образует и зачастую сопутствует цирконию, поэтому **C** – ZrCl_4 . Поскольку вещества **A** и **B** обладают низким удельным электрическим сопротивлением, то являются соответствующими простыми веществами – цирконием **A** – Zr и гафнием **B** – Hf.

Оставшиеся два соединения: ацетилацетонат гафния (IV) **L** – $\text{Hf}(\text{acac})_4$ и тетраацетат циркония **M** – $\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$, – образуются в результате обычных реакций ионного обмена. Структурная формула ацетилацетоната гафния (IV) представлена на рисунке, координационное число центрального атома равно 8.



A	B	C	D	E	F	G	
Zr	Hf	ZrCl_4	HfCl_4	S_3O_9	$\text{Hf}(\text{SO}_4)_2$	$\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$	
H		I		J	K	L	M
$\text{Hf}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$		$\text{Hf}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$		HfOSO_4	HfO_2	$\text{Hf}(\text{acac})_4$	$\text{Zr}(\text{CH}_3\text{COO})_4$

Уравнения *реакций 1-7*:



Система оценивания:

1	Установление формул веществ A-M – по 1 баллу; <i>если ответ не подтверждён – 0 баллов.</i>	13 баллов
2	Уравнение <i>реакций 1-7</i> по 1 баллу; <i>Если в уравнении хотя бы 1 из коэффициентов неверный – 0,5 балла;</i> <i>Если в уравнении хотя бы 1 вещество неверное – 0 баллов.</i>	7 баллов
3	Масса твёрдого остатка при образовании F <i>Если ответ не подтверждён расчётом – 0 баллов.</i>	2 балла
4	Структурная формула вещества L	3 балла
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи Н-4

1. Металл **X** можно разгадать по названию задачи, если вспомнить, от кого именно гуси спасли Рим. Кроме того, преобладающая территория современной Франции во времена Римской империи называлась Галлией, в честь чего и носит свое название элемент Ga. Альтернативным вариантом, используя логику и русский фольклор, элемент можно определить по эпитафье к задаче (га – Ga). Далее это можно подтвердить по содержанию **X** в **H**.

При хлорировании галлия образуется Ga_2Cl_6 , о чем можно догадаться по $\text{KЧ}(\text{Ga}) = 4$, а также наличию четырёх терминальных атомов хлора (еще два атома хлора являются мостиковыми). При добавлении сульфида происходит гидролиз с образованием $\text{Ga}(\text{OH})_3$ из-за щелочной среды, поскольку аквакатион галлия(III), по аналогии с алюминием, является жесткой кислотой Льюиса по классификации Пирсона. К слову, дальнейшее добавление к $\text{Ga}(\text{OH})_3$ водного раствора Na_2S приводит к растворению гидроксида с образованием гидроксокомплекса. Гидроксокомплекс также будет образовываться в среде концентрированного аммиака, при этом аммиачных комплексов галлий в водных растворах не образует.

Поскольку **D** в *реакции 4* является продуктом простого обмена, то достаточно все атомы хлора в GaCl_3 заменить на циклопентадиенил – GaCp_3 . При этом циклопентадиенил не выступает мостиковым лигандом, следовательно, Ga_2Cp_6 не образуется. При замене LiCp на LiBH_4 продукт реакции будет содержать два типа лигандов (один из которых бидентатный), к тому же, KЧ для галлия уже будет равно 5. Один из лигандов – гидрид, который бидентатным быть не может, значит вторым лигандом будет выступать исходный тетрагидридоборат-ион. А $\text{KЧ}(\text{Ga}) = 5$ в случае $[\text{Ga}^{+3}\text{H}_n(\text{BH}_4)_{3-n}]$ возможно только для $n = 1$: $[\text{GaH}(\text{BH}_4)_2]$.

В *реакции 6* сказано, что происходит замещение всех 4 атомов хлора, при том, что в формуле GaCl_3 их всего 3. В действительности хлорид галлия(III) является димерным – Ga_2Cl_6 , где 2 атома хлора мостиковые, а остальные 4 – терминальные, которые и замещаются атомами водорода с образованием $\text{Ga}_2\text{Cl}_2\text{H}_4$. При полном замещении хлора на водород образуется дигаллан Ga_2H_6 , аналогичный

по строению диборану. Все это согласуется с условием о том, что соединения **A**, **F** и **G** обладают схожим строением.

В *реакции 8* дигаллан под действием триметиламина расщепляется симметрично, то есть Ga_2H_6 распадается на две частицы « GaH_3 », каждая из которых соединяется с $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ с образованием $[\text{GaH}_3\{\text{N}(\text{CH}_3)_3\}]$. При избытке $\text{N}(\text{CH}_3)_3$ возможно образование $[\text{GaH}_3\{\text{N}(\text{CH}_3)_3\}_2]$, поэтому важно вспомнить про условие о том, что $\text{KЧ}(\text{Ga})$ в **I** равно 4. В *реакции 9* при добавлении аммиака расщепление происходит несимметрично (« GaH_2^+ » и « GaH_4^- ») с образованием комплексной соли, состоящей из комплексного катиона и комплексного аниона, где $\text{KЧ}(\text{Ga})$ также равно 4. Единственный вариант – присоединить аммиак к « GaH_2^+ » с образованием $[\text{GaH}_2(\text{NH}_3)_2][\text{GaH}_4]$.

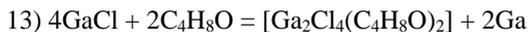
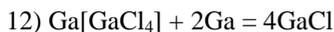
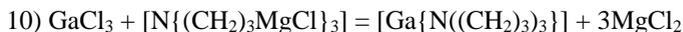
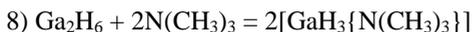
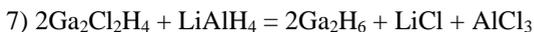
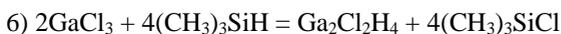
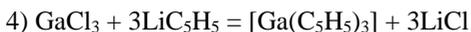
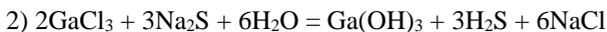
Реакция 10, несмотря на весь ужас названия и формулы для $[\text{N}\{\text{CH}_2\}_3\text{MgCl}\}_3]$, является обычно реакцией обмена, в которой атомы хлора от GaCl_3 переходят к магнию, а галлий оказывается «схвачен» четырехдентатным лигандом – $[\text{Ga}\{\text{N}((\text{CH}_2)_3)_3\}]$, о чем свидетельствуют углы 120° для C-Ga-C и 89.2° для C-Ga-N – треугольник с атомом галлия в плоскости и почти перпендикулярная этой плоскости связь Ga-N.

В *реакциях 11-12* галлий в GaCl_3 понижает свою степень окисления до +1 сначала частично ($\text{Ga}^{+1}[\text{Ga}^{+3}\text{Cl}_4]$), а затем целиком (GaCl). В *реакции 13* при диспропорционировании галлий уже переходит в степень окисления +2, о чем свидетельствует связь Ga-Ga. И так как по условию в **M** имеется два типа лигандов, то единственный вариант к фрагменту $\text{Cl}_2\text{Ga-GaCl}_2$ присоединить две молекулы растворителя (TGF) до образования $[\text{Ga}_2\text{Cl}_4(\text{TGF})_2]$.

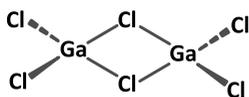
Согласно условию задачи, подходят следующие соединения:

X – Ga	G – Ga_2H_6
A – GaCl_3 (или Ga_2Cl_6)	H – $[\text{GaH}_3\{\text{N}(\text{CH}_3)_3\}]$
B – $\text{Ga}(\text{OH})_3$	I – $[\text{GaH}_2(\text{NH}_3)_2][\text{GaH}_4]$
C – $\text{NH}_4[\text{Ga}(\text{OH})_4]$	J – $[\text{Ga}\{\text{N}((\text{CH}_2)_3)_3\}]$
D – $[\text{Ga}(\text{C}_5\text{H}_5)_3]$ (или $[\text{GaCp}_3]$)	K – $\text{Ga}[\text{GaCl}_4]$
E – $[\text{GaH}(\text{BH}_4)_2]$	L – GaCl
F – $\text{Ga}_2\text{Cl}_2\text{H}_4$	M – $[\text{Ga}_2\text{Cl}_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2]$ (или $[\text{Ga}_2\text{Cl}_4(\text{TGF})_2]$)

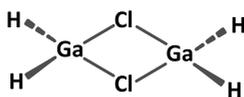
Уравнения реакций:



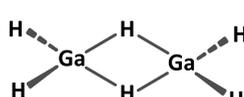
2. Структурные формулы соединений **E**, **F**, **J**, **M** (Ga_2Cl_6 (**A**) и Ga_2H_6 (**G**)) приведены для общего развития:



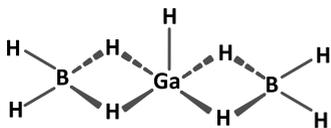
Ga_2Cl_6



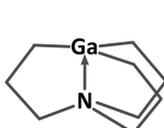
$\text{Ga}_2\text{Cl}_2\text{H}_4$



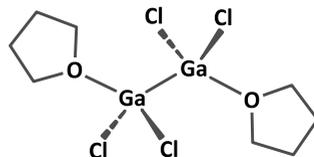
Ga_2H_6



$[\text{GaH}(\text{BH}_4)_2]$



$[\text{Ga}\{\text{N}((\text{CH}_2)_3)_3\}]$



$[\text{Ga}_2\text{Cl}_4(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2]$

3. Индий является более мягкой кислотой Льюиса по классификации Пирсона, чем галлий, таким образом, индий тяготеет к более мягкой сере, а галлий – к более жесткому кислороду.

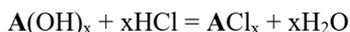
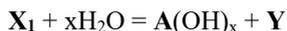


Система оценивания:

1	Формулы соединений X, A–M по 1 баллу Уравнения реакций 1–13 по 0.5 балла	14 баллов 6.5 баллов
2	Структурные формулы соединений E, F, J, M по 0.75 балла	3 балла
3	Указание ЖМКО – 1 балл Уравнение реакции – 0.5 балла	1.5 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи П-5

Запишем реакции в общем виде и рассчитаем молярную массу **X1**:



$$\nu(X1) = \frac{21.43 \cdot 0.1 \cdot 10^{-3}}{x} = \frac{7.143 \cdot 10^{-4}}{x} \text{ моль}$$

$$M(X1) = 11.67x \text{ г/моль, на один атом A}$$

$$M(A) = 11.67 \cdot 0.6 \cdot x \text{ г/моль} = 7x \text{ г/моль}$$

x	M(A), г/моль	A
1	7	Li
2	14	N
3	21	-
4	28	Si
5	35	-

Из таблицы следует, что $x = 1$ и **A** – **Li**. Теперь установим состав **X1**, рассмотрев зависимость молярной массы от числа атомов лития

n(Li)	M(X1), г/моль	M(остатка) г/моль
1	11.67	4.67
2	23.33	9.33
3	35	14
4	46.67	18.67
5	58.33	23.33

Стоит обратить внимание на массу остатка равную 14 г/моль, что соответствует молярной массе атома азота. Это также соотносится и с описанными превращениями. Тогда **X** – **N₂**, газ **Y** – **NH₃**, **X₁** – **Li₃N**.

Обозначим $X_2 - LiN_x$, $X_3 - LiN_y$. Составим уравнение: $\frac{0.6 + \frac{1}{1+2x}}{\frac{1}{1+2y}} = 4.667$

$$\frac{1}{1+2x} = \frac{4.067 - 1.2y}{1+2y}$$

$$x = \frac{1.6y - 1.534}{4.067 - 1.2y}$$

Начиная перебирать значения получаем пару $x = 1$, $y = 2$ и пару $x = 7$, $y = 3$.

Вторая пара не подходит из условия количества протонов в составе X_2 . Отсюда следует, что составам X_2 и X_3 отвечают LiN и LiN_2 . Однако обратим внимание на строчку про существование газа, который изоэлектронен аниону X_2 . N^- изоэлектронен атому кислорода, который в свою очередь образует молекулу O_2 . Это подталкивает на мысль, что на самом деле LiN имеет в своём составе анион N_2^{2-} . Следовательно, $X_2 - Li_2N_2$, $X_3 - LiN_2$, $Z - O_2$. $X_3 - Li_2N_4$ также выбивается из условия количества протонов в катионе и анионе. По описанию, взрывоопасным соединением X_5 способным разлагаться на простые вещества, является азид лития. Значит, $X_5 - LiN_3$.

Начать решение стоит с определения иона C . Один атом азота содержит 7 электронов. Отсюда следует, что ион C представляет собой многоатомный фрагмент. Посмотрим на зависимость числа добавленных электронов от числа атомов азота:

$n(N)$	$n(e^-)$
1	29
2	22
3	15
4	8
5	1

Нетрудно понять, что это анион N_5^- . Тогда, $X_4 - LiN_5$.

По описанию проведённых операций, с фильтратом, можно сделать вывод, что выделенный газ является аммиаком, а в осадок выпадает вероятнее всего хлорид серебра.

$$\nu(Cl^-) = \frac{12.28 \cdot 10^{-3}}{143.5} = 8.557 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$$

$$\nu(NH_3) = \frac{7.664 \cdot 10^{-3}}{22.4} = 3.421 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Дальнейшие расчёты удобнее всего проводить с конца. Осадок **X8** представляет собой бинарное соединение, которое также используется для получения LiN_5 . Самым разумным предположением является – AgN_5 . От него мы и будем устанавливать состав **X6**:

$$\nu(N_5^-) = \frac{77.66 \cdot 10^{-3}}{178} : 0.85 = 5.133 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

$$\nu(Cl^-) : \nu(N_5^-) : \nu(NH_3) = 8.557 \cdot 10^{-5} : 5.133 \cdot 10^{-4} : 3.421 \cdot 10^{-4}$$

$$\nu(Cl^-) : \nu(N_5^-) : \nu(NH_3) = 1 : 6 : 4$$

$$M(X6) = \frac{50.00 \cdot 10^{-3}}{8.557 \cdot 10^{-5}} = 584.4 \text{ г/моль, по } Cl^-$$

Можно сделать разумное предположение, что NH_3 присутствует в **X6** в форме NH_4^+ , так как соединение состоит из заряжённых частиц, а выделить NH_3 из координационной сферы металла, крепкой щёлочью нельзя. Тогда,

$$M(\text{остатка}) = 57 \text{ г/моль}$$

Также нам известно, что на катионы ещё приходится заряд +3 из условия электронейтральности. Если предположить, что оставшиеся катионы также однозарядные, то они обладают молярной массой 19 г/моль. Это соответствует катиону состава H_3O^+ . Отсюда следует, что **X6** – $(H_3O)_3(NH_4)_4(N_5)_6Cl$.

Теперь рассчитаем состав **X7** и **X9**. Начать стоит явно с того, что в **X7** явно присутствует Mg^{2+} и N_5^- . Даже более вероятно, что это соль $Mg(N_5)_2$:

$$M(X7) = \frac{75.04 \cdot 10^{-3} / 0.85}{5.133 \cdot 10^{-4}} \cdot 2 = 344 \text{ г/моль, по } N_5^-$$

Однако масса значительно больше, чем предполагаемая для $Mg(N_5)_2$

$$M(\text{остатка}) = 180 \text{ г/моль}$$

Отсюда можно предположить, что на самом деле в **X7** также содержатся молекулы растворителей, а именно воды. Получаем, что **X7** – $Mg(N_5)_2 \cdot 10H_2O$

Из массовой доли металла в **X9** можно рассчитать молярную массу данного комплекса:

$$M(X9) = \frac{108}{0.5791} = 186.5 \text{ г/моль, по } Ag^+$$

$$M(\text{остатка}) = 8.5 \text{ г/моль}$$

Вероятнее всего масса остатка приходится на молярную массу NH_3 , выступающего в данном случае в роли лиганда. Тогда мы получаем формулу $\text{Ag}(\text{NH}_3)_{0.5}(\text{N}_5)$. Дополнительно мы знаем, что в **X9** катион содержит только один атом металла. Серебро в катионе явно присутствует в линейном окружении из молекул аммиака. Значит присутствует фрагмент $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$. Следовательно нужно умножить формулу $\text{Ag}(\text{NH}_3)_{0.5}(\text{N}_5)$ минимум на 4. Получим $\text{Ag}_4(\text{NH}_3)_2(\text{N}_5)_4$. В таком случае анионом будет представлен полиметаллический кластер с мостиковыми N_5^- лигандами. Отсюда можно сделать вывод, что на самом деле составу комплекса отвечает формула **X9** – $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2][\text{Ag}_3(\text{N}_5)_4]$.

Структура аниона представлена ниже:

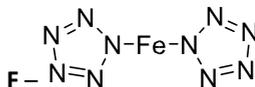
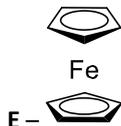


Изоэлектронный аниону N_5^- является анионом C_5H_5^- в силу того, что он должен быть двухатомным.

$$M(\mathbf{E}) = \frac{65}{0.6989} = 93 \text{ г/моль}, \text{ на один фрагмент } \text{C}_5\text{H}_5^-$$

$$M(\text{остатка}) = 28 \text{ г/моль}$$

Если же в составе **E** присутствуют два фрагмента C_5H_5^- , то это соответствует остатку 56 г/моль и как следствие соединению $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$. И так, **E** – $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, **F** – $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$. Так как нам известно, что **E** и **F** отличаются типом связывания, и дополнительно сказано, что **F** не имеет в своём составе никаких новых циклов, мы можем прийти к выводу, что он представляет собой линейный комплекс, в котором координация железа происходит через один атом азота лиганда:



«Координационные числа» железа в $\text{Fe}(\text{N}_5)_2$ и $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ равны соответственно 2 и 10.

Составу **F'** соответствует FeN_{10} . Из описания строения обоих соединений можно понять, что геометрии молекулы вероятнее всего соответствует тригональная

бипирамида. Это сразу может подтолкнуть к мысли о лиганда N_2 , которые расположены в вершинах бипирамиды. Как следствие мы приходим к составу F' – $Fe(N_2)_5$. Из описания G и в особенности его схожести с F' можно достаточно легко догадаться, что это карбонил железа $Fe(CO)_5$.

Система оценивания:

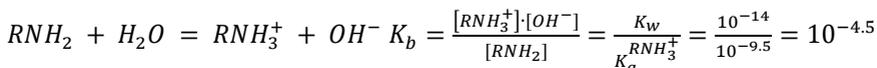
1	Соединения A, X, X1, Y – по 1 баллу	4 балла
2	Соединения X2, X3, X5, Z – по 1 баллу	4 балла
3	Соединения X4, X7, X8 , – 1 балла X6 – 3 балла, X9 – 3 балла	9 баллов
4	Структура аниона C	2 балл
5	Структура комплексов E – 1 балл и F – 2 балла	3 балла
6	Координационные числа по 0.5 балла	1 балл
7	Соединения E', G , – 1 баллу	2 балла
Итого: 25 баллов		

Решение задачи Н-6

1) Рассчитаем концентрацию раствора этаноламина:

$$C_{RNH_2} = \frac{\omega_{RNH_2} \cdot \rho_{p-pa} \cdot 1000}{M_{RNH_2}} = \frac{0.15 \cdot 1.08 \cdot 1000}{61} = 2.656M$$

В водном растворе этаноламина устанавливается равновесие:



Считая, что $[RNH_3^+] \approx [OH^-]$, $[RNH_2] = C_{RNH_2} - [RNH_3^+] = C_{RNH_2} - [OH^-]$:

$$K_b = \frac{[OH^-] \cdot [OH^-]}{C_{RNH_2} - [OH^-]} = 10^{-4.5}$$

$$[OH^-] = 9.15 \cdot 10^{-3}$$

$$pH = 11.96$$

2) В “обогащенном” растворе успевают установиться равновесия, значит так как имеет место равновесие между обогащенным раствором и кислыми газами, то:

$$[H_2CO_3] = K_r^{CO_2} \cdot p_{CO_2} = 0.034 \cdot 100 \cdot 10^{-6} \cdot 2 = 6.8 \cdot 10^{-6}M$$

$$[H_2S] = K_r^{H_2S} \cdot p_{H_2S} = 0.1 \cdot 120 \cdot 10^{-6} \cdot 2 = 2.4 \cdot 10^{-5}M$$

В растворе содержатся ионы RNH_3^+ , H^+ , HCO_3^- , CO_3^{2-} , HS^- , S^{2-} , OH^- . Тогда уравнение электронейтральности выглядит следующим образом:

$$[\text{RNH}_3^+] + [\text{H}^+] = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-]$$

Используя выражения для констант кислотности:

$$\begin{aligned} C_{\text{RNH}_2} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{[\text{H}^+] + K_a^{\text{RNH}_3^+}} + [\text{H}^+] \\ = [\text{H}_2\text{CO}_3] \cdot \left(\frac{K_1^{\text{H}_2\text{CO}_3}}{[\text{H}^+]} + 2 \frac{K_1^{\text{H}_2\text{CO}_3} K_2^{\text{H}_2\text{CO}_3}}{[\text{H}^+]^2} \right) + [\text{H}_2\text{S}] \\ \cdot \left(\frac{K_1^{\text{H}_2\text{S}}}{[\text{H}^+]} + 2 \frac{K_1^{\text{H}_2\text{S}} K_2^{\text{H}_2\text{S}}}{[\text{H}^+]^2} \right) + \frac{K_w}{[\text{H}^+]} \\ [\text{H}^+] = 4.06 \cdot 10^{-11} \text{M} \\ \text{pH} = 10.4 \end{aligned}$$

3) Рассчитаем равновесные концентрации форм H_2S в обогащенном растворе:

$$\begin{aligned} [\text{H}_2\text{S}] &= 2.4 \cdot 10^{-5} \text{M} \\ [\text{HS}^-] &= \frac{K_1^{\text{H}_2\text{S}} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]} = 0.054 \text{M} \\ [\text{S}^{2-}] &= \frac{K_1^{\text{H}_2\text{S}} K_2^{\text{H}_2\text{S}} \cdot [\text{H}_2\text{S}]}{[\text{H}^+]^2} = 1.6 \cdot 10^{-4} \text{M} \end{aligned}$$

Таким образом, почти вся сера находится в форме гидросульфид-аниона.

$$\begin{aligned} n_{\text{p-p}}^{\text{S}} &= C_s \cdot V_{\text{p-ра}} = 0.054 \cdot 300 \cdot 10^3 = 16200 \text{ моль} \\ n_{\text{газ}}^{\text{S}} &= \frac{p_{\text{H}_2\text{S}} V_{\text{газ}}}{RT} = \frac{2 \cdot 101325 \cdot 50000 \cdot 120 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot 298} = 490.8 \text{ моль} \end{aligned}$$

Таким образом, степень очистки коксового газа от сероводорода составляет:

$$\eta = \frac{16200}{16200 + 490.8} = 97\%$$

4) Так как из коксового газа было удалено 97% серы и доля H_2S в очищенном газе составила 120 ppm, то доля H_2S в газе, поступающем в колонну:

$$\varphi_{\text{H}_2\text{S}}^0 = \frac{120 \text{ ppm}}{1 - 0.97} = 4000 \text{ ppm} = 0.4\%$$

Повторим расчет для CO_2 :

$$[H_2CO_3] = 6.8 \cdot 10^{-6} \text{M}$$

$$[HCO_3^-] = [H_2CO_3] \cdot \frac{K_1^{H_2CO_3}}{[H^+]} = 0.076 \text{M}$$

$$[CO_3^{2-}] = [H_2CO_3] \cdot \frac{K_1^{H_2CO_3} K_2^{H_2CO_3}}{[H^+]^2} = 0.090 \text{M}$$

Таким образом, суммарная концентрация растворенного CO_2 в растворе составляет 0.166M.

$$n_{p-p}^{CO_2} = C_{CO_2} \cdot V_{p-p} = 0.166 \cdot 300 \cdot 10^3 = 49800 \text{ моль}$$

$$n_{газ}^{CO_2} = \frac{p_{CO_2} V_{газ}}{RT} = \frac{2 \cdot 101325 \cdot 50000 \cdot 100 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot 298} = 409 \text{ моль}$$

$$\varphi_{CO_2}^0 = \frac{49800 + 409}{409} \cdot 100 \text{ ppm} = 12276 \text{ ppm} = 1.2\%$$

5) Так как адсорбция – экзотермический процесс, то при повышении температуры константа равновесия адсорбции понижается. Таким образом, ухудшаются сорбционные характеристики материалов для очистки коксового газа.

6) Для определения максимальной адсорбции и константы равновесия, определим координаты, в которых изотерма Ленгмюра имеет линейный вид:

$$a = a_{max} \frac{Kp}{Kp + 1}$$

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{K \cdot a_{max}} \cdot \frac{1}{p} + \frac{1}{a_{max}}$$

Таким образом, $\frac{1}{a}$ линейно от $\frac{1}{p}$:

$1/p(H_2S), 1/\text{атм}$	380	152	109	63
$1/a(H_2S), 1/(\text{г}/100 \text{ г сорбента})$	0.1613	0.1064	0.0952	0.0847

Определим параметры линейной зависимости:

$$\frac{1}{K \cdot a_{max}} = 2.4 \cdot 10^{-4}$$

$$\frac{1}{a_{max}} = 0.0693, a_{max} = 14.43 \text{ г}/100 \text{ г сорбента}$$

$$K = \frac{0.0693}{2.4 \cdot 10^{-4}} = 290$$

Так как максимальная адсорбция - 14.43 г H_2S /100 г сорбента, то на 50 кг сорбента способно адсорбироваться:

$$m_{H_2S} = 14.43 \cdot \frac{50}{0.1} = 7215 \text{ г} = 7.2 \text{ кг}$$

7) Определим давление сероводорода:

$$p_{H_2S} = 5 \cdot 10^6 \cdot 120 \cdot 10^{-6} = 600 \text{ Па} = 5.92 \cdot 10^{-3} \text{ атм}$$

Используя изотерму Ленгмюра:

$$a = a_{max} \frac{Kp}{Kp + 1} = 14.43 \cdot \frac{290 \cdot 5.92 \cdot 10^{-3}}{290 \cdot 5.92 \cdot 10^{-3} + 1} = 9.12 \text{ г } H_2S/100 \text{ г сорбента}$$

Так как газ подается со скоростью 25 м³/мин, то за час через адсорбер проходит 25·60=1500 м³ газа, начальное количество H_2S в котором:

$$n_{H_2S}^0 = \frac{5 \cdot 10^6 \cdot 1500 \cdot 120 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot 298} = 363 \text{ моль}$$

Так как необходимо снизить содержание H_2S со 120 ppm до 10 ppm, то:

$$\Delta n_{H_2S} = \frac{120 - 10}{120} \cdot 363 = 333 \text{ моль}$$

$$\Delta m_{H_2S} = 333 \cdot 34 = 11322 \text{ г}$$

Тогда в адсорбер ежечасно необходимо подавать:

$$m_{\text{цеолита}} = \frac{11322}{9.12} \cdot 100 = 124145 \text{ г цеолита/час} = 124 \text{ кг цеолита/час}$$

Система оценивания:

1	Верный расчет pH раствора этаноламина – 2 балла (арифметические ошибки, неправильная молярная масса – штраф 1 балл, но не меньше 0 баллов за пункт)	2 балла
2	Верный расчет pH “обогащенного” раствора – 4 балла (арифметические ошибки – штраф 1 балл, логические ошибки – штраф 2 балла, но не меньше 0 баллов за пункт)	4 балла
3	Эффективность этаноламиновой очистки – 4 балла (арифметические ошибки – штраф 1 балл, но не меньше 0 баллов за пункт)	4 балла
4	Расчет содержания H_2S – 2 балла	5 баллов

	Расчет содержания CO_2 – 3 балла (арифметические ошибки – штраф 1 балл, неправильные единицы измерения ответа (не %) – 1 балл, но не меньше 0 баллов за пункт)	
5	Верный, аргументированный ответ с упоминанием того, что $\Delta_{\text{адс}}\text{H} < 0$ – 2 балла. Упоминание экзотермичности адсорбции с неверным выводом (улучшение свойств) – 1 балл.	2 балла
6	Верный расчет максимальной массы H_2S – 4 балла (арифметические ошибки – штраф 1 балл, неверные единицы измерения ответа (не кг) – 1 балл, но не меньше 0 баллов за пункт)	4 балла
7	Верный расчет скорости подачи цеолита – 4 балла. (арифметические ошибки – штраф 1 балл, неверные единицы измерения ответа (не кг/час) – 1 балл, но не меньше 0 баллов за пункт)	4 балла
Итого: 25 баллов		

Решение задачи Н-7

Из описания и рисунка следует, что катион и анион в ряду солей **A–D** идентичные, и, по-видимому, речь идет о безводной соли и ее различных гидратах. Установим анион. Его геометрия, включая длины связей, и присутствие соли **A** в таблицах растворимости свидетельствуют о том, что это **ацетат-анион**. В таком случае зеленые шары – атомы кислорода, розовые – атомы водорода, а коричневые – атомы углерода. Значит, синие шары – катионы металла. Соединение **A**, очевидно, представляет собой безводную соль. Следовательно, остальные соли действительно гидраты. Определим простейшие составы **A–D**.

Соль **A**: на 4 катиона 4 аниона, состав MOAc , где OAc – ацетат-анион. Значит, катион – однозарядный.

Соль **B**: на 5 катионов 5 анионов и 2 молекулы воды, состав $5\text{MOAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MOAc} \cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$.

Соль **C**: на 3 катиона 3 аниона и 2 молекулы воды, состав $3\text{MOAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MOAc} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$.

Соль **D**: на 2 катиона 2 аниона и 4 молекулы воды, состав $2\text{MOAc}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ или $\text{MOAc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

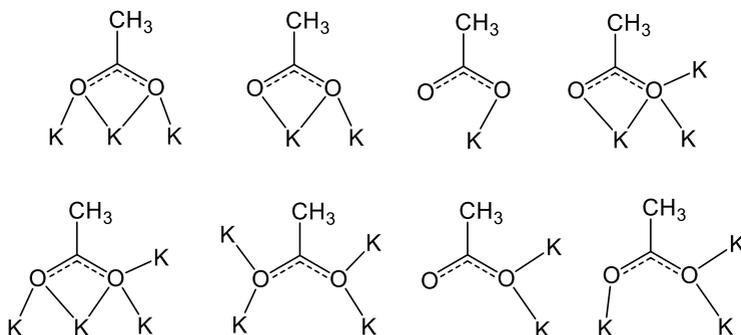
Потеря массы в интервале $100\text{--}140^\circ\text{C}$ соответствует удалению координированной воды, значит, прокалывают кристаллогидрат, т.е. одну из солей **B**, **C** или **D**, причем образуется безводная соль, т.е. **A**. Используя это, установим металл.

$$0,8909 = \frac{Mr(\text{MOAc})}{Mr(\text{MOAc}\cdot x\text{H}_2\text{O})} = \frac{Ar(M)+59}{Ar(M)+59+18x}, \Rightarrow Ar(M) = \frac{0,8909\cdot 18x - 0,1091\cdot 59}{0,1091} = 147x -$$

59. Только при $x = 2/3$, т.е. для соли **C** получается разумный вариант с $Ar(M) = 39$ – калий.

A – KOAc , **B** – $\text{KOAc}\cdot 0,4\text{H}_2\text{O}$, **C** – $\text{KOAc}\cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$, **D** – $\text{KOAc}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Всего на рисунке имеется 8 различных типов координации



В соли **A** все ацетат-анионы хелатно-мостиковые, в солях **C** и **D**, напротив, только мостиковые, причем соль **D** не добавляет новых типов координации по сравнению с солью **C**. В соли **B** присутствуют разные типы координации.

Соль **C** при прокаливании сначала теряет воду, затем уже безводный ацетат калия разлагается с образованием карбоната и выделением ацетона (подтверждение – галоформная реакция). Нагревание карбоната калия выше 900°C вызывает его разложение на K_2O и CO_2 .



При разложении $\text{KOAc} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ до карбоната образец теряет (по данным из графика потери массы) $10,91\% + 26,36\% = 37,27\%$. Проверим: $\Delta m, \% =$

$$\frac{Mr(\text{C}_3\text{H}_3\text{COOK} \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O}) - \frac{1}{2}Mr(\text{K}_2\text{CO}_3)}{Mr(\text{C}_3\text{H}_3\text{COOK} \cdot \frac{2}{3}\text{H}_2\text{O})} 100\% = \frac{110-69}{110} 100\% = 37,27\% - \text{согласуется.}$$

Инфракрасный (ИК) спектр — функция интенсивности пропущенного через образец ИК излучения от его частоты. Поглощение происходит на тех частотах, энергия которых соответствует энергиям возбуждения колебаний в изучаемых молекулах или фрагментах молекул. В солях **A–D** одинаковые анионы и природа связей металл-кислород. Моды координации хотя и немного отличаются, но это будет отражаться в малых изменениях ИК-спектров в областях 1400 и 1550 см^{-1} . Принципиально соли различаются содержанием воды и характером образуемых водой водородных связей в кристаллической упаковке. Поэтому наибольшие различия в ИК спектрах этих солей будут относиться к колебаниям ОН-групп. Из рисунка следует, что чем больше содержание воды, тем интенсивнее полосы поглощения в области $3100\text{--}3500 \text{ см}^{-1}$. Безводный ацетат (соль **A**) не должна иметь полосы поглощения в этой области, однако, он гигроскопичен, в связи с чем в ходе измерений возможно незначительное поглощение воды из атмосферы и появление, как мы видим из экспериментального спектра, малоинтенсивной полосы поглощения.

Обработаем данные из рентгенограммы соли из банки. Цена деления на оси абсцисс на рисунке составляет $(6,3 - 5,9)/8 = 0,05$ градуса по 2θ . Оценим по рисунку угловые положения трех показанных пиков и занесем данные в таблицу.

Также из предложенных формул выразим формулу для расчета параметра a .

Пик на рентгенограмме	Угол $2\theta, ^\circ$	Угол $\theta, ^\circ$	h	k	l	$a = \frac{1,54}{2\sin\theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}, \text{ \AA}$
1	6,28	3,14	1	1	1	24,36
2	7,25	3,63	2	0	0	24,34
3	8,88	4,44	2	1	1	24,38
						$a_{\text{cp}} = 24,36 \approx 24,4 \text{ \AA}$

Для первого и третьего пиков их положение не совпадает с отметкой цены деления, а попадает на середину между соседними отметками, поэтому мы взяли среднее значение. На самом деле, максимальная относительная погрешность, которую можно ожидать при ошибке на половину цены деления $0,025^\circ$, составляет $0,025/6,28 = 0,004$. Она приводит к погрешности в оценке параметра a равной $\Delta a = 24,36 \cdot 0,004 = 0,1 \text{ \AA}$, что не больше допустимого по условию округления. Итак, зная параметр ячейки, оценим молекулярную массу соли в банке.

$$Mr = \frac{\rho \cdot N_A \cdot a^3}{Z} = \frac{1,45 \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \cdot (24,4 \cdot 10^{-8})^3}{120} = 105,7 \text{ г/моль}$$

Эта молекулярная масса соответствует составу $\text{КОАс} \cdot 0,43\text{H}_2\text{O}$, что наиболее близко составу соли **В**. С учетом максимальной погрешности параметра в $\pm 0,1 \text{ \AA}$ молекулярная масса может варьироваться от 104,4 до 107 г/моль, так что никак соль **В** с ближайшим по составу гидратом **С** ($Mr = 110 \text{ г/моль}$) и тем более безводной солью **А** ($Mr = 98 \text{ г/моль}$) перепутать нельзя.

Система оценивания:

1	Установление металла – 2 балла. Формулы солей А , В , С , Д – по 2 балла.	10 баллов
2	Типы координации – по 0,5 балла.	4 балла
3	Реакции разложения – по 1 баллу. Иодоформная реакция – 2 балла. Подтверждение расчетом карбоната калия – 1 балл.	5 балла
4	Верное отнесение полос – 1 балл. Объяснение спектра соли А – 1 балл.	2 балла
5	Расчет параметра ячейки a – 2 балла Расчет молекулярной массы и определение соли В – по 1 баллу	4 балла
Итого: 25 баллов		

Литература:

P. Kalle, S.I. Bezzubov, E.V. Latipov, A.V. Churakov, *Inorg. Chem.*, **2025**, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.4c05536>

Решение задачи Н-8

1-2. В задаче есть несколько деталей, за которые можно зацепиться при определении вещества **X**:

Соединений, которые можно назвать бинарными кислотами, не так уж много: галогено-, халькогеноводороды и HN_3 , и только последняя является жидкостью при стандартных условиях (комнатная температура и атмосферное давление).

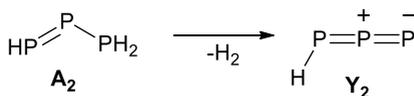
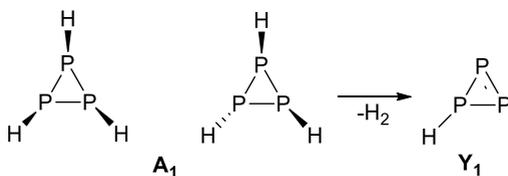
Широко известна перегруппировка Курциуса (двухстадийное превращение ацилазидов в изоцианаты), из чего можно сделать вывод, что соединения, содержащие группу $-\text{N}_3$, входили в сферу научных интересов этого учёного.

На схеме в качестве соединений **В** и **Д** легко угадываются элементарный фосфор и фосфин, а азот – более лёгкий электронный аналог фосфора.

Оставшаяся часть задачи посвящена малоизвестным соединениям, получающимся при формальной замене азота на фосфор в «классических» соединениях. **Y** – HP_3 , для которого можно нарисовать линейную или циклическую структуру. Чтобы установить формулу **А**, нужно выполнить расчёт. Будем считать, что если **А** весит 100%, то **Y** весит 97,92%:

$$M(\mathbf{A}) = \frac{M(\mathbf{Y})}{0,9792} = 96 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

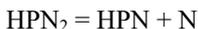
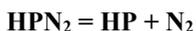
что отличается от молекулярной массы **Y** ровно на 2, следовательно, происходит потеря двух атомов водорода, и формула **А** – H_3P_3 , который также может быть циклическим или линейным, причём циклическая форма имеет два пространственных изомера – *син*- (все атомы водорода находятся с одной стороны от плоскости цикла) и *анти*- (один атом водорода находится по другую сторону от плоскости цикла).



3. В нижней левой части схемы мы видим, что простое вещество реагирует со щелочью, и один из продуктов является газом. Следовательно, **В** – неметалл, а

второй продукт, **C** – соль кислородсодержащей кислоты, которая по реакции обмена даёт соответствующую кислоту **I**. Данная кислота при нагревании даёт другую кислоту и тот же самый газ, что может быть характерно для фосфорноватистой, фосфористой и азотистой кислот. Однако элементарный азот не реагирует со щелочами, поэтому **B** – фосфор (белый, P₄), а **D** – фосфин.

По условию, в молекуле **Z** вместо одного атома азота находится атом фосфора, значит это либо HPN₂, либо HNPN. Глядя на схему, мы видим, что в реакции его получения участвует молекулярный азот, и крайне маловероятно, что при этом происходит распад очень прочной молекулы N₂, поэтому **Z** – HPN₂. Приводить его структурную формулу по условию не требуется, однако эта определенность нужна, чтобы предсказать его распад. Теоретически возможные пути распада на две частицы:



Первый вариант распада весьма вероятен, поскольку связь P–H сравнительно слабая, и используемая длина волны совпадает с одной для генерации частицы PH из PH₃ в реакции генерации HPN₂, значит это длина волны, подходящая для гомолиза связи P–H. Второй вариант распада также благоприятен, поскольку освобождается стабильная молекула азота. Для третьего варианта благоприятных факторов нет.

Соединение **E** несложно угадать, если рассмотреть PH₃ как кислоту – данная реакция аналогична взаимодействию натрия с водой или аммиаком, таким образом, **E** – дигидрофосфид натрия NaPH₂. Легкий горючий газ **J** – очевидно, водород, тогда при простейшем раскладе следующая реакция будет выглядеть так: NaPH₂ + CO = NaPCO + H₂

Однако формула NaPCO не подходит под массовую долю натрия. Предположим, что в данном соединении содержатся дополнительные молекулы растворителя, учитывая, что M(DME) = 90,1 г/моль:

$$M(\mathbf{F}) = \frac{23}{0.0877} = 262.3$$

$$262.3 - M(\text{NaPCO}) = 180.3,$$

что соответствует двум молекулам диметоксиэтана. Однако формула $[\text{Na}(\text{DME})_2(\text{PCO})]$ всё еще не является верной, поскольку в таком комплексе у натрия КЧ будет только 5 (PCO является линейным фрагментом). КЧ=6 достижимо при образовании димера с мостиковым фосфоэтинолят-ионом и диатомным кислородом. При добавлении к раствору данного соединения диоксана можно предположить замещение сольватного растворителя. Сделаем аналогичный расчёт, учитывая, что молярная масса диоксана равна 88.1 г/моль:

$$M(\mathbf{G}) = \frac{23}{0.0761} = 302.2$$

$$302.2 - M(\text{NaPCO}) = 220.2$$

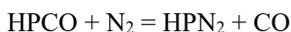
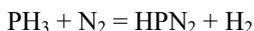
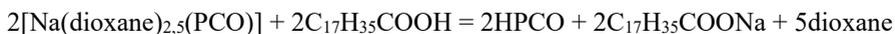
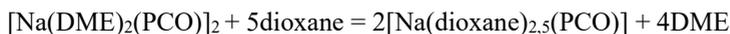
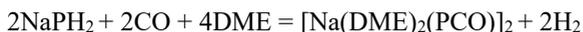
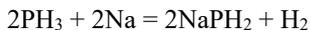
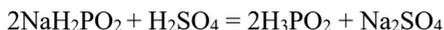
$$\frac{220.2}{88.1} = 2.4998$$

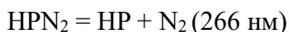
Таким образом, состав соединения \mathbf{G} – $[\text{Na}(\text{dioxane})_{2.5}(\text{PCO})]$.

Со стеариновой кислотой происходит реакция обмена, в результате чего получается фосфорный аналог изоциановой кислоты – HPCO. Атомы связаны именно в таком порядке, поскольку далее это соединение должно распадаться с образованием частицы PH.

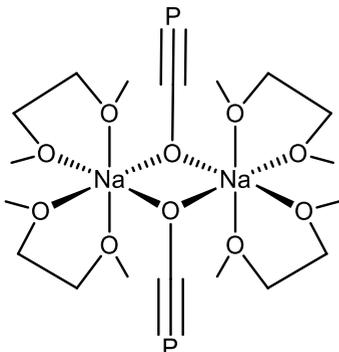
B	C	D	E	F	
P или P ₄	NaH ₂ PO ₂	PH ₃	NaPH ₂	[Na(DME) ₂ (PCO)] ₂	
G	H	I₁	I₂	Z	
[Na(dioxane) _{2.5} (PCO)]	HPCO	H ₃ PO ₂	H ₃ PO ₃	HPN ₂	

Уравнения реакций:

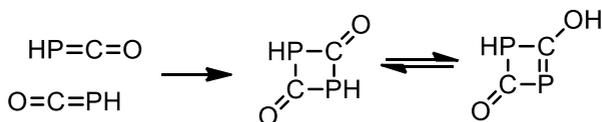




4.



5. HPCO по своей структуре может быть отнесено к классу фосфакетенов. Действительно, это крайне нестабильное соединение, которое олигомеризуется даже при температуре -50°C по аналогии с циановой кислотой или кетеном $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}$:



Система оценивания:

1	Формулы X и A по 1.5 балла, формула Y – 0.5 балла	3.5 балла
2	5 структур по 0.75 балла	3.75 балла
3	Формула HPN_2 – 1.5 балла, остальные формулы по 1 баллу, каждое уравнение реакции по 0.5 балла	16 баллов
4	Правильная структура	1 балл
5	Любое разумное объяснение	0.75 балла
	ИТОГО	25 баллов

Решение задачи Н-9

1. Начнём с определения соединения **A**. По условию оно является источником дианиона **C**, а так как магний должен присутствовать в виде двухзарядного катиона, тогда соотношение количества **Mg** к **C** равно 1:1 ($Mg^{2+}C^{2-}$). В реакции его получения образуется лишь один продукт, тогда с учётом растворителя его можно представить в виде $Mg \cdot C \cdot nD$. Из данных масс-спектра варианты молярных масс **D** можно найти без определения **C**. Имея, что $M(C) = 178$ г/моль составим уравнение для определения $M(D)$:

$$\omega(D) = \frac{n \cdot M(D)}{24 + 178 + n \cdot M(D)} = 0.5165$$

n	1	2	3	4	5	6
M(D)	216	108	72	54	43	36

Значения при $n = 1$ и 2 не подходят под условие $M(D) < 100$ г/моль. Значения при больших n не представляются реалистичными для размещения в координационной сфере **Mg**. Также для вхождения в координационную сферу желательны наличие гетероатомов. Под эти условия и молярные массы подходят различные варианты:

72 г/моль: C_4H_8O , $C_3H_4O_2$, $C_3H_8N_2$, CH_4N_4 ;

54 г/моль: C_3H_2O , $C_2H_2N_2$;

43 г/моль: C_2H_5N ;

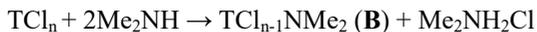
Выбрать определённый вариант можно дальше.

Под $M = 178$ г/моль подходят лишь два углеводорода: $C_{14}H_{10}$ и $C_{13}H_{22}$. По условию **C** содержит три цикла и двойные связи. В таком случае второй вариант углеводорода отпадает ввиду его степени водородной ненасыщенности ($\frac{13 \cdot 2 + 2 - 22}{2} = 3$), поскольку в данном случае при наличии трёх циклов в нём не может содержаться двойных связей. Тогда **C** – $C_{14}H_{10}$. По количеству типов водорода и оси симметрии он должен быть высокосимметричным. Под эти условия подходят антрацен и фенантрен. Однако фенантрен сам по себе содержит

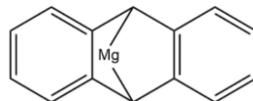
5 типов водорода, что оставляет единственный вариант в виде антрацена. Даже если в **D** будет присутствовать лишь 1 тип водорода, то из фрагмента, содержащего Mg и антрацен, должно приходиться максимум 4 типа, что является возможным лишь при введении Mg в центральное кольцо (также из органической химии известна склонность этого фрагмента к реакциям присоединения). Тогда представить его можно следующим образом:

Этот фрагмент содержит 3 типа водорода, тогда на растворитель должно приходиться ещё 2. Такие соединения можно подобрать для C_4H_8O , CH_4N_4 , C_3H_2O , $C_2H_2N_2$ и C_2H_5N . Однако распространённым органическим растворителем может являться только C_4H_8O и единственный его изомер с 2 типами водорода – тетрагидрофуран (THF). Тогда **A** – $Mg(THF)_3C_{14}H_{10}$.

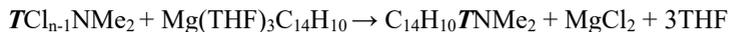
Далее определим в общем виде соединение **B**. *Реакцию 4* можно представить в общем виде:



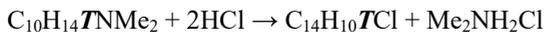
B вступает в реакцию замещения с **A** 1:1, и в продукте реакции отсутствуют Mg и Cl. Такое возможно лишь при наличии двух Cl в **B**. В таком случае это говорит об образовании элементом **T** хлоридов типа TCl_3 , что в дополнении к условию об элементах малых периодов оставляет на выбор 4 элемента: B, N, Al, P.



Реакция 5 выглядит так:



Последующая реакция с HCl:



Следующая реакция должна являться замещением Cl на анион соли **E**. Молярная масса получившегося фрагмента:

$$M = \frac{12.011 \cdot 14}{0.6693} - 12.011 \cdot 14 - 1.008 \cdot 10 = 73 \text{ г/моль}$$

При возможных 4 элементах молярные массы анионов могут быть равны: 62, 59, 46, 42 г/моль. Под последние два варианта подходят нитрит и азид соответственно. Однако под фрагмент $AlNO_2$ дальнейшие превращения выглядят

нереалистичными и невозможными. В таком случае фрагментом является PN_3 . Тогда раскрываются следующие соединения: **T** – P, **E** – NaN_3 , **F** – N_2 , **B** – PCl_2NMe_2 , **Y** – $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{PN}_3$, **X** – PN.

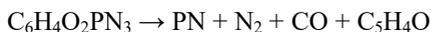
Определим **Z**. Очевидно, что он также должен содержать фрагмент PN_3 .

Вычислим соотношение $n(\text{C}):n(\text{H}) = \frac{39.8}{12.011} : \frac{2.23}{1.008} = 3 : 2$. Молярная масса **Z** за вычетом фрагмента C_3H_2 :

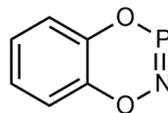
$$M = \frac{12.011 \cdot 3n}{0.398} - 12.011 \cdot 3n - 1.008 \cdot 2n = 52.49n$$

При $n = 1$ невозможно наличие PN_3 в соединении, при $n = 2$ $M \approx 105$ г/моль. Вычитанием PN_3 получаем: $105 - 31 - 14 \cdot 3 = 32$ г/моль, что соответствует либо одной сере, либо двум кислородам. Для варианта с серой невозможно подобрать молекулу, содержащую два типа водорода, тогда **Z** – $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{PN}_3$, являющийся производным пирокатехина. Газ изоэлектронный N_2 , который может выделяться в реакции разложения **Z** – угарный.

Из реакции разложения найдём **I**:



Из исходной молекулы по такой реакции логично образование только циклопентадиенона. Соединению **J** при выделении лишь азота соответствует формула $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{PN}$, которое при наличии 4 типов водорода должно соответствовать структуре справа.



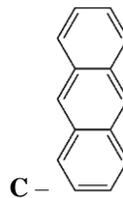
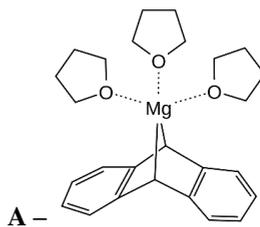
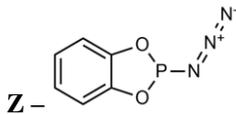
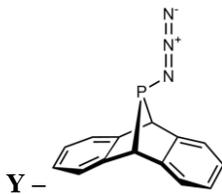
X – PN

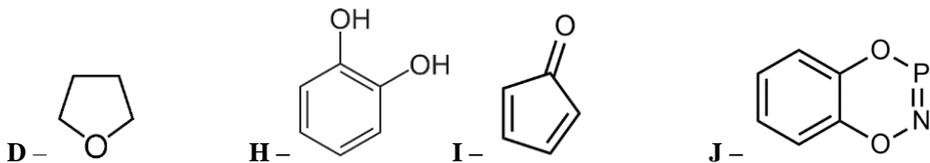
B – PCl_2NMe_2

E – NaN_3

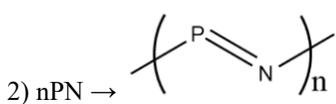
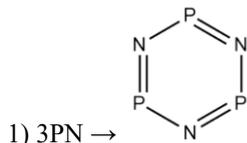
F – N_2

G – CO





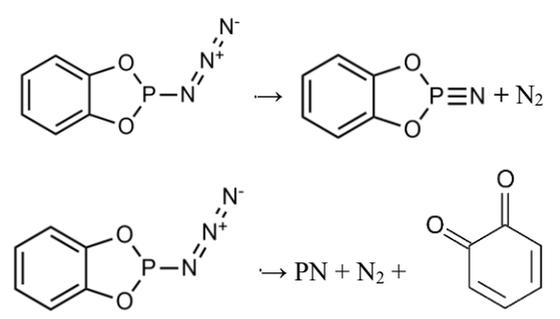
2. Уравнения реакций:



- 3) $\text{PCl}_3 + 2\text{Me}_2\text{NH} \rightarrow \text{PCl}_2\text{NMe}_2 + \text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$
 4) $\text{Mg}(\text{THF})_3\text{C}_{14}\text{H}_{10} + \text{PCl}_2\text{NMe}_2 \rightarrow \text{MgCl}_2 + 3\text{THF} + \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{PNMe}_2$
 5) $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{PNMe}_2 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{PCl} + \text{Me}_2\text{NH}_2\text{Cl}$

3. Из-за наличия третьего атома хлора реакция не закончится на образовании $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{PCl}$ и может идти его дальнейшее замещение с образованием большой смеси. Наличие NMe_2 препятствует этому.

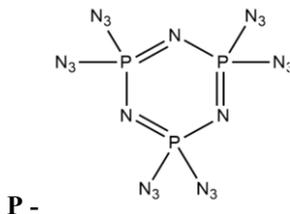
4. Одним из продуктов должен являться азот. Тогда в случае двух продуктов вторым является изомерное **J** соединение. При отщеплении от него PN остаётся орто-бензохинон.



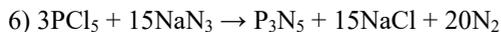
5. Стабильным соединением азота и фосфора должен являться P_3N_5 .

Из условия ионное соединение натрия должно содержать также азот и водород. Таким является амид. При этом выделение водорода говорит о протекании окислительно-восстановительной реакции. Такое возможно, только если хлорид – PCl_3 , тогда в **реакции 6** должен участвовать PCl_5 .

Являясь производным от тримера, **Р** должен содержать определённые заместители. Раз качественный состав такой же, то заместителем должен являться азид. По наличию оси симметрии второго порядка получаем $\text{P}_3\text{N}_3(\text{N}_3)_6$, аналогию которого можно провести с известным $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$.



Уравнения реакций:



Система оценивания:

1.	Соединения X-Z, A-J – по 1 баллу <i>Неправильная структура, но правильная брутто-формула – 0.5 баллов</i> <i>Элемент T не оценивается</i>	13 баллов
2.	Уравнения реакций I-5 – по 1 баллу <i>Неправильные структуры в реакциях I-2 – 0 баллов</i>	5 баллов
3.	Верное объяснение – 1 балл	1 балл
4.	Уравнения двух реакций – по 1 баллу	2 балла
5.	Структура Р – 1 балл Уравнения реакций 6-8 – по 1 баллу	4 балла
		ИТОГО: 25 баллов

Физическая химия

Решение задачи ФХ-1

1. Молярная масса соединения в расчёте на 1 атом кислорода составляет $16/0.1229 = 130.2$ г/моль. За вычетом кислорода и двух атомов водорода получаем остаток около 112 г/моль, который хорошо делится на 14 (CH₂) и даёт 8. Полученная формула соответствует простому эфиру или спирту с формулой C₈H₁₈O. Указание на реакцию с натрием и неразветвлённый радикал позволяет предположить, что X – октанол-1.

2. Соединения, содержащие большое число полярных групп, способных к образованию водородных связей, будут испытывать большее сродство к водной фазе, в то время как вещества, состоящие преимущественно из углерода и водорода, будут лучше растворимы в органической фазе. Таким образом, для мочевины можно ожидать низкое значение P ($P \ll 1$), то время как бензол и циклогексан явно будут лучше растворимы в органической фазе, что соответствует высоким значениям P ($P \gg 1$). Этанол смешивается с водой в любых отношениях, но в то же время относится к одному классу соединений с октанолом-1, поэтому он будет иметь близкое сродство к каждой из фаз ($P \approx 1$). Экспериментальные значения P этих соединений следующие: мочевины – около 0.01, бензол – 135, этанол – 0.5, циклогексан – по разным данным, от 1600 до 2500.

3. Запишем реакцию взаимодействия перманганата калия с пропаналем:



Количество затраченного перманганата равно $0.01 \cdot 27.2/1000 = 2.72 \cdot 10^{-4}$ моль. Согласно коэффициентам в уравнении реакции, количество пропаналя в 10 мл аликвоте было в 2.5 раза больше, а его общее количество в водной фазе объёмом 50 мл – в 12.5 раз больше, то есть $3.4 \cdot 10^{-3}$ моль. Общее количество взятого для анализа пропаналя найдём из его объёма $1 \cdot 0.810/58.08 = 14.0 \cdot 10^{-3}$ моль. Тогда органическая фаза содержала $10.6 \cdot 10^{-3}$ моль вещества. Преобразуем выражение для коэффициента распределения:

$$P = \frac{[A_X]}{[A_{\text{водн.}}]} = \frac{n_X}{n_{\text{водн.}}} \cdot \frac{V_{\text{водн.}}}{V_X} = \frac{10.6 \cdot 10^{-3}}{3.4 \cdot 10^{-3}} \cdot \frac{50}{40} = 3.90$$

После отбора первой пробы концентрация вещества в водной фазе не изменится, поэтому на титрование будет затрачен такой же (27.2 мл) объём перманганата. Это может быть доказано и расчётным способом.

После первого титрования объём оставшейся водной фазы равен 40 мл, а объём органической фазы по-прежнему 40 мл. Количество вещества в обеих фазах может быть найдено как разность исходного количества пропаналя и его количества в 10 мл пробе: $n_{\text{общ}} = 14.0 \cdot 10^{-3} - 0.68 \cdot 10^{-3} = 13.32 \cdot 10^{-3}$ моль. В то же время отношение количеств пропаналя в водной фазе ($n_{\text{водн}}$) и в октаноле (n_X) может быть найдено из коэффициента распределения:

$$P = 3.90 = \frac{n_X}{n_{\text{водн}}} \cdot \frac{V_{\text{водн.}}}{V_X} = \frac{n_X}{13.32 \cdot 10^{-3} - n_X} \cdot \frac{40}{40} = \frac{n_X}{13.32 \cdot 10^{-3} - n_X}$$

Откуда $n_X = 10.60 \cdot 10^{-3}$ моль, а $n_{\text{водн}} = 2.72 \cdot 10^{-3}$ моль. Сопоставив концентрации до отбора первой пробы (3.4/50) и до отбора второй пробы (2.72/40), обнаружим, что они идентичны.

4. Используем ранее полученную преобразованную формулу:

$$P = \frac{[A_X]}{[A_{\text{водн.}}]} = \frac{n_X}{n_{\text{водн.}}} \cdot \frac{V_{\text{водн.}}}{V_X} = \frac{129}{17} = 7.59$$

5. В водном растворе пропионовая кислота диссоциирует по реакции:



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

За счёт диссоциации равновесие распределения между двумя фазами смещается в сторону водной фазы. Истинный коэффициент распределения – отношение нейтральных форм:

$$P = \frac{[\text{HA}_{\text{орг}}]}{[\text{HA}_{\text{водн}}]}$$

А кажущийся будет включать обе формы:

$$P^* = \frac{[\text{HA}_{\text{орг}}]}{[\text{HA}_{\text{водн}}] + [\text{A}_{\text{водн}}^-]}$$

Используя величину K_a , выразим концентрацию анионной формы:

$$[A^-] = \frac{[HA] \cdot K_a}{[H^+]}$$

и подставим полученное выражение в формулу для P^* :

$$P^* = \frac{[HA_{орг}]}{[HA_{водн}] + [HA_{водн}] \frac{K_a}{[H^+]}} = \frac{[HA_{орг}]}{[HA_{водн}] \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right)} = \frac{P}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}}$$

Из полученного результата следует, что P^* в $(1 + K_a/[H^+])$ раз меньше истинного коэффициента распределения P . Для установления величин K_a и P решим систему уравнений:

$$1.88 = \frac{P}{1 + \frac{K_a}{10^{-4}}}; \quad 0.91 = \frac{P}{1 + \frac{K_a}{10^{-5}}}$$

Решением системы являются $P = 2.13$ и $K_a = 1.34 \cdot 10^{-5}$. Кажущийся коэффициент распределения при $pH = 6$ равен:

$$P^* = \frac{P}{1 + \frac{K_a}{[H^+]}} = \frac{2.13}{1 + \frac{1.34 \cdot 10^{-5}}{10^{-6}}} = 0.148$$

6. Масса каждой из фаз складывается из масс компонентов, с одной стороны, и может быть найдена как произведение плотности на объём, с другой:

$$m(H_2O) + m(X) = \rho \cdot V$$

Заменив каждую массу на произведение молярной массы на количество вещества, а отношение количества вещества к объёму – на концентрацию, получим:

$$18 \cdot C(H_2O) + 130.2 \cdot C(X) = 1000\rho$$

где множитель 1000 возникает из-за перехода от л к мл. Такое уравнение можно записать для каждой из фаз:

$$18 \cdot C(H_2O_{водн}) + 130.2 \cdot C(X_{водн}) = 1000\rho(H_2O)$$

$$18 \cdot C(H_2O_{орг}) + 130.2 \cdot C(X_{орг}) = 1000\rho(X)$$

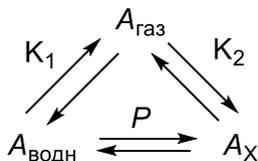
Решим полученную систему, используя информацию о том, что известны коэффициенты распределения для каждого из веществ:

$$\frac{C(H_2O_{орг})}{C(H_2O_{водн})} = 0.0417 \quad \frac{C(X_{орг})}{C(X_{водн})} = 1175$$

Решением системы будут $C(H_2O_{орг}) = 2.32$ М и $C(X_{водн}) = 5.11 \cdot 10^{-3}$ М.

7. Известны коэффициенты распределения для пропаналя ($P = 3.90$, $\lg P = 0.591$), н-бутанала ($P = 7.59$, $\lg P = 0.880$), пропионовой кислоты ($P = 2.13$, $\lg P = 0.328$) и н-октанола ($P = 1175$, $\lg P = 3.070$). Пропаналь и н-бутаналь – гомологи, различающиеся на CH_2 -группу. Следовательно, вклад такой группы в величину $\lg P$ составляет $0.880 - 0.591 = 0.289$. Н-бутановая кислота – ближайший гомолог пропионовой кислоты, поэтому её $\lg P$ будет на 0.289 единиц больше соответствующего значения для пропионовой кислоты, то есть составит 0.617, а соответствующее значение P будет равно 4.14. Н-бутанол содержит на четыре CH_2 -группы меньше, чем н-октанол; значение $\lg P$ для него составит $3.070 - 0.289 \cdot 4 = 1.914$, а P будет равно 82. Стоит отметить, что такая грубая оценка даёт нереалистичные значения P ввиду малости набора данных и нестрогой аддитивности.

8. Для определения коэффициента распределения по данным о давлении насыщенного пара растворённого вещества над растворами в воде и н-октаноле необходимо использовать тот факт, что газовая фаза над растворами общая; следовательно, процесс переноса вещества из воды в октанол может быть рассмотрен как его перенос в газовую фазу с последующим растворением газообразного вещества в октаноле:



Запишем выражение для константы равновесия перехода растворённого в воде ацетона в газовую фазу:

$$K_1 = \frac{p(C_3H_6O)}{[C_3H_6O]_{водн}} = \frac{440/10^5}{0.1} = 0.044$$

И аналогичное выражение для н-октанола:

$$K_2 = \frac{p(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_{\text{окт}}} = \frac{25.3/10^5}{0.01} = 0.0253$$

Согласно приведённому термодинамическому циклу, коэффициент распределения есть отношение двух этих констант:

$$P = \frac{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_{\text{окт}}}{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_{\text{водн}}} = \frac{K_1}{K_2} = 1.74$$

Система оценивания:

1.	Брутто-формула X – 1 балл Название X – 1 балл	2 балла
2.	Оценка значений <i>P</i> для четырёх веществ – по 0.5 балла	2 балла
3.	Расчёт <i>P</i> для пропаналя – 3 балла <i>из них 1 балл – расчёт количества альдегида,</i> <i>1 балл – расчёт количества альдегида в водной фазе,</i> <i>1 балл – итоговое значение</i> Объём KMnO_4 , затраченный на титрование новой аликвоты – 1 балл	4 балла
4.	Расчёт <i>P</i> для н-бутанала – 1 балл	1 балл
5.	Расчёт <i>P</i> , K_a и P^* для пропионовой кислоты – по 2 балла <i>из них получение связи между <i>P</i> и P^* в общем виде с ошибкой в расчёте – 2 балла</i>	6 баллов
6.	Расчёт концентрации н-октанола в водной фазе – 2 балла Расчёт концентрации воды в н-октаноле – 2 балла	4 балла
7.	Оценка значений <i>P</i> для н-бутанола и н-бутановой кислоты – по 1 баллу	2 балла
8.	Запись термодинамического цикла – 2 балла Расчёт <i>P</i> для ацетона – 2 балла	4 балла
		ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи ФХ-2

1. Судя по условиям проведения первой реакции, можно предположить, что это реакция Геля–Фольгарда–Зелинского – бромирование карбоновых кислот в α -положение. Вторая реакция может соответствовать замещению введённого брома аммиаком. Всё это, а также дополнительные указания в тексте задачи позволяют

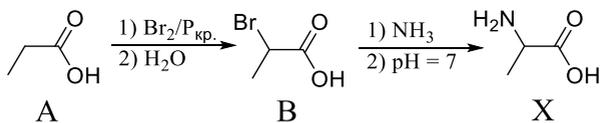
предположить, что **X** – аминокислота. Практически нейтральное значение рН раствора **X** свидетельствует об отсутствии кислотных или основных функциональных групп в радикале аминокислоты, поэтому общую формулу на данном этапе рассуждений может быть представлена как $\text{NH}_2\text{-CH(R)-COOH}$. Отсутствие известных реагентов не позволяет однозначно идентифицировать радикал, но в тексте задачи имеется информация о температуре замерзания раствора **X** и криоскопическая константа воды. Используем эту информацию, проведя расчёт для одного килограмма раствора:

$$\Delta T = K \cdot C_m = i \cdot K \cdot \frac{n(X)}{m(\text{H}_2\text{O}, \text{кг})} = i \cdot 1.86 \cdot \frac{100}{0.9 \cdot M(X)} = 2.32$$

$$M(X) = \frac{1.86 \cdot 100 \cdot i}{0.9 \cdot 2.32} = 89 \cdot i \text{ г/моль}$$

Судя по величине рН, аминокислота находится в растворе преимущественно в цвиттер-ионной форме, для которой $i = 1$. Проверим этот вариант.

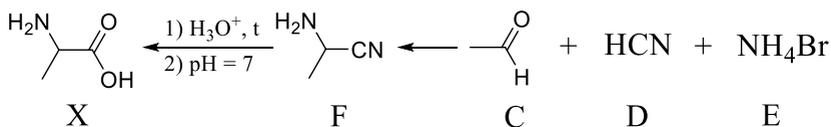
За вычетом из полученного числа массы аминогруппы, карбоксильной группы и фрагмента СН получаем $M(\text{R}) = 89 - 16 - 45 - 13 = 15$ г/моль, что соответствует метильному радикалу. Тогда **X** – аланин, **B** – 2-бромпропановая кислота, **A** – пропановая кислота. Для аланина допускается запись как в нейтральной, так и в цвиттер-ионной форме, конфигурацию стереоцентров на этом этапе решения задачи указывать необязательно.



Теперь можно проанализировать второй путь получения **X**. Неорганическая соль **E**, которая образуется на стадии получения **X** из **B**, может быть только бромидом аммония. **E** – NH_4Br . Оставшиеся два вещества должны содержать суммарно три атома углерода. Средняя молярная масса их смеси равна $1.427 \cdot 8.314 \cdot 303.15 / 101.325 = 35.5$ г/моль, и если смесь эквимольная, то $M(\text{C}) + M(\text{D}) = 71$ г/моль. За вычетом трёх атомов углерода получаем остаток 35 г/моль. Нечётное значение этой массы указывает либо на наличие галогена, либо на наличие атома азота. Единственный возможный вариант с галогеном фтором не

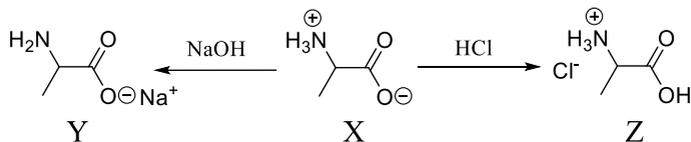
даёт хорошего остатка. Вычитание атомной массы азота даёт остаток 21 г/моль, что может соответствовать атому кислорода и пяти атомам водорода. Тогда суммарная формула смеси **C** и **D** – C_3H_5NO . Анализ возможных вариантов с учётом стадии гидролиза в дальнейшем превращении **F** в **X** позволяет получить единственную пару газообразных при 30 °С веществ: ацетальдегид и циановодород.

При их взаимодействии в присутствии аммиака образуется α -аминитрил (реакция Штреккера), который может быть гидролизован до аминокислоты:

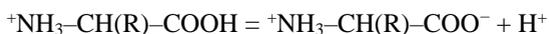


Соединения **C** и **D** засчитываются в любом порядке.

2. При взаимодействии и со щёлочью, и с кислотой аланин образует соли:



Кислотно-основные равновесия аминокислот обычно рассматривают как ступенчатое депротонирование катиона, выступающего в роли кислоты:



$$K_1 = \frac{[{}^+\text{NH}_3\text{CH(R)COO}^-][\text{H}^+]}{[{}^+\text{NH}_3\text{CH(R)COOH}]}$$

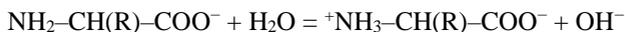


$$K_2 = \frac{[\text{NH}_2\text{CH(R)COO}^-][\text{H}^+]}{[{}^+\text{NH}_3\text{CH(R)COO}^-]}$$

Все остальные константы протолитических равновесий могут быть получены из этих двух с использованием ионного произведения воды K_w .

В этом случае нейтральная (цвиттер-ионная) форма **X** будет амфолитом, для которого величина рН не зависит от концентрации и задаётся выражением $0.5(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)$.

В растворе **Y** за счёт воды протонируется аминогруппа, то есть протекает равновесие:



$$K_3 = \frac{K_w}{K_2} = \frac{[{}^+\text{NH}_3\text{CH(R)COO}^-][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_2\text{CH(R)COO}^-]}$$

Концентрация нейтральной формы совпадает с концентрацией гидроксид-ионов и равна $10^{-(14-11.43)} = 0.0027$ моль/л, а концентрация анионной формы составляет $(0.1 - 0.0027) = 0.0973$ моль/л. Тогда:

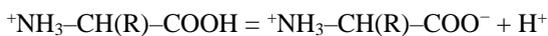
$$K_3 = \frac{K_w}{K_2} = \frac{0.0027^2}{0.0973} = 7.5 \cdot 10^{-5} \qquad K_2 = \frac{K_w}{K_3} = \frac{10^{-14}}{7.5 \cdot 10^{-5}} = 1.33 \cdot 10^{-10}$$

Как уже упоминалось выше, pH раствора **X** задаётся формулой для амфолитов:

$$\text{pH} = 0.5(\text{p}K_1 + \text{p}K_2) = 0.5(\text{p}K_1 + 9.88) = 6.11,$$

$$\text{откуда } \text{p}K_1 = 2.34 \text{ и } K_1 = 4.6 \cdot 10^{-3}$$

3. В растворе **Z** среда становится кислой за счёт частичной диссоциации карбоксильной группы:



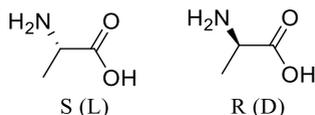
$$K_1 = \frac{[{}^+\text{NH}_3\text{CH(R)COO}^-][\text{H}^+]}{[{}^+\text{NH}_3\text{CH(R)COOH}]}$$

Обозначив концентрацию протонов и цвиттер-ионной формы за x , а концентрацию исходной формы за $(0.1 - x)$, можно получить квадратное уравнение:

$$K_1 = \frac{x^2}{0.1 - x} = 4.6 \cdot 10^{-3}$$

решение которого даёт $x = 0.0193$ и $\text{pH} = 1.72$.

4. Аланин образует два энантиомера. В природе чаще встречается L-форма с S-конфигурацией оптического центра:



5. Поскольку все физико-химические свойства энантиомеров, за исключением взаимодействия с плоскополяризованным светом, одинаковы, стандартное изменение энергии Гиббса перехода одного энантиомера в другой равно 0 при любой температуре, а константа равновесия этого процесса равна 1. С другой стороны, константа равновесия обратимой реакции может быть выражена через константы скоростей прямой и обратной стадий:

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} = 1$$

откуда можно сделать вывод, что константы скорости прямой и обратной реакции равны.

Из 1 моль чистого энантиомера через бесконечное время может быть получено по 0.5 моль лево- и правовращающих изомеров. Смесь с энантиомерным избытком 50 % соответствует содержанию изомеров 0.75 и 0.25 моль, то есть к этому моменту времени 0.25 моль реагента превратится в продукт. Эти рассуждения позволяют вычислить константу скорости рацемизации по приведённому уравнению для случая сильноокислых сред:

$$k_1 + k_{-1} = 2k_1 = \frac{1}{t} \ln\left(\frac{x_\infty}{x_\infty - x}\right) = \frac{1}{580} \ln\left(\frac{0.5}{0.5 - 0.25}\right) = \frac{\ln 2}{580}$$

$$k_1 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$$

Константа скорости в щелочном растворе в 5 раз меньше, то есть равна $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ мин}^{-1}$. Тогда:

$$\ln\left(\frac{x_\infty}{x_\infty - x}\right) = 2k_1 t = 580 \cdot 2 \cdot 1.2 \cdot 10^{-4} = 0.1392$$

$$\frac{x_\infty}{x_\infty - x} = \exp(0.1392) = 1.15$$

$$x = x_\infty - \frac{x_\infty}{1.15} = 0.13x_\infty = 0.13 \cdot 0.5 = 0.065$$

Таким образом, в реакцию вступит 0.065 моль реагента. Оставшееся количество реагента составит $(1 - 0.065) = 0.935$ моль, а количество продукта – 0.065 моль.

Поскольку общее количество вещества один моль, разность между этими величинами есть энантиомерный избыток: $e.e. = 0.935 - 0.065 = 0.87$, или 87 %.

6. При 0 °С давление пара над жидкой водой составляет 612 Па, при 100 °С – 101325 Па, что позволяет оценить энтальпию испарения, полагая, что она не зависит от температуры:

$$\Delta_{\text{исп}} H^\circ = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \frac{8.313 \cdot 273 \cdot 373}{100} \ln\left(\frac{101325}{612}\right) = 43300 \text{ Дж моль}^{-1}$$

Рассчитаем давление паров воды при 142 °С, используя полученную величину энтальпии испарения:

$$\frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln\left(\frac{p_1}{p_2}\right) = \frac{8.313 \cdot 373 \cdot 415}{373 - 415} \ln\left(\frac{101325}{p_2}\right) = 43300 \text{ Дж моль}^{-1}$$

Откуда $p_2 = 416$ кПа.

Система оценивания

1	Формула X – 2 балла Класс соединений – 0.5 балла Формулы A–F по 0.5 балла	5.5 баллов
2	Формулы Y и Z по 0.5 балла Константы двух основных равновесий по 2 балла	5 баллов
3	pH раствора Z	2 балла
4	Структуры энантиомеров по 0.5 балла Наиболее распространённый изомер – 0.5 балла	1.5 балла
5	Идея о равенстве констант скорости прямой и обратной реакции – 1 балл Величина константы скорости рацемизации – 3 балла Расчёт энантиомерного избытка – 2 балла	6 баллов
6	Использование нормальной температуры кипения воды для расчёта энтальпии испарения или температурной зависимости давления пара в функциональном виде – 2 балла Расчёт давления – 3 балла	5 баллов
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи ФХ-3

1. Введём в качестве переменных молярную массу вещества M , молярную массу растворителя M_s , плотность растворителя и раствора ρ , а также массы вещества (m) и растворителя (m_s) в растворе. Выразим через эти переменные четыре типа растворимости:

$$w / \% = \frac{m}{m + m_s} \cdot 100 \approx \frac{m}{m_s} \cdot 100$$

$$\chi / \% = \frac{m / M}{m / M + m_s / M_s} \cdot 100 \approx \frac{m}{m_s} \cdot \frac{M_s}{M} \cdot 100$$

$$C_M / \text{моль л}^{-1} = \frac{m}{(m + m_s) \cdot M} \cdot \rho \cdot 1000 \approx \frac{m}{m_s} \cdot \frac{1000\rho}{M}$$

$$s / \text{мг мл}^{-1} \text{ р-ля} = \frac{m}{m_s} \cdot \rho \cdot 1000$$

Приближённые равенства соответствуют допущению, что $m_s \gg m$. Оценим множители $1000\rho/M$, $100M_s/M$ и 1000ρ . Плотность органических жидкостей в г мл^{-1} близка к 1, так что множитель 1000ρ примерно равен 1000. Молярная масса молекул лекарственных веществ обычно находится в пределах от 100 до 1000 г моль^{-1} (существуют исключения, которые маловероятны и должны проверяться отдельно). Тогда отношение $1000\rho/M$ находится между 1 и 10. С учётом того, что молярная масса растворителя менее 100 г моль^{-1} (вопрос задачи подразумевает установление формулы растворителя по его молярной массе), но не слишком мала, отношение $100M_s/M$ должно находиться между 5 и 100. Исходя из этого, наиболее вероятен вариант, что при указанных размерностях $C_M < \chi < w < s$. Составим систему:

$$w / \% = \frac{m}{m + m_s} \cdot 100 = 1.401$$

$$\chi / \% = \frac{m / M}{m / M + m_s / M_s} \cdot 100 = 0.360$$

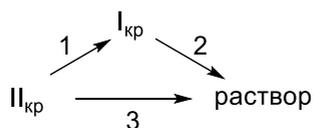
$$C_M / \text{моль л}^{-1} = \frac{m}{(m + m_s) \cdot M} \cdot \rho \cdot 1000 = 0.0466$$

$$s / \text{мг мл}^{-1} \text{ р-ля} = \frac{m}{m_s} \cdot \rho \cdot 1000 = 11.17$$

Из первого уравнения получим $m = 0.0142m_s$. Подстановкой в последнее найдём, что $\rho = 0.787 \text{ г мл}^{-1}$. Используя третье уравнение, получим $M = 236.6 \text{ г моль}^{-1}$. Подстановка известных значений во второе даёт $M_s = 60.2 \text{ г моль}^{-1}$.

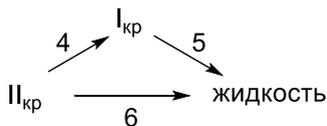
Растворителю с молярной массой 60 г моль^{-1} могут соответствовать изомерные пропанола или уксусная кислота. Восстановлением другого растворителя – ацетона – может быть получен пропанол-2.

2. Для процесса растворения можно изобразить следующий термодинамический цикл:



Откуда $\Delta G^\circ(\text{раств. II}_{\text{кр}}) = \Delta G^\circ(\text{раств. I}_{\text{кр}}) + \Delta G^\circ(\text{II}_{\text{кр}} \rightarrow \text{I}_{\text{кр}})$. Иначе говоря, различия в растворимости обусловлены разностью в энергиях Гиббса двух кристаллов.

В свою очередь, термодинамические функции перехода II в I могут быть получены из аналогичного термодинамического цикла с участием плавления:



Откуда $\Delta f^\circ(\text{II}_{\text{кр}} \rightarrow \text{I}_{\text{кр}}) = \Delta f^\circ(\text{плавл. II}_{\text{кр}}) - \Delta f^\circ(\text{плавл. I}_{\text{кр}})$.

Рассчитаем соответствующие термодинамические функции:

$$\Delta H^\circ(\text{II}_{\text{кр}} \rightarrow \text{I}_{\text{кр}}) = \Delta H^\circ(\text{плавл. II}_{\text{кр}}) - \Delta H^\circ(\text{плавл. I}_{\text{кр}}) = 63.3 - 56.4 = 6.9 \text{ кДж моль}^{-1}$$

$$\Delta S^\circ (\text{II}_{\text{кр}} \rightarrow \text{I}_{\text{кр}}) = \frac{\Delta H^\circ (\text{плавл. II}_{\text{кр}})}{T(\text{плавл. II}_{\text{кр}})} - \frac{\Delta H^\circ (\text{плавл. I}_{\text{кр}})}{T(\text{плавл. I}_{\text{кр}})} = 160.3 - 142.8 = 17.5 \text{ Дж моль}^{-1} \text{ К}^{-1}$$

При 5 °С $\Delta G^\circ (\text{II}_{\text{кр}} \rightarrow \text{I}_{\text{кр}}) = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 6900 - 278 \cdot 17.5 = 2040 \text{ Дж моль}^{-1}$

Изменение растворимости составит $e^{-\frac{\Delta G^\circ (\text{II}_{\text{кр}} \rightarrow \text{I}_{\text{кр}})}{RT}} = e^{-\frac{2040}{8.314 \cdot 278}} = 0.41$, то есть растворимость формы II будет равна $240 \cdot 0.41 = 98 \text{ г л}^{-1}$.

3. Выразим радиус частиц:

$$r = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \frac{C_r}{C_\infty}}$$

Мольный объём кристалла равен $V_m = M/\rho = 734/1.226 = 598.7 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$. Тогда радиус кристаллов составит:

$$r = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln \frac{C_r}{C_\infty}} = \frac{2 \cdot 2 \cdot 10^{-3} \cdot 598.7 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot 303 \cdot \ln 1.5} = 2.34 \cdot 10^{-9} \text{ м}$$

Объём одной частицы равен:

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3.14 \cdot (2.34 \cdot 10^{-9})^3 = 5.36 \cdot 10^{-26} \text{ м}^3$$

Количество вещества в одной частице составляет:

$$n = \frac{V}{V_m} = \frac{9.02 \cdot 10^{-26}}{598.7 \cdot 10^{-6}} = 8.95 \cdot 10^{-23} \text{ моль}$$

А число молекул в одной частице:

$$N = N_A n = 8.95 \cdot 10^{-23} \cdot 6.022 \cdot 10^{23} = 54$$

Если аналогичный расчёт повторить для $C_r/C_\infty = 5$, то окажется, что частица должна содержать менее чем 1 молекулу, что невозможно.

4. Рассчитаем константу скорости при 60 °С:

$$k = -\frac{\ln(1-\alpha)}{t^2} = -\frac{\ln 0.5}{35^2} = 5.66 \cdot 10^{-4} \text{ сут}^{-2}$$

И пересчитаем её на температуры 25 и 0 °С, используя уравнение Аррениуса:

$$k(T_2) = k(T_1) \cdot e^{-\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)}$$

$$k(25^\circ \text{C}) = 5.66 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-\frac{30000}{8.314} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{333} \right)} = 1.59 \cdot 10^{-4} \text{ сут}^{-2}$$

$$k(0^\circ \text{C}) = 5.66 \cdot 10^{-4} \cdot e^{-\frac{30000}{8.314} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{333} \right)} = 5.23 \cdot 10^{-5} \text{ сут}^{-2}$$

Выразим время полупревращения при 25 °C:

$$t = \sqrt{-\frac{\ln(1-\alpha)}{k}} = \sqrt{-\frac{\ln 0.5}{1.59 \cdot 10^{-4}}} = 66 \text{ сут}$$

Степень кристалличности 10 % будет достигнута за время:

$$t = \sqrt{-\frac{\ln(1-\alpha)}{k}} = \sqrt{-\frac{\ln 0.9}{5.23 \cdot 10^{-5}}} = 45 \text{ сут}$$

5. Общая растворимость A равна:

$$[A_{\text{p-p}}]_{\text{общ.}} = [A_{\text{p-p}}] + [(AB)_{\text{p-p}}] = [A_{\text{p-p}}] + K_2 [A_{\text{p-p}}] [B_{\text{p-p}}]$$

При этом из условия равновесия с твёрдым A следует, что $[A_{\text{p-p}}] = K_1$. Из материального баланса по B, используя K_2 , получим:

$$[B_{\text{p-p}}]_{\text{общ.}} = [B_{\text{p-p}}] + K_2 [A_{\text{p-p}}] [B_{\text{p-p}}]$$

$$[B_{\text{p-p}}] = \frac{[B_{\text{p-p}}]_{\text{общ.}}}{1 + K_2 [A_{\text{p-p}}]} = \frac{[B_{\text{p-p}}]_{\text{общ.}}}{1 + K_2 K_1}$$

$$[A_{\text{p-p}}]_{\text{общ.}} = [A_{\text{p-p}}] + K_2 [A_{\text{p-p}}] [B_{\text{p-p}}] = K_1 + \frac{K_2 K_1}{1 + K_2 K_1} [B_{\text{p-p}}]_{\text{общ.}}$$

Свободный член равен $K_1 = 0.00225$, а наклон $\frac{K_2 K_1}{1 + K_2 K_1} = 0.0230$, откуда $K_2 = 10.5$.

6. Запишем материальный баланс для веществ A и B:

$$[A_{\text{p-p}}]_{\text{общ.}} = [A_{\text{p-p}}] + [(AB)_{\text{p-p}}]$$

$$[B_{\text{p-p}}]_{\text{общ.}} = [B_{\text{p-p}}] + [(AB)_{\text{p-p}}]$$

Используя константы K_2 и K_3 , получим $[(AB)_{\text{p-p}}] = K_2 K_3$. Объединяя это с уравнениями материального баланса и выражая концентрацию $[A_{\text{p-p}}]$ в первом уравнении через K_3 , имеем:

$$[A_{p-p}]_{\text{общ.}} = \frac{K_3}{[B_{p-p}]_{\text{общ.}} - K_2 K_3} + K_2 K_3$$

Линейная зависимость будет выполняться при $[B_{p-p}]_{\text{общ.}} \gg K_2 K_3$:

$$[A_{p-p}]_{\text{общ.}} = \frac{K_3}{[B_{p-p}]_{\text{общ.}}} + K_2 K_3$$

Сопоставляя приведённое в условии уравнение с полученной зависимостью, имеем $K_3 = 0.0073$ и $K_2 K_3 = 0.011$, откуда $K_2 = 1.51$.

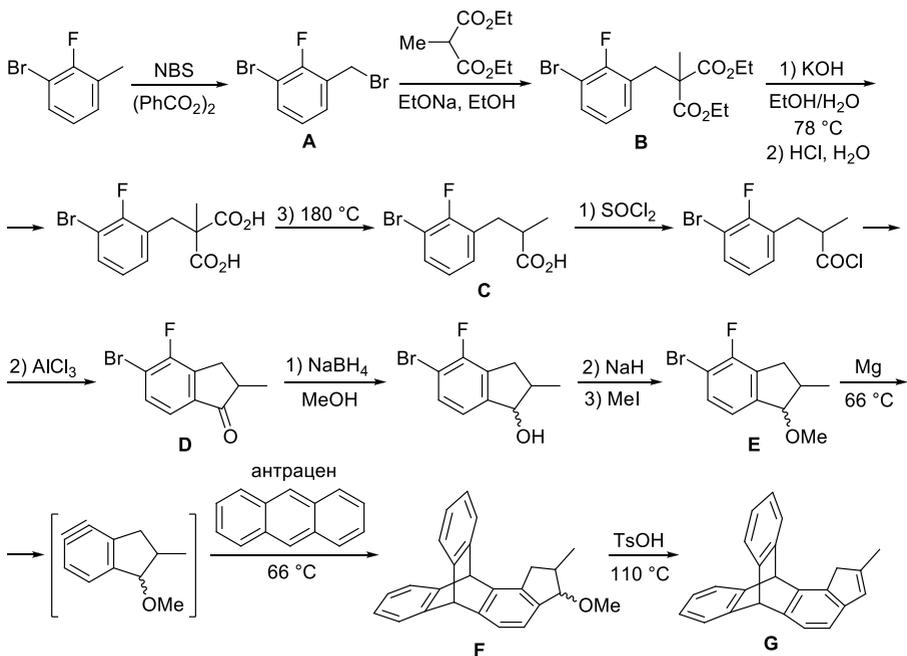
Система оценивания

1	Соотнесение величин по 0.5 балла Молярные массы, плотность, формула растворителя по 1 баллу	6 баллов
2	Термодинамический цикл – 1 балл Расчёт растворимости – 2 балла	3 балла
3	Расчёт радиуса – 2 балла Расчёт числа частиц – 1 балл (<i>указание дробного числа без комментария о среднем – штраф 0.5 балла</i>) Ответ с объяснением – 1 балл	4 балла
4	Расчёт констант скорости при двух температурах по 1 баллу Расчёт времён при двух температурах по 1 баллу	4 балла
5	Вывод уравнения – 2 балла Величины K_1 и K_2 по 1 баллу	4 балла
6	Вывод уравнения – 2 балла Величины K_1 и K_2 по 1 баллу	4 балла
	Итого 25 баллов	

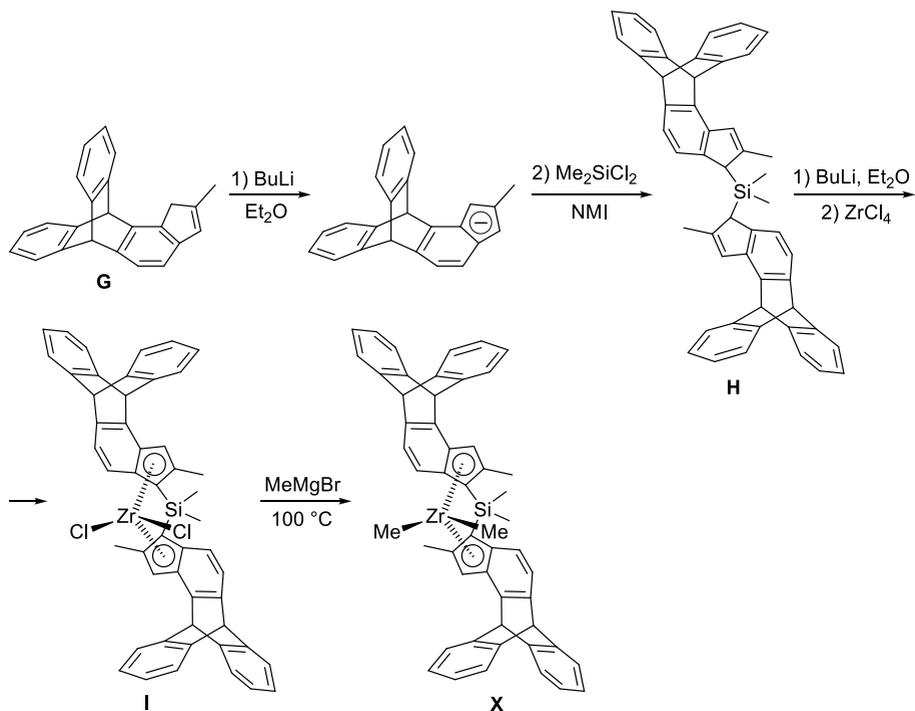
Органическая химия

Решение задачи ОХ-1

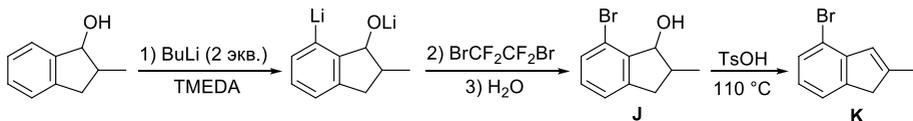
1. На первой стадии синтеза происходит радикальное бромирование 3-бром-2-фтортолуола *N*-бромсукцинимидом в бензильное положение с образованием продукта **A**. Далее введённый атом брома нуклеофильно замещается анионом диэтилового эфира 2-метилмалоновой кислоты. Полученный продукт **B** подвергают щелочному гидролизу с последующим декарбоксилированием, которому способствует наличие связи C=O у β -атома углерода относительно отщепляющейся карбоксильной группы. Далее карбоновую кислоту **C** превращают в хлорангидрид с помощью SOCl_2 , после чего проводят внутримолекулярное ацилирование по Фриделю-Крафтсу с замыканием пятичленного цикла. Затем полученный кетон **D** восстанавливают борогидридом натрия до спирта, который далее метилируют по методу Уильямсона с образованием продукта **E**. Дегалогенирование с помощью магния даёт крайне реакционноспособное производное дегидробензола, которое в качестве диенофила вступает в реакцию Дильса-Альдера с антраценом, давая замещённый триптицен **F**. При нагревании **F** с TsOH происходит элиминирование метанола с образованием продукта **G**.



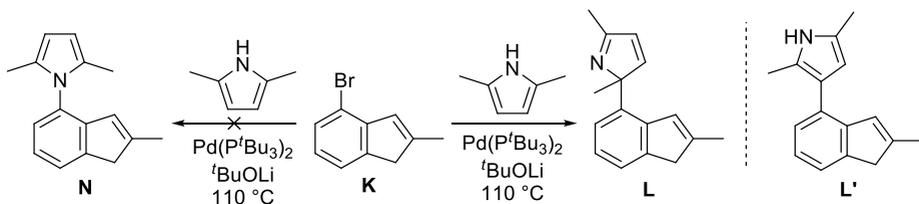
При действии *n*-бутиллитием инден **G** депротонируется с образованием ароматического инденильного аниона (аналогичного циклопентаденильному аниону). При взаимодействии с Me_2SiCl_2 два таких аниона замещают атомы хлора, давая продукт **H**. При этом, как указано в условии, региоселективность реакции определяется стерическими факторами, то есть два инденовых фрагмента соединяются силильным мостиком со стерически более доступных сторон. При действии на **H** *n*-бутиллитием депротонируются оба инденовых фрагмента, что после добавления ZrCl_4 позволяет получить цирконоценовый комплекс **I**. Наконец, с помощью метилмагнийбромида замещают атомы хлора на метильные группы, что даёт целевой цирконоценовый комплекс **X**. Состав **X** подтверждается заданным в условии массовым содержанием углерода. Комплексы **I** и **X** получаются в виде смеси диастереомеров (*мезо*-формы и *рац*-формы); в дальнейшем *мезо*-форму **X** конвертируют в *рац*-форму с помощью обратимого лигандного обмена при действии LiCl (впрочем, стереохимия комплексов в задаче не оценивается).



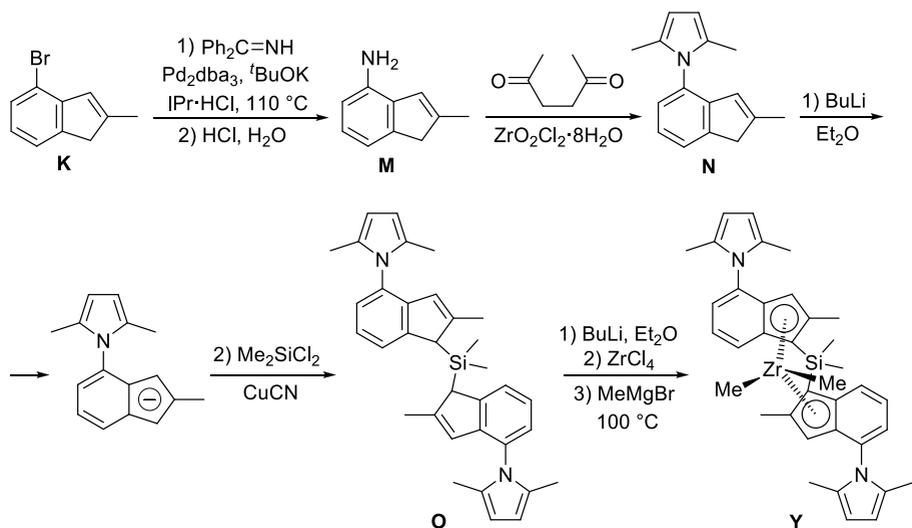
2. При действии на 2-метил-1-инданол *n*-бутиллитием вначале происходит отщепление наиболее кислого протона гидроксильной группы. Затем второй эквивалент *n*-бутиллития отщепляет протон в положении 7, поскольку в полученном литийорганическом соединении атом лития будет дополнительно координироваться к атому кислорода (направленное *орто*-металлирование). Последующая реакция с BrCF₂CF₂Br представляет собой электрофильное бромирование. Это можно установить из массового содержания углерода в **К**. Если сделать логичное предположение, что **К** содержит 10 атомов углерода (как и исходный 2-метил-1-инданол), то $M(\mathbf{K}) = 12.01 \cdot 10 / 0.5744 = 209.09$ г/моль. Отсюда несложно подобрать его брутто-формулу C₁₀H₉Br (стадия превращения **Ж** в **К** представляет собой кислотно-катализируемую дегидратацию). Данные спектроскопии ЯМР ¹H дополнительно подтверждают сделанные выводы, указывая на то, что в **К** присутствуют три ароматических протона, которые расположены у трёх соседних атомов углерода.



Логично было бы ожидать, что катализируемая комплексом палладия реакция кросс-сочетания арилбромида **K** с 2,5-диметилпирролом приведёт к замещению атома брома на гетероциклический фрагмент с образованием связи C–N (соответствует структуре **N** на приведённой ниже схеме). Однако в такой структуре пиррольный цикл будет симметричным, поэтому в спектре ЯМР ^{13}C будет наблюдаться 13 сигналов. Наличие 16 сигналов в спектре ЯМР ^{13}C вещества **L** указывает на то, что все атомы углерода в нём неэквивалентны. Отсюда можно сделать вывод, что пиррольный цикл связывается с инденовым фрагментом одним из атомов углерода. По числу четвертичных атомов углерода подходит вариант образования связи C–C с атомом C-2 исходного пиррольного цикла (структура **L**). В случае же образования связи с атомом C-3 можно ожидать, что продуктом будет вещество **L'**, в котором 7, а не 6 четвертичных атомов углерода.

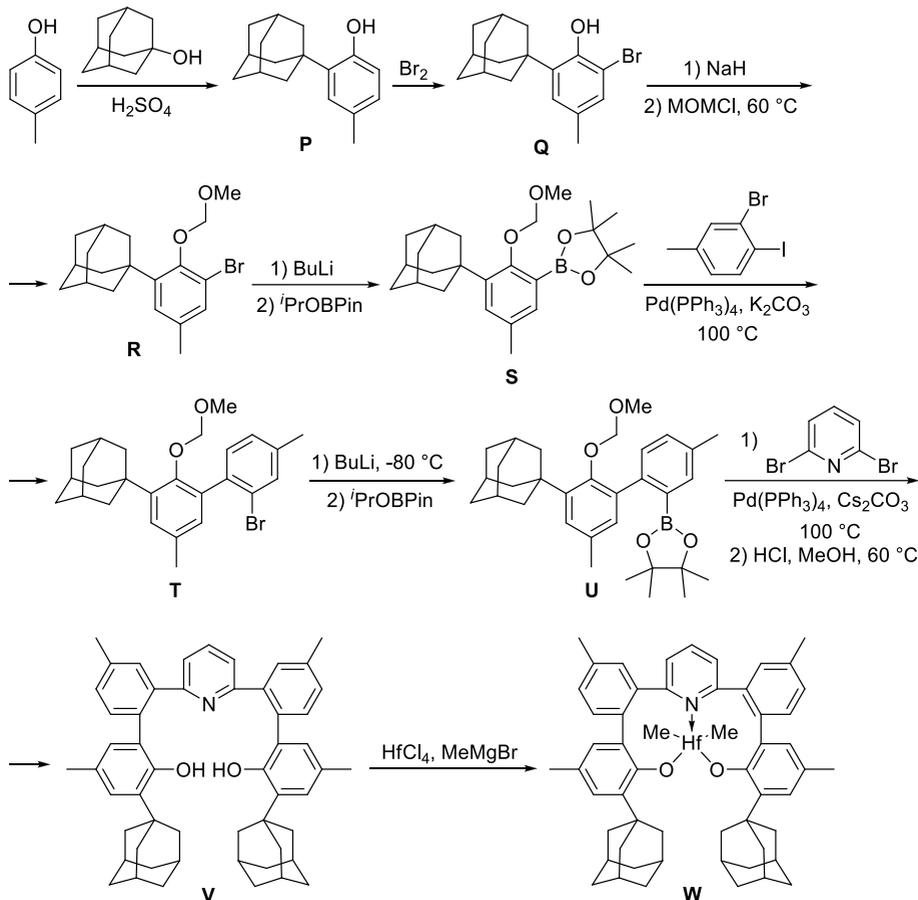


Стадия превращения **K** в **M** сама по себе весьма неочевидна. Однако выше мы уже установили структуру **N** исходя из данных ЯМР ^{13}C и того, что **N** планировали получить кросс-сочетанием **K** с 2,5-диметилпирролом. С учётом того, что превращение **M** → **N** происходит при действии гексан-2,5-диона логично предположить, что на стадии **K** → **M** атом брома формально замещается на аминогруппу. Действительно, конденсация такого амина **M** с гексан-2,5-дионом с выделением двух молекул воды может дать продукт **N** (реакция Паалья-Кнорра). Дальнейшее получение цирконоценового комплекса **Y** аналогично завершающим стадиям синтеза комплекса **X** в первой части задачи.



3. При взаимодействии *para*-крезола с 1-адамантолом в кислой среде происходит алкилирование в *ortho*-положение к OH -группе в соответствии с её электронодонорными свойствами (вариант алкилирования по атому кислорода не подходит, так как в этом случае введение защитной MOM-группы на стадии $\text{Q} \rightarrow \text{R}$ не будет возможным). Полученный продукт **P** бромруется также в *ortho*-положение. Гидрид натрия депротонирует гидроксильную группу; полученный в результате фенолят-ион алкилируется метоксиметилхлоридом (MOMCl) с образованием продукта **R**. Далее при действии *n*-бутиллития происходит переметаллирование; полученное литийорганическое соединение реагирует с $t\text{PrOBPin}$ с образованием продукта **S**, структуру которого можно подтвердить заданным в условии массовым содержанием углерода. На следующей стадии **S** вступает в катализируемую комплексом палладия реакцию кросс-сочетания по Сузуки с 2-бром-1-иод-4-метилбензолом. В реакциях кросс-сочетания арилиодиды более реакционноспособны, чем арилбромиды, поэтому в данном случае замещаться будет именно атом иода. Полученное вещество **T** затем превращают в борорганическое соединение **U** аналогично уже рассмотренной выше стадии $\text{R} \rightarrow \text{S}$. Следующая стадия – вновь реакция кросс-сочетания по Сузуки, после которой удаляют защитные

метоксиметильные группы действием HCl в метаноле. Наконец, взаимодействие полученного соединения **V** с HfCl₄ и метилмагнийбромидом даёт целевой пост-металлоценовый комплекс **W**, структура которого подтверждается заданным в условии массовым содержанием углерода.



Литература:

- 1) P.S. Kulyabin, G.P. Goryunov, M.I. Sharikov, V.V. Izmer, A. Vittoria, P.H.M. Budzelaar, V. Busico, A.Z. Voskoboynikov, C. Ehm, R. Cipullo, D. V. Uborsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, 143, 7641–7647.
- 2) V.V. Izmer, A.Y. Lebedev, D.S. Kononovich, I.S. Borisov, P.S. Kulyabin, G.P. Goryunov, D.V. Uborsky, J.A.M. Canich, A.Z. Voskoboynikov, *Organometallics*, **2019**, 38, 4645–4657.

- 3) P.S. Kulyabin, V.V. Izmer, G.P. Goryunov, M.I. Sharikov, D.S. Kononovich, D.V. Uborsky, J.A.M. Canich, A.Z. Voskoboynikov, *Dalton Trans.*, **2021**, 50, 6170–6180.
 4) G.P. Goryunov, M.I. Sharikov, A.N. Iashin, J.A.M. Canich, S.J. Mattler, J.R. Nagadorn, D.V. Uborsky, A.Z. Voskoboynikov, *ACS Catal.*, **2021**, 11, 8079–8086.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы А–I и X – по 1 баллу	10 баллов
2.	Структурные формулы J–O и Y – по 1 баллу	7 баллов
3.	Структурные формулы P–W – по 1 баллу	8 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи OX-2

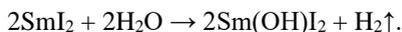
1. Уравнение реакции: $\text{Sm} + \text{ICH}_2\text{-CH}_2\text{I} \xrightarrow{\text{TГФ}} \text{SmI}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2\uparrow$.

По массовой доле установим формулу сольвата. Представим его формулу, как $\text{Sm}(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_n\text{I}_2$; отсюда выражение для массовой доли:

$$\omega_c = \frac{4 \cdot 12.01 \cdot n}{150.36 + 72.11n + 126.905 \cdot 2} = 0.3141.$$

Решением этого уравнения является $n = 5$, откуда формула сольвата $\text{Sm}(\text{TГФ})_5\text{I}_2$.

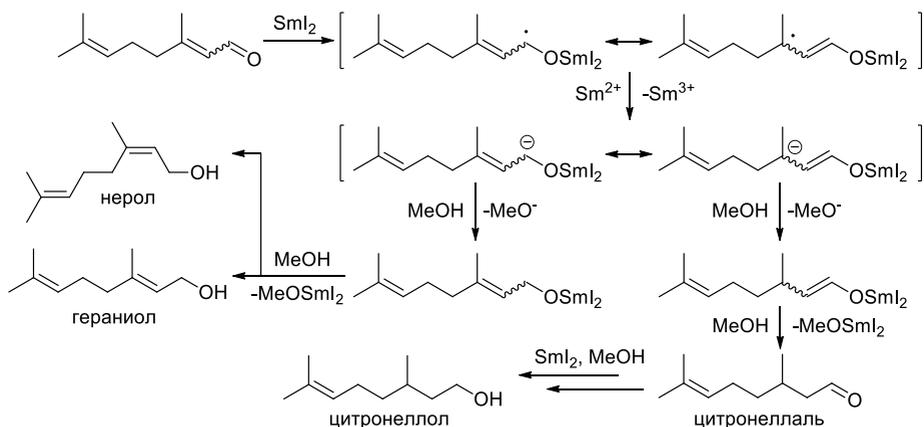
2. Как видно из данного в условии задачи потенциала для пары $\text{Sm}^{3+}/\text{Sm}^{2+}$, в водной среде термодинамически выгодно восстановление воды до водорода:



Следовательно, применение иодида самария(II) в водной среде невозможно (причём во всём диапазоне pH). Однако добавление небольших количеств воды в органические среды как источника протонов вполне допустимо и не мешает существованию и работе иодида самария(II).

3. По представленным в задаче данным видим, что двойная связь углерод–углерод может подвергаться восстановлению SmI_2 только при условии сопряжения со связью C=O; кроме этого, SmI_2 восстанавливает связи C=O в альдегидах, но не восстанавливает их в сложных эфирах. Таким образом, резонно предположить, что среди продуктов восстановления могут встретиться восстановленный альдегид (цитронеллаль) и образующийся из него

при дальнейшем восстановлении связи C=O спирт (цитронеллол). Если же вначале происходит восстановление альдегидной группы, то последующее восстановление связи C=C становится невозможным. С учётом *E/Z*-изомерии такой путь протекания реакции даёт два продукта – гераниол и нерол. Ниже для информации приведён механизм восстановления. Общий принцип действия SmI₂ основан на генерации анион-радикалов, которые затем протонируются специально добавляемым протолитическим растворителем (обычно используются спирты, но иногда могут использовать и небольшие количества воды, см. п. 4).

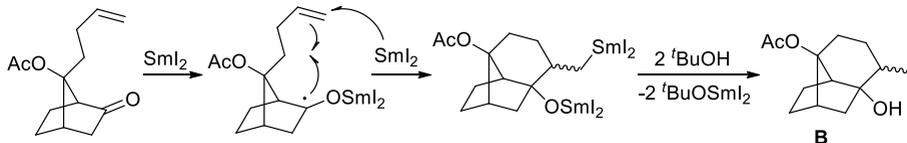


Стрелки, направленные от разных резонансных структур, не подразумевают того, что резонансные структуры являются разными частицами, а приведены для наглядности.

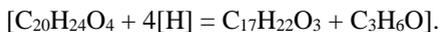
4. При решении данного пункта наиболее удобно пользоваться механистическим подходом. Конечно же, можно подбирать структуры по приведённым в задаче данным и подсказкам. Метод решения неважен, оцениваются лишь конечные структурные формулы.

На первой стадии образуется анион-радикал, который затем внутримолекулярно циклизуется (о типе превращения сказано в условии). Далее есть возможность присоединения иона самария(II) к двойной связи – наиболее удачным (и стерически, и термодинамически) будет присоединение, в ходе которого ион

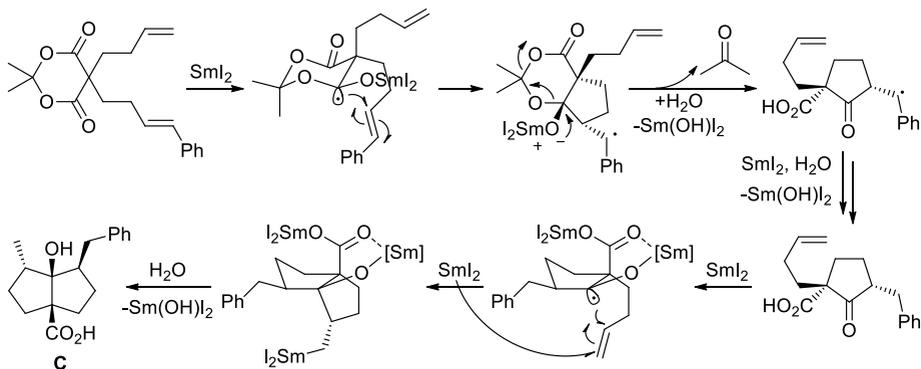
самария(II) атакует двойную связь по метиленовой группе. Затем происходит внутримолекулярная рекомбинация, приводящая к самарийорганической частице, которая затем гидролизуется с образованием **В**. Вещество **В** действительно образуется в виде двух стереоизомеров (так, если бы циклизация пошла с образованием семичленного цикла, то не появилось бы асимметрического атома углерода, который мог бы выступить центром хиральности).



Сравнивая брутто-формулы исходного вещества и продукта ($C_{20}H_{24}O_4$ и $C_{17}H_{22}O_3$), видно, что произошло отщепление ацетона (который является «спиртовым» компонентом исходного сложного эфира)

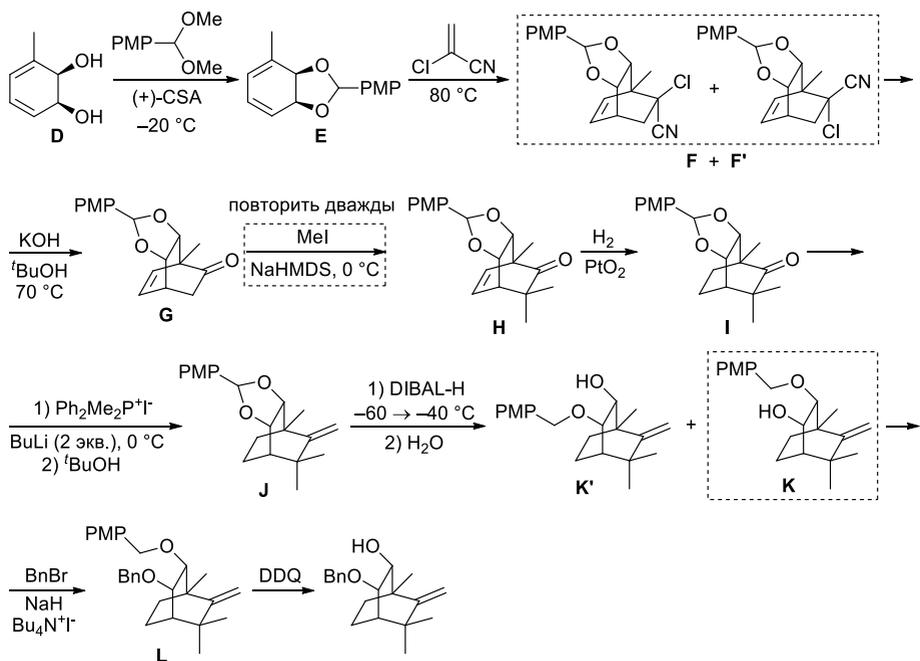


Как мы уже установили в предыдущем пункте задачи, SmI_2 восстанавливает связи $C=O$, но не связи $C=C$ (если они не сопряжены со связью $C=O$). Далее можно предположить циклизацию образующегося анион-радикала по стирильному фрагменту с последующим отщеплением ацетона (в данном месте механизм аналогичен превращению сложного эфира в кетон под действием реактива Гриньяра). Вторая циклизация протекает аналогичным образом по кетонной группе. Полученная структурная формула **С** полностью подтверждается данными спектроскопии ЯМР ^{13}C . Особенно полезны здесь следующие факты: (i) четыре сигнала в области от 100 до 150 м.д. указывают на наличие ароматического кольца, но отсутствие связей $C=C$, (ii) есть сигнал от одной группы CH_3 , и (iii) сигнал от группы $C=O$ имеет химический сдвиг, характерный для карбоновых кислот и их производных, а не кетонов.



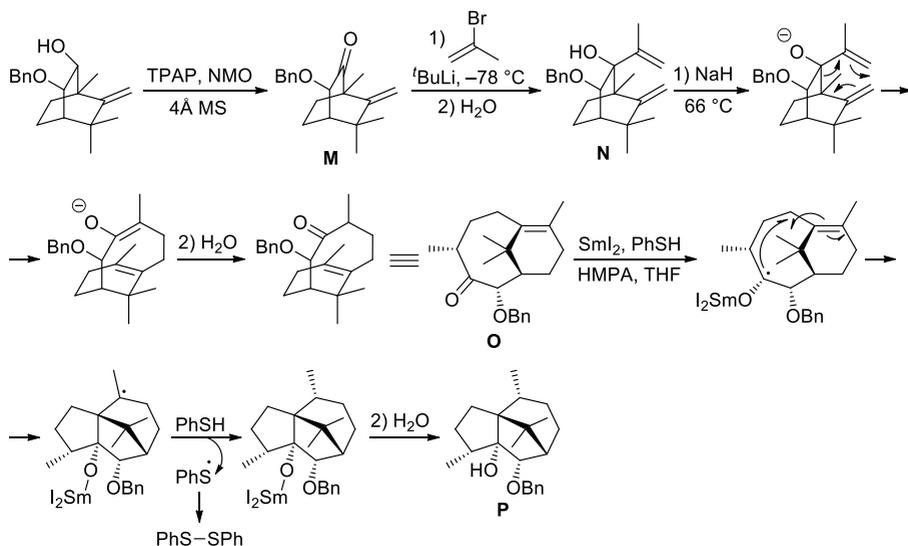
5-6. Исходя из брутто-формулы соединения **D**, при его получении путём ферментативного окисления толуола в молекулу добавляется два атома кислорода и два атома водорода. В открытой на схеме структуре явно просматривается фрагмент вицинального диола с *цис*-конфигурацией OH-групп. С учётом расположения в этой структуре метильной группы можно предположить, что происходит *син*-дигидроксилирование толуола в положения 2 и 3, таким образом, соединение **D** – 3-метил-1,2-дигидрокатехол. При действии на него диметилацетата *para*-метоксибензальдегида (*p*-MBDMA) в кислой среде происходит постановка защитной группы на диольный фрагмент, в результате чего получается диоксолан **E**. Далее **E** вступает в реакцию Дильса-Альдера с α -хлоракрилонитрилом, при этом наиболее выгодна атака диенофила с противоположной стороны от диоксоланового цикла («за плоскостью листа» на схеме ниже), поскольку в таком переходном состоянии минимальны стерические препятствия. Это можно установить и из структуры открытого в условии соединения. В результате реакции Дильса-Альдера теоретически можно предположить образование региоизомеров типа «голова-голова» и «голова-хвост», в зависимости от того, с каким из атомов диенофила соединяются атомы на концах диеновой системы. Однако на следующей стадии такие региоизомеры будут давать два разных продукта. Значит, остаётся единственный вариант объяснения образования двух продуктов **F** и **F'** – эндо/экзо изомерия расположения заместителей Cl и CN. Региоселективность реакции

Дильса-Альдера можно установить, проведя последовательное превращение функциональных групп вплоть до открытого в условии соединения и сопоставив расположение заместителей. На следующей стадии происходит нуклеофильное замещение атома хлора на гидроксильную группу. Получающийся при этом циангидрин неустойчив в основной среде и расщепляется с образованием кетона **G**. Полученный кетон **G** затем дважды подвергают метилированию по α -положению, в результате чего образуется соединение **H**. Затем проводят гидрирование связи C=C на PtO₂ (катализаторе Адамса). Полученное соединение **I** вводят в реакцию Виттига, которая позволяет превратить карбонильную группу в метиленовую. Метиленовая группа в открытом в условии соединении расположена рядом с метильной группой, из чего однозначно определяется региоселективность реакции образования веществ **F** и **F'** (их соотношение внутри пары не имеет значения). В результате восстановления вещества **J** с помощью DIBAL-H разумно ожидать снятия защитной группы PMPCN<, поскольку алкены этим реагентом точно не восстанавливаются. Однако поскольку образуется два изомерных продукта, то на одной из гидроксильных групп остаётся защита. По положению бензильной группы в структуре открытого соединения можно сделать вывод о том, какое из соединений является **K**, а какое – **K'**. Далее при действии бензилбромида на **K** происходит образование вещества **L**, которое затем подвергают мягкому окислению с помощью 2,3-дихлор-5,6-дициано-1,4-бензохинона (DDQ). Вследствие повышенной электронной плотности в *para*-метоксибензильной группе происходит её окисление с образованием *para*-метоксибензальдегида в качестве побочного продукта, в результате чего образуется открытое на схеме в условии соединении.

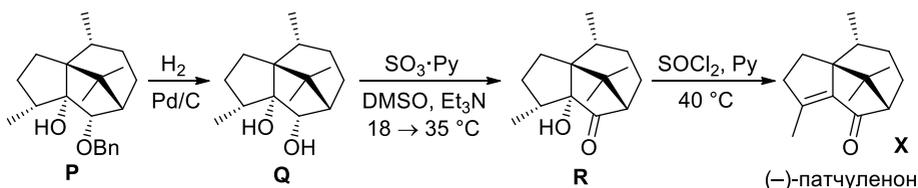


Окисление приведённого в условии спирта с помощью перрутента тетрапропиламмония и *N*-оксида *N*-метилморфолина (по Лею) приводит к образованию соединения **M**. При взаимодействии *tert*-бутиллития и 2-бромпропена происходит металлизирование с образованием пропен-2-иллития, который затем вступает в реакцию нуклеофильного присоединения по карбонильной группе, в результате чего образуется спирт **N**. При этом атака литийорганического соединения идёт с более стерически доступной стороны. При действии на **N** гидроксида натрия можно ожидать депротонирования спиртовой группы, однако дальнейшее превращение полученного аниона не так очевидно. Можно воспользоваться данными спектроскопических методов для продукта **O**. Интенсивная полоса поглощения при 1691 см^{-1} в ИК-спектре указывает на наличие связи $\text{C}=\text{O}$, а отсутствие сигналов в спектре ЯМР ^1H в области от 4.5 до 7 м.д. – на отсутствие протонов при связях $\text{C}=\text{C}$ (притом, что в соединении **N** таких протонов четыре). Можно заметить, что **N** содержит гекса-1,5-диенильный фрагмент. Такие фрагменты при нагревании подвергаются сигматропным перегруппировкам через шестичленное переходное состояние; в данном случае

происходит перегруппировка окси-Коупа, в результате чего после нейтрализации водой образуется продукт **O**, содержащий карбонильную группу и тетразамещённую связь C=C, что соответствует условию задачи. Интересно, что в структуре **O** формально нарушается правило Бредта – двойная связь расположена в голове моста. Это можно объяснить достаточно большим размером этого цикла. Затем **O** подвергают восстановлению с помощью иодида самария. После одноэлектронного восстановления карбонильного фрагмента происходит внутримолекулярная атака радикала по кратной связи, в результате чего образуется третичный радикал, который может быть подвержен диспропорционированию при столкновении с другими частицами в растворе. Для избежания этого в реакцию вводят большое количество тиофенола, который легко подвергается окислению и значительно укорачивает время жизни третичного радикала, повышая чистоту конечного продукта. Отметим, что он также выполняет функцию источника атомов водорода; в отличие от описанных выше примеров восстановления с помощью иодида самария(II), в данном случае одно и то же вещество является восстановителем радикала и источником протонов. После стандартной обработки реакционной смеси получается трициклическое соединение **P**.



При действии водорода в присутствии палладия снимается защитная бензильная группа в результате гидрогенолиза связи С–О. Полученный двухатомный спирт **Q** вводят в реакцию окисления по Париху-Дёрингу, в ходе чего вторичная гидроксильная группа окисляется до карбонильной. На завершающей стадии синтеза соединение **R** вводят в реакцию с тионилхлоридом. Полученный хлорсульфит сразу же подвергается E2-элиминированию под действием пиридина, в результате чего образуется (–)-патчуленон.



Литература:

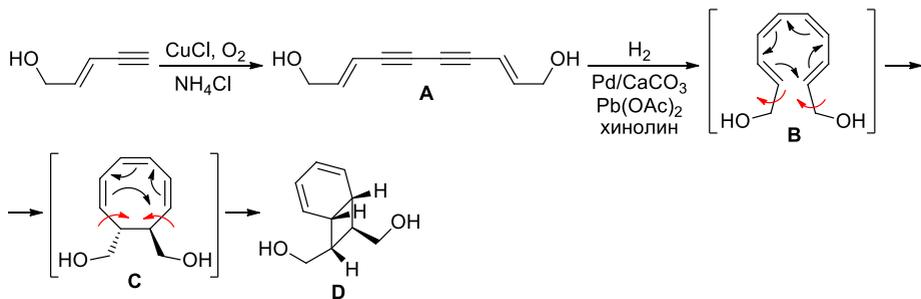
- 1) P. Girard, J. L. Namy, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 2693–2698.
- 2) M. Szostak, N. J. Fazakerley, D. Parmar, D. J. Procter, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 5959–6039.
- 3) M. G. Banwell, P. Darnos, M. D. McLeod, D. C. R. Hockless, *Synlett*, **1998**, 8, 897–899.
- 4) M. G. Banwell, D. C. R. Hockless, M. D. McLeod, *New J. Chem.*, **2003**, 27, 50–59.

Система оценивания:

1.	Уравнение реакции и формула сольвата – по 1 баллу	2 балла
2.	Невозможность использования в воде и уравнение реакции – по 0.5 балла	1 балл
3.	Структурные формулы веществ A ₁ – A ₄ – по 0.5 балла	2 балла
4.	Структурные формулы веществ B и C – по 1 баллу	2 балла
5.	Структурные формулы веществ D – E , G – R и X – по 1 баллу Пара структурных формул веществ F и F' – 1.5 балла Структурная формула вещества K' – 0.5 балла	17 баллов
6.	Объяснение роли тиофенола	1 балл
	ИТОГО:	25 баллов

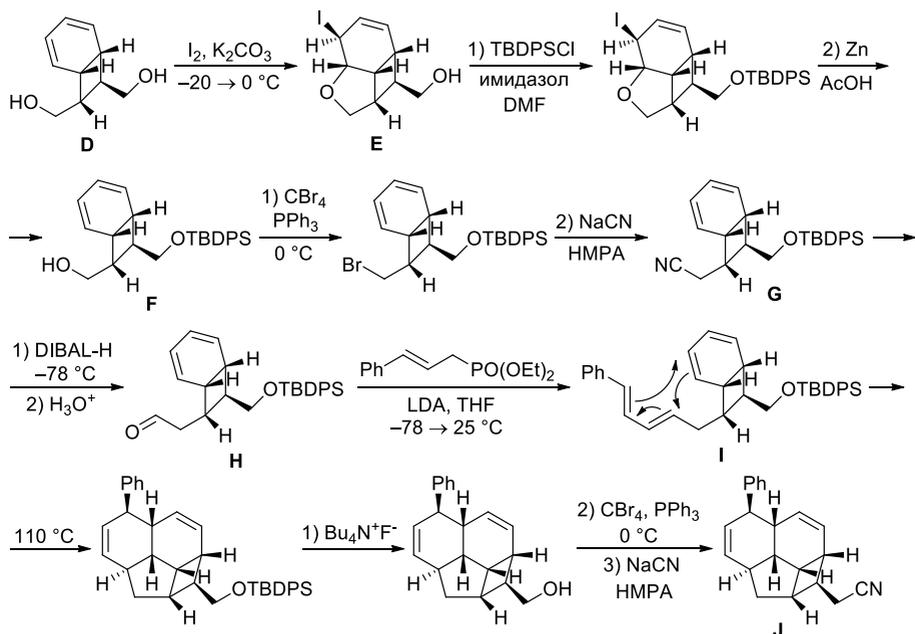
Решение задачи ОХ-3

1. Первые две стадии синтеза довольно просты. Получение соединения **A** – окислительное сочетание терминальных алкинов (реакция Глазера). Превращение **A** в **B** – восстановление алкинов до *цис*-алкенов на катализаторе Линдлара. Полученный тетраен **B** – быстро реагирующий интермедиат. Исходя из наличия в **B** тетраенового фрагмента и полициклической структуры приведённого в условии промежуточного продукта синтеза, логично предположить протекание перициклической реакции (то есть реакции, идущей по синхронному механизму через циклическое переходное состояние). Тетраеновая система имеет 8 π -электронов, значит это 8 π -электронная электроциклизация, приводящая к замыканию восьмичленного цикла. Так как реакция термически индуцированная, то в соответствии с правилами Вудворда-Хоффмана она идёт конротаторно, то есть вращение вокруг связей на концах π -системы идёт в одну и ту же сторону. В результате заместители в продукте **C** находятся в *транс*-положении друг относительно друга. Впрочем, знание правил Вудворда-Хоффмана здесь не требуется, поскольку стереохимию можно определить путём сравнения с открытой в условии структурой. Далее полученный циклический триен **C** снова претерпевает электроциклизацию, на этот раз 6 π -электронную, с образованием бициклической структуры **D**. Соответствующий структурный фрагмент можно разглядеть в открытом в условии промежуточном соединении. Вторая электроциклизация идёт дисротаторно, то есть структурные фрагменты на концах π -системы вращаются навстречу друг другу. Механизмы соответствующих превращений указаны на схеме ниже, стрелками, не относящимися к перемещению электронов, показано направление вращения связей при конротаторном и дисротаторном процессе, соответственно.



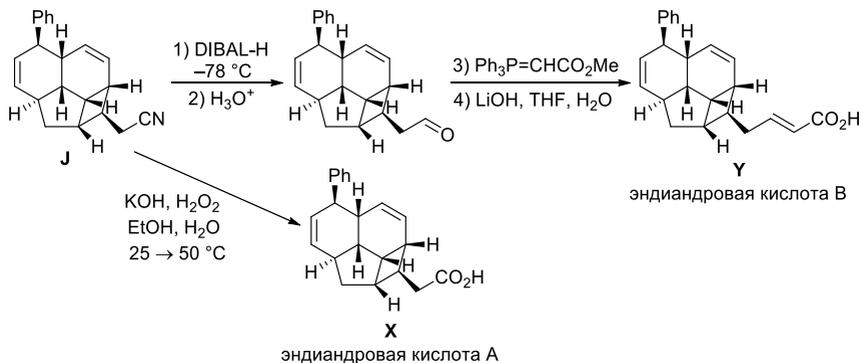
Последующую часть схемы более целесообразно разгадывать, двигаясь с конца. Превращение вещества **I** в открытое на схеме соединение – это внутримолекулярная реакция Дильса-Альдера, приводящая к замыканию «левого» шестичленного цикла. Соответственно, структуру **I** можно установить, проведя обратную ретро-реакцию из открытого соединения. Превращение **H** в **I** – реакция Хорнера-Уодсворта-Эммонса с образованием двойной связи $\text{C}=\text{C}$ в *E*-конфигурации. Также *E*-конфигурацию этой связи можно установить, проанализировав расположение заместителей в замкнувшемся на следующей стадии цикле (реакция Дильса-Альдера идёт из диена в *S*-цис конформации с сохранением конфигурации). Таким образом, вещество **H** – альдегид. Из условий предшествующих стадий видно, что альдегидная группа получается восстановлением нитрила с помощью DIBAL-H. В свою очередь, нитрил **G** получают нуклеофильным замещением атома брома по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$, а алкилбромид образуется из соответствующего спирта **F** по реакции Аппеля. Наибольшую сложность представляет последовательность превращений **D** → **E** → **F**, которая, несмотря на трёхстадийность, формально заключается только лишь в постановке *tert*-бутилдифенилсилильной (TBDPS) защиты на одну из OH-групп. Можно догадаться, что селективно установить защиту на нужную гидроксильную группу соединения **D** напрямую не удалось, поэтому была использована трёхстадийная схема. Тогда на первой стадии происходит некая реакция с «левой» гидроксильной группой, после чего на «правую» группу устанавливают силильную защиту, а затем «модифицированную» «левую» группу возвращают в «исходное состояние». При действии иода происходит

его электрофильная атака по C=C связи соединения **D**, после чего иодониевый ион нуклеофильно раскрывается гидроксильной группой с замыканием пятичленного цикла. Варианты с образованием циклов бóльших размеров не подходят из-за бóльших стерических напряжений, а также потому что в этом случае в молекуле будут циклы с более чем двумя общими атомами (мостиковая полициклическая система). Региоселективность реакции образования соединения **E** объясняется тем, что одна гидроксильная группа в предшественнике находится со стороны цикла, а вторая с противоположной стороны, следовательно, вступать в такого рода циклизацию способна только близко расположенная к циклу гидроксильная группа. Следующая реакция превращения соединения **E** – постановка силильной защиты. Наконец, при действии цинка происходит восстановительное разрушение тетрагидрофуранового цикла, образовавшегося на предыдущей стадии.

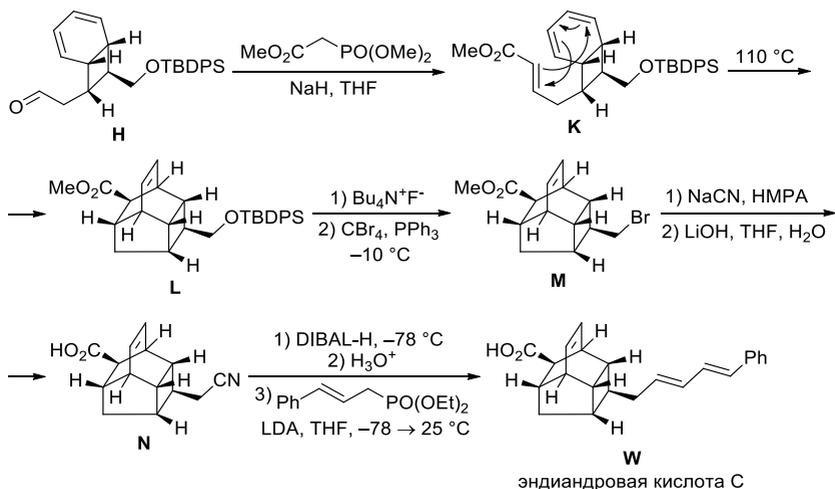


Завершающие стадии синтеза эндиандровых кислот **A** и **B** достаточно просты. При действии на открытое в условии соединения фторида тетрабутиламмония снимается силильная защита, после чего гидроксильную группу замещают на

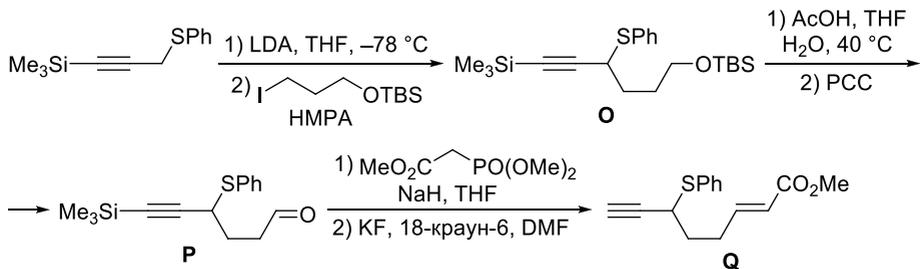
бром по реакции Аппеля. Далее бром нуклеофильно замещают на нитрильную группу. Для получения соединения **X** (эндиандровой кислоты **A**) нитрильную группу гидролизуют в карбоксильную. Получение **Y** (эндиандровой кислоты **B**) из **J** проводят в три стадии: цианогруппу восстанавливают до альдегида, затем проводят реакцию Виттига (так как ирид акцепторно-замещённый, то образующаяся связь C=C имеет *E*-конфигурацию), и, наконец, гидролизуют сложноэфирную группу до карбоксильной.



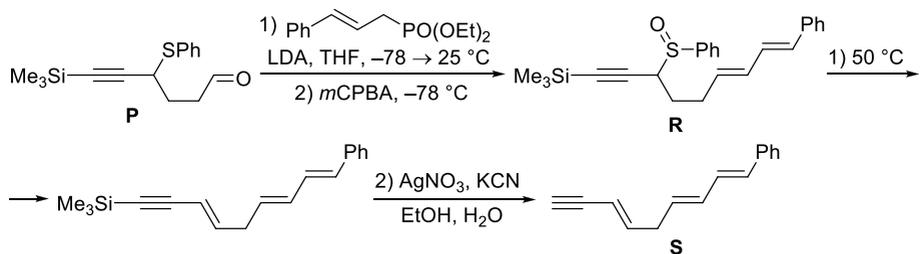
2. Альдегид **H**, структура которого была установлена в предыдущем пункте задачи, вводится в реакцию Хорнера-Уодсворта-Эммонса с триметилфосфоацетатом с образованием двойной связи C=C в *E*-конфигурации. При нагревании продукта **K** протекает реакция Дильса-Альдера с образованием соединения **L**. Затем происходит снятие силильной защиты и реакция Аппеля, что даёт алкилбромид **M**. Далее стандартная процедура нуклеофильного замещения по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$ и гидролиз сложноэфирной группы. Нитрильная группа при этом не гидролизуется (для этого нужны более жёсткие условия). Следующий этап – восстановление нитрильной группы в **N** до карбонильной с получением альдегида и дальнейшее его введение в реакцию Хорнера-Уодсворта-Эммонса с образованием эндиандровой кислоты **C** (соединение **W**).



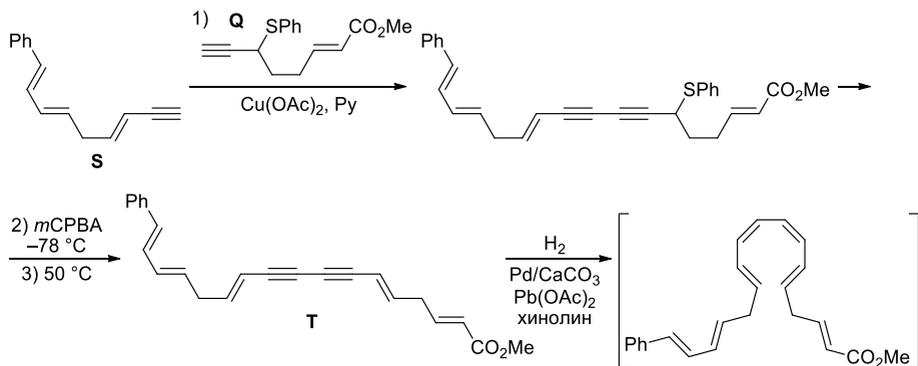
3. На первой стадии «биомиметического» синтеза на исходное соединение действуют сильным основанием LDA. Очевидно, при этом происходит отщепление самого кислого протона – в пропаргильном положении. Далее полученный карбанион нуклеофильно замещает иод в алкилгалогениде с образованием продукта **O**. Его последующее взаимодействие с уксусной кислотой в смеси THF- H_2O , по-видимому, представляет собой удаление одной из защитных силильных групп (а вторая группа снимается позднее, например, в случае получения соединения **Q** – при действии KF). Условия двух стадий в промежутке между снятием защитных групп явно указывают на то, что первой удаляется TBS-защита с атома кислорода. Полученный при этом спирт окисляется хлорхроматом пиридиния (PCC, реагент Кори) до альдегида **P**, который далее вступает в реакцию Хорнера-Уодсворта-Эммонса с триметилфосфоацетатом. Наконец, при действии KF снимается триметилсилильная защита с образованием терминального алкина **Q**.



В ходе получения промежуточного продукта **S** альдегид **P** вступает в реакцию Хорнера-Уодсворта-Эммонса с образованием диеновой системы с *E*-конфигурацией двойных связей. Затем с помощью *мета*-хлорпербензойной кислоты (*m*CPBA) сульфид окисляется до сульфоксида **R**. При его нагревании происходит элиминирование PhSOH по синхронному механизму с образованием связи C=C (более известна аналогичная реакция элиминирования с селеноксидами, которая протекает уже при комнатной температуре). Стоит отметить, что об образовании связи C=C на этой стадии можно догадаться и иным путём, исходя из необходимости получения тетраенового фрагмента для замыкания полициклической системы на завершающем этапе синтеза. Обработка продукта элиминирования AgNO₃ и KCN приводит к удалению триметилсилильной группы, поскольку для дальнейшего окислительного сочетания **Q** и **S** по Эгlingtonу в обоих соединениях необходимо иметь незащищённые терминальные тройные связи.

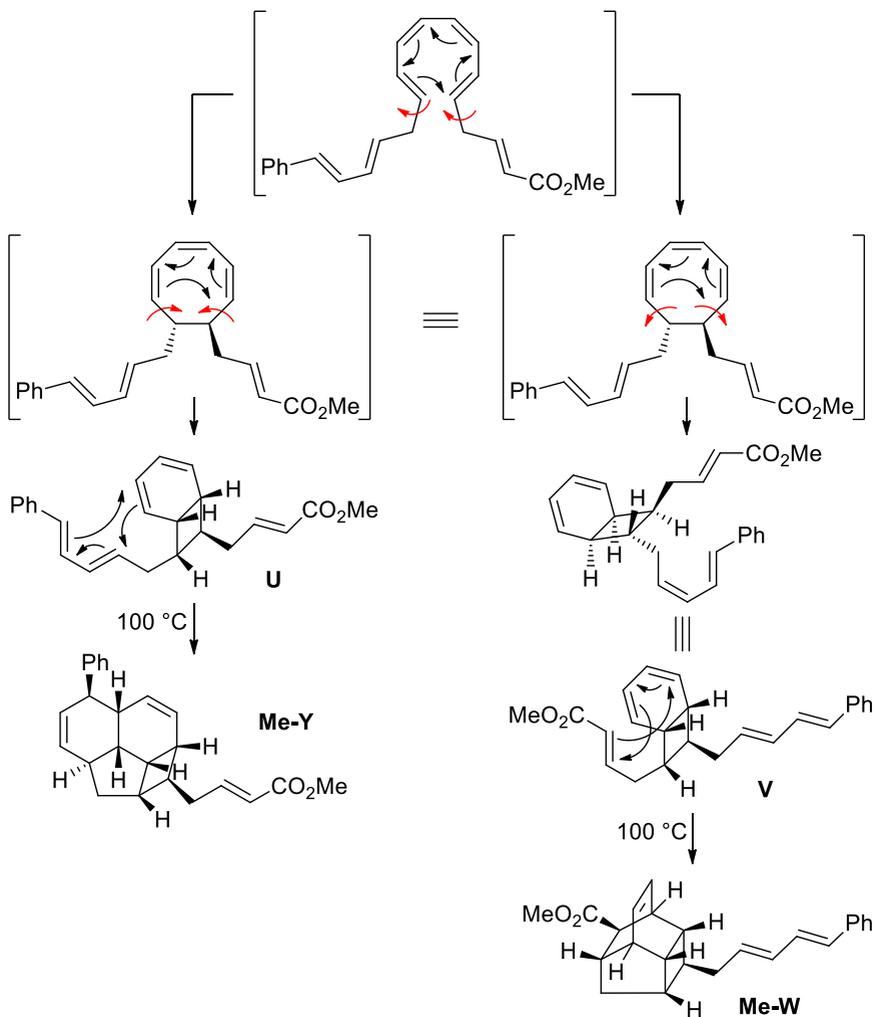


Продукт окислительного сочетания алкинов **Q** и **S** обрабатывают *m*CPBA, а затем нагревают при 50 °C. Это последовательность окисления сульфида в сульфоксид и элиминирования PhSOH, аналогичная описанной выше.



Гидрирование диена **T** на катализаторе Линдлара приводит к образованию реакционноспособного тетраена, который претерпевает последовательность из двух электроциклических реакций, аналогичных превращениям **B** \rightarrow **C** \rightarrow **D** из первого синтетического подхода группы Николау. Вначале идёт 8π -электронная циклизация по конротаторному механизму, а затем – 6π -электронная циклизация по дисротаторному механизму с образованием двух диастереомерных продуктов **U** и **V**. В этом случае в циклооктатриеновом интермедиате экзоциклические заместители различны (в отличие от интермедиата **C**), поэтому дисротаторный процесс приводит к образованию двух соединений, в зависимости от того, в какую сторону поворачиваются связи. При нагревании **U** и **V** до 100°C происходит реакция Дильса-Альдера, приводящая к метиловым эфирам эндиандровых кислот **B** и **C**, соответственно (соединения **Me-Y** и **Me-W**); аналогичные превращения уже встречались нам в первом синтетическом подходе. Стоит отметить, что хотя для соединения **U** формально существует возможность циклизации в продукт с таким же полициклическим каркасом, как у эндиандровой кислоты **C**, на практике такой процесс не происходит. Причина в том, что мостиковый каркас эндиандровой кислоты **C** термически менее устойчив, чем каркас эндиандровой кислоты **B**, состоящий только из конденсированных циклов. В случае же соединения **V** получается мостиковый каркас **Me-W**, потому что экзоциклическая диеновая система направлена

в противоположную сторону от диеновой системы в шестичленном цикле, и путь образования конденсированной полициклической системы невозможен.



Литература:

- 1) K. C. Nicolaou, N. A. Petasis, R. E. Zipkin, J. Uenishi, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5555–5557.
- 2) K. C. Nicolaou, N. A. Petasis, J. Uenishi, R. E. Zipkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5557–5558.
- 3) K. C. Nicolaou, R. E. Zipkin, N. A. Petasis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5558–5560.

4) K. C. Nicolaou, N. A. Petasis, R. E. Zipkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1982**, 104, 5560–5562.

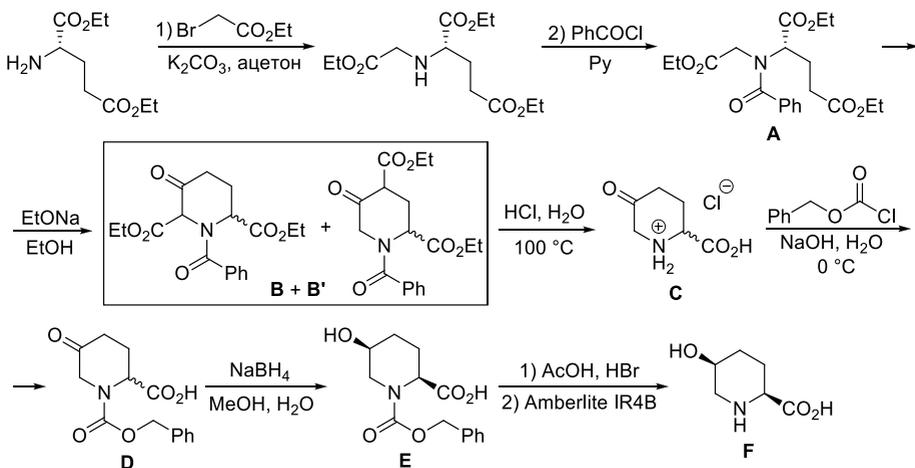
Система оценивания:

1.	Структурные формулы веществ A–J, X и Y – по 1 баллу <i>При неверной или отсутствующей стереохимии – однократный штраф 0.5 балла за каждое вещество с ошибкой в конфигурации возникших на стадии его образования хиральных центров, либо за неправильный перенос конфигурации хиральных центров из предшественника.</i>	12 баллов
2.	Структурные формулы веществ K–N и W – по 1 баллу	5 баллов
3.	Структурные формулы веществ O–V – по 1 баллу	8 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

Решение задачи ОХ-4

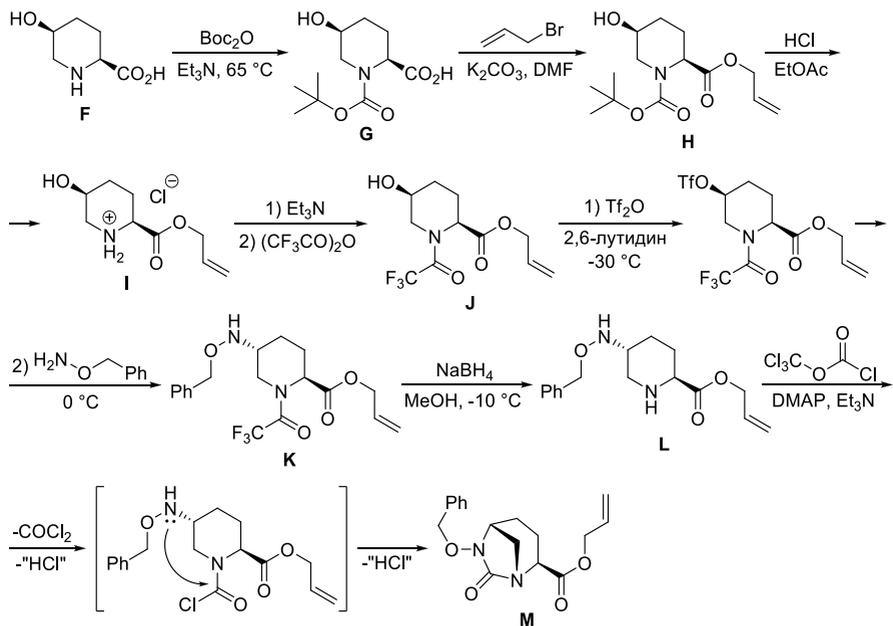
1. На первой стадии синтеза аминогруппа диэтилглутамата вначале алкилируется этилбромацетатом по механизму нуклеофильного замещения, а затем ацилируется бензоилхлоридом. Далее полученное вещество **A** при действии основания (этилата натрия) вступает во внутримолекулярную конденсацию Дикмана с образованием шестичленного цикла. При этом реакция может протекать по двум альтернативным путям, в зависимости от того, какая из двух сложноэфирных групп подвергается енолизации, в результате чего получается смесь двух изомеров **B** и **B'**. При этом происходит рацемизация хирального центра из-за его обратимой енолизации в основных условиях. На следующем этапе, очевидно, идёт кислотный гидролиз сложноэфирных групп и амидной связи, на что указывают условия следующей стадии (ацилирование аминогруппы). Однако тот факт, что оба изомера **B** и **B'** дают один и тот же продукт **C** указывает на протекание декарбоксилирования (действительно, β -кетокислоты достаточно легко декарбоксилируются по синхронному механизму через шестичленное циклическое переходное состояние). Соединение **C** образуется в виде хлоридной соли, которую нейтрализуют уже непосредственно в ходе следующей стадии синтеза, представляющей собой

ацилирование аминогруппы бензилоксикарбонилхлоридом. Образовавшееся соединение **D** восстанавливают борогидридом натрия в метаноле до спирта **E**. Реакция идёт стереоселективно с образованием *транс*-изомера, поскольку нуклеофильная атака с менее стерически затруднённой стороны выгоднее. Вывод о *транс*-конфигурации также можно сделать на основании анализа стереохимии в конечном продукте (\pm)-авибактаме. Полученное вещество **E** подвергается кислотному гидролизу, который приводит к удалению бензилоксикарбонильной группы; нейтрализацию полученной аммониевой соли проводят с помощью анионообменной смолы Amberlite IR4B в OH⁻ форме.



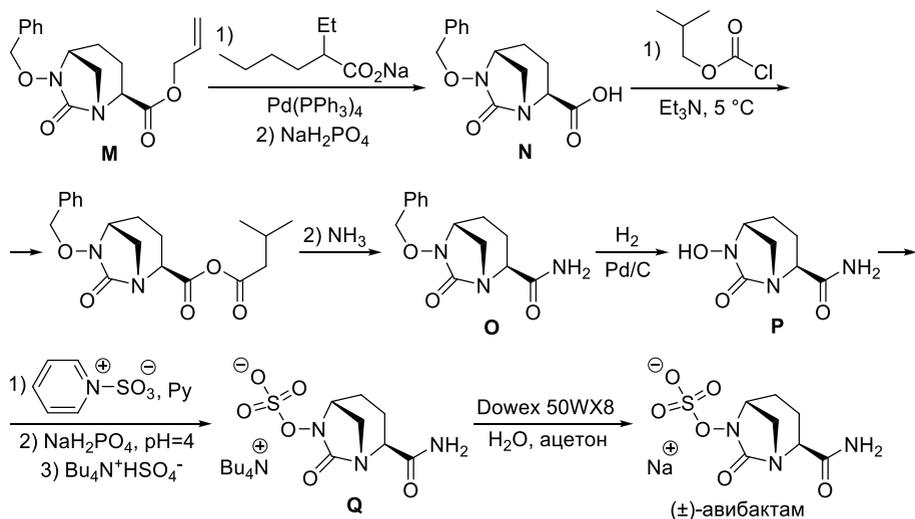
На следующей стадии синтеза атом азота защищают *трет*-бутоксикарбонильной группой, в результате образуется вещество **G** (атом азота обладает большей нуклеофильностью, чем атом кислорода спиртовой группы). Далее проводится алкилирование аллилбромидом. При этом благодаря добавлению основания (карбоната калия) карбоксильная группа депротонируется и становится более нуклеофильной, чем спиртовая группа, поэтому продуктом является сложный эфир **H**. На следующей стадии при действии HCl снимается *трет*-бутоксикарбоксильная защита с атома азота. При этом расщепление сложного эфира не происходит, поскольку реакция проводится в безводной среде и в мягких условиях (при комнатной температуре). Также с точки зрения логики

синтеза было бы крайне странно удалять функциональную группу на следующей же стадии после её постановки. Далее при действии триэтиламина проводится нейтрализация полученной соли **I**, после чего сразу же добавляют трифторуксусный ангидрид, ацилирующий атом азота. На следующем этапе синтеза на полученный продукт **J** действуют ангидридом трифторметансульфо кислоты (TF_2O) в присутствии основания 2,6-лутидина. Нуклеофильные возможности атома азота здесь уже исчерпаны, поэтому единственный возможный вариант – сульфонилирование гидроксильной группы. Далее идёт нуклеофильное замещение трифлат-аниона атомом азота *O*-бензилгидроксиламина, что приводит к обращению конфигурации хирального центра в соответствии с закономерностями для $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакций. Далее на полученное вещество **K** действуют борогидридом натрия, который, очевидно, восстанавливает какую-то из функциональных групп. Из данных ЯМР для соединения **M** ясно, что оно содержит аллильный (сигналы при 5.92, 5.34, 5.26 и 4.68 м.д.) и бензильный (сигналы при 7.40, 5.06 и 4.90 м.д.) фрагменты. Значит, произошло восстановление амидной группы. Если предположить, что реакция идёт так же, как классическое восстановление амидов алюмогидридом лития, то продуктом должен быть третичный амин с группой NCH_2CF_3 . Однако в конечном продукте (\pm)-авибактаме нет группы CH_2CF_3 , при этом неясно, на какой из последующих стадий третичный амин мог бы расщепиться таким образом. Тогда можно предположить, что восстановление идёт до вторичного амина с разрывом связи C-N . При обработке полученного вещества **L** дифосгеном в присутствии основания (DMAP , Et_3N) вначале происходит нуклеофильная атака аминогруппы по атому углерода дифосгена, после чего отщепляются COCl_2 , Cl^- , H^+ и образуется промежуточный карбамоилхлорид. Затем в результате нуклеофильной атаки атома азота гидросиламинового фрагмента происходит образование бициклической каркасной системы, присутствующей в структуре (\pm)-авибактама.



Последующую часть схемы может быть целесообразно расшифровывать с конца (по крайней мере, тем, кто не знаком с реакцией Цудзи-Троста, заключающейся в палладий-катализируемом нуклеофильном замещении в аллильном положении). Последняя стадия синтеза (\pm)-авибактама представляет собой замену катиона на Na^+ при помощи катионообменной смолы Dowex 50WX8. Судя по тому, что получение вещества **Q** заканчивалось действием гидросульфата тетрабутиламмония, катионом в **Q** является Bu_4N^+ . На стадии **P** \rightarrow **Q** явно вводится сульфогруппа, тогда соединение **P** представляет собой гидроксилламин со свободной OH -группой. Гидрогенолиз на Pd/C – классический способ удаления бензильной защиты, значит, соединение **O** – *O*-бензилированное производное гидроксилламина **P**. Таким образом, получаем, что последовательность стадий **M** \rightarrow **N** \rightarrow **O** представляет собой превращение аллилового эфира в амид. Теперь уже несложно догадаться, что на стадии **M** \rightarrow **N** аллиловый эфир превращается в соответствующую карбоновую кислоту, которая затем при действии

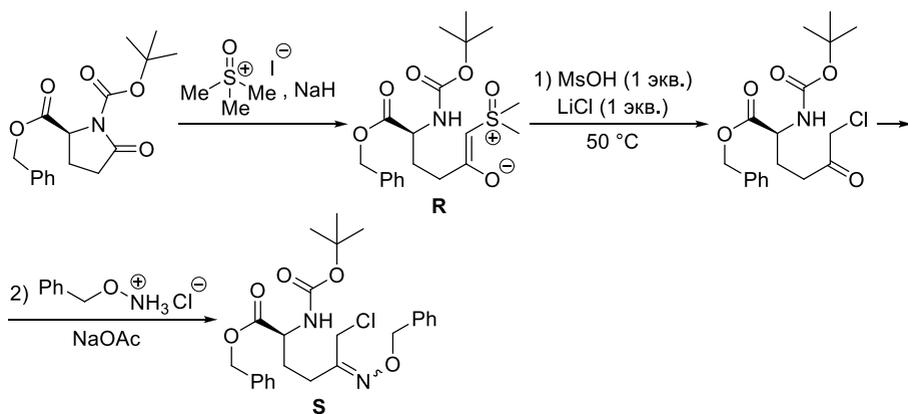
изобутилхлорформиата даёт смешанный ангидрид, который далее превращают в амид **O** действием аммиака.



2. Известно, что сульфоксониевые соли при действии сильных оснований депротонируются по α -положению с образованием соответствующих илидов. Далее должна происходить нуклеофильная атака сульфоксониевого илида по одной из функциональных групп замещённого 2-пирролидона. Данные ЯМР однозначно указывают на сохранение в составе продукта бензильной (сигналы при 7.45 и 5.25 м.д.) и *tert*-бутильной (сигнал при 1.49 м.д.) групп. Значит, атака прошла по атому углерода C-2. При этом в продукте сохраняется группировка CHCH_2CH_2 , которой соответствуют мультиплеты при 4.20, 2.26, 2.13, 1.92 м.д. (в совокупности 5H; мультиплетность связана с наличием хирального центра и, как следствие, неэквивалентностью диастереотопных протонов в α -положении к нему). Синглет от 6 протонов при 3.50 м.д., очевидно, соответствует метильным группам, пришедшим из сульфоксониевого илида. Брутто-формула **R** – $\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{NO}_6\text{S}$; при этом можно заметить, что в его спектре ЯМР ^1H присутствуют сигналы только от 27 протонов. Это объясняется тем, что для записи спектра используется раствор вещества в CD_3OD – в этом случае происходит обмен

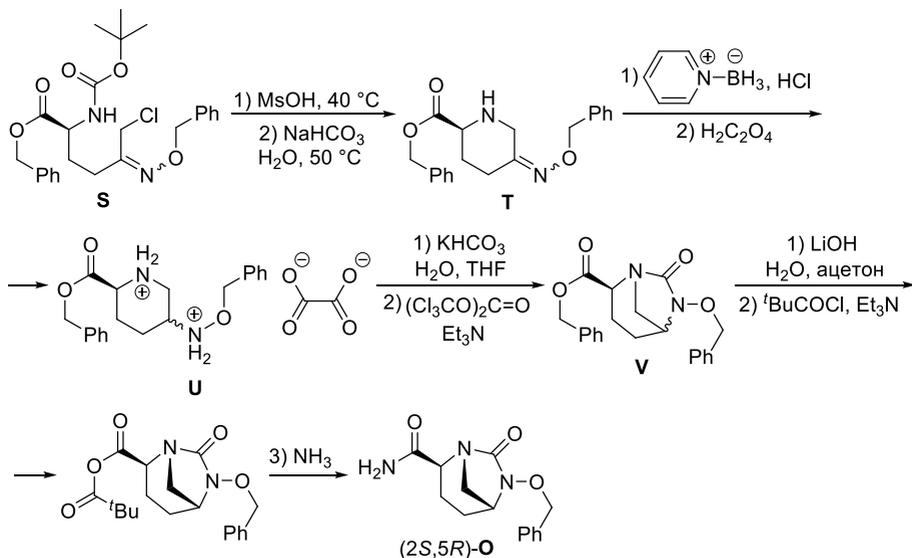
«кислых» атомов Н на дейтерий. Сложив вместе эту информацию, а также то, что **R** имеет цвиттер-ионное строение, можно нарисовать его структуру.

Наличие в масс-спектре двух пиков молекулярного иона с массами M и $M+2$ с соотношением интенсивностей 3:1 указывает на присутствие в молекуле 1 атома хлора (природное содержание изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl – около 75 и 25%, соответственно). Сумма молярных масс соединения **R**, *O*-бензилгидроксиламина и хлорид-иона равна $411 + 123 + 35 = 569$ г/моль (для сравнения с масс-спектрометрическими данными будем здесь использовать массы доминирующих изотопологов соединений, т.е. содержащих только наиболее распространённые изотопы каждого элемента: ^{12}C , ^{14}N и т.п.). Это на 95 г/моль больше, чем молярная масса соединения **S**. Можно подобрать, что эта разница формально соответствует отщеплению диметилсульфоксида (78 г/моль) и воды (18 г/моль) и присоединению одного атома водорода. Отщепление воды соответствует конденсации кетона с *O*-бензилгидроксиламином с образованием оксима, тогда на первой стадии (при действии MsOH и LiCl) происходит протонирование енолят-иона и нуклеофильное замещение диметилсульфоксида хлорид-ионом.



Последующие стадии существенно проще. При действии MsOH на соединение **S** снимается *tert*-бутоксикарбонильная (Boc) защита, после чего освободившаяся аминогруппа нуклеофильно замещает атом хлора с образованием шестичленного цикла. Комплекс пиридина с бораном восстанавливает двойную связь $\text{C}=\text{N}$ в

соединении **T** до одинарной, при этом образуется смесь диастереомеров, отличающихся конфигурацией хирального центра C-5. Последующая обработка шавелевой кислотой приводит к протонированию обоих атомов азота с образованием оксалатной соли **U**. Далее эту соль нейтрализуют гидрокарбонатом калия и обрабатывают трифосгеном, который выступает ацилирующим агентом для обоих атомов азота (аналогично действию дифосгена в схеме из п. 1). В результате возникает необходимый бициклический каркас авибактама. Наконец, щелочной гидролиз в контролируемых условиях расщепляет сложноэфирную группу только у нужного (*2S,5R*)-энантиомера **V**. Полученная карбоновая кислота при действии пивалоилхлорида даёт смешанный ангидрид, который при обработке аммиаком превращается в амид (*2S,5R*)-**O**.



3. Согласно приведённой схеме обратимого конкурентного ингибирования, ингибирующее действие **I** заключается в уменьшении концентрации активного фермента **E**. Равновесие образования и распада комплекса «фермент-ингибитор» описывается константой равновесия $\frac{k_+}{k_-} = \frac{[\text{EI}]}{[\text{E}][\text{I}]}$. При этом, согласно условию, для обоих ингибиторов константы скорости образования комплекса одинаковы,

$k_{+a} = k_{+T}$. Очевидно, действие ингибиторов сравнивается при одной и той же общей концентрации фермента $[E]_0$; тогда одна и та же степень инактивации фермента соответствует одинаковым концентрациям $[E]$ и $[EI]$. Отсюда $\frac{k_{+[E]}}{[EI]} = \frac{k_{-a}}{[I]_a} = \frac{k_{-T}}{[I]_T}$. Для реакции 1-го порядка время полупревращения τ обратно пропорционально константе скорости, $\tau = \frac{\ln 2}{k}$. Тогда $\frac{\tau_a}{\tau_T} = \frac{[I]_T}{[I]_a} = 20$, откуда $\tau_a = 20 \cdot 5 = 100 \text{ ч} = 4.2 \text{ дня}$.

Литература:

- 1) L. Peilleron, K. Cariou, *Org. Biomol. Chem.*, **2020**, 18, 830–844.
- 2) M. Lampilas, J. Aszodi, A. Rowlands, C. Fromentin, **2003**, US 2003/0199541.
- 3) A. Priour, A. Bonnet, G. Oddon, A. Mazurie, **2009**, WO2009090320.

Система оценивания:

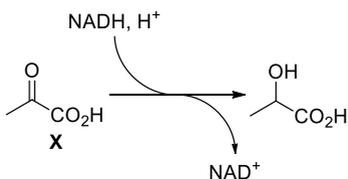
1.	Структурные формулы веществ A–Q и B' – по 1 баллу	18 баллов
2.	Структурные формулы веществ R–V – по 1 баллу	5 баллов
3.	Период полураспада комплекса с авибактамом – 2 балла <i>Правильный ответ с расчётами, но без необходимых пояснений – 1 балл</i>	2 балла
ИТОГО:		25 баллов

Примечание: При неверной или отсутствующей стереохимии в п. 1 и 2 – однократный штраф 0.5 балла за каждое вещество с ошибкой в конфигурации возникших на стадии его образования хиральных центров, либо за неправильный перенос конфигурации хиральных центров из предшественника.

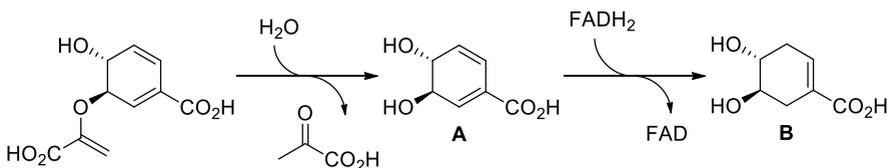
Химия и Жизнь

Решение задачи ХиЖ-1

1. На первой стадии при взаимодействии воды с хоризмовой кислотой выделяется вещество, которое может быть восстановлено NADH, H⁺ до молочной кислоты. Никотинамидадениндинуклеотид – двухэлектронный восстановитель, восстанавливающий кратные связи «углерод-гетероатом». Таким образом, вещество **X** – пировиноградная кислота:

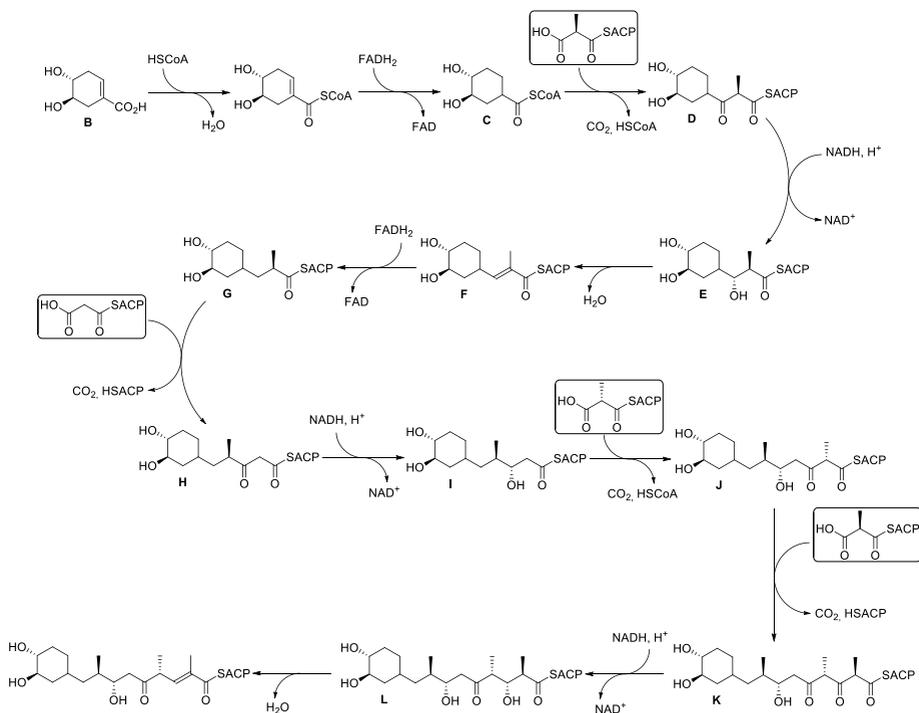


Выделение пирувата на первой стадии указывает на протекание гидролиза эфирной группы молекулы хоризмовой кислоты. Структуру вещества **B** легко однозначно установить, обратив внимание на структуру продукта взаимодействия **B** с HSCoA, открытого в следующей цепочке, что указывает на 1,4-восстановление диенового фрагмента вещества **A**:

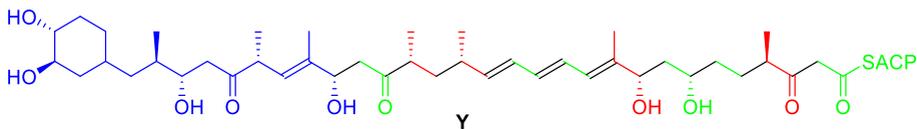


2. Взаимодействие **B** с загрузочным доменом PKS начинается с образования ацилкофермента **A**, после чего дигидрофлавинадениндинуклеотид восстанавливает связь C=C до одинарной с образованием вещества **C**. Далее протекает первая ацилтрансферная реакция с участием 2-метилмалонил-SACP, продукт которой восстанавливается никотинамидадениндинуклеотидом. Дегидратация продукта восстановления дает α,β -ненасыщенное карбонильное вещество **F**, связь C=C которого далее восстанавливается с помощью FADH₂. Вторая ацилтрансферная реакция в блоке RapA с участием малонил-SACP приводит к веществу **H**,

кетогруппа которого восстанавливается до гидроксильной. Образовавшееся вещество **I** вступает в две последовательные трансферазные реакции, приводящие к образованию **K** с промежуточным образованием **J**. Кетогруппа вещества **K** при третьем атоме углерода восстанавливается до гидроксильной с последующей дегидратацией с образованием α,β -ненасыщенного карбонильного соединения, которое далее поступает в блок RapB.

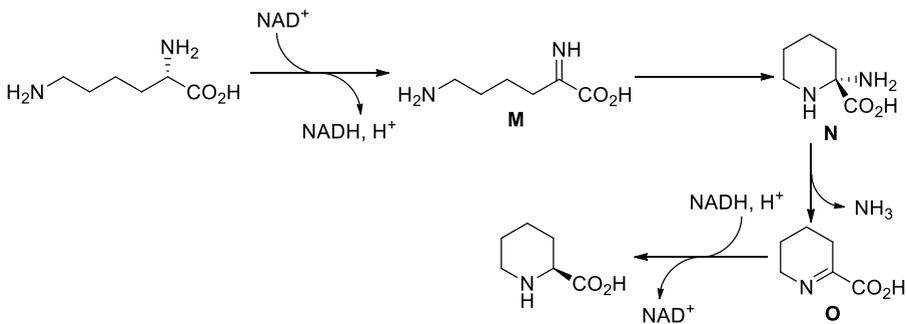


3. В условии задачи указано, что помимо ацилтрансферазных реакций в блоках RapB и RapC протекают только реакции восстановления и дегидратации, из чего следует, что все атомы углерода вводятся с помощью ацилтрансферазных реакций субстратов с малонил-SACP и 2-метилмалонил-SACP. Ниже представлена структура вещества **Y**, в которой синим цветом выделена часть, соответствующая продукту реакций, протекающих при помощи блока RapA, зеленым – фрагменты малонил-SACP, красным – фрагменты 2-метилмалонил-SACP:

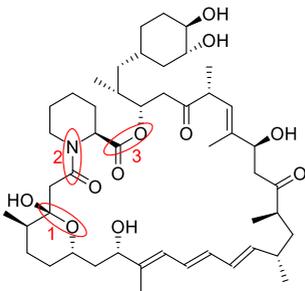


Таким образом, в блоках RapV и RapC протекает 10 ацилтрансферзных реакций, в шести из которых участвуют молекулы малонил-SACP, а в четырех – молекулы 2-метилмалонил-SACP.

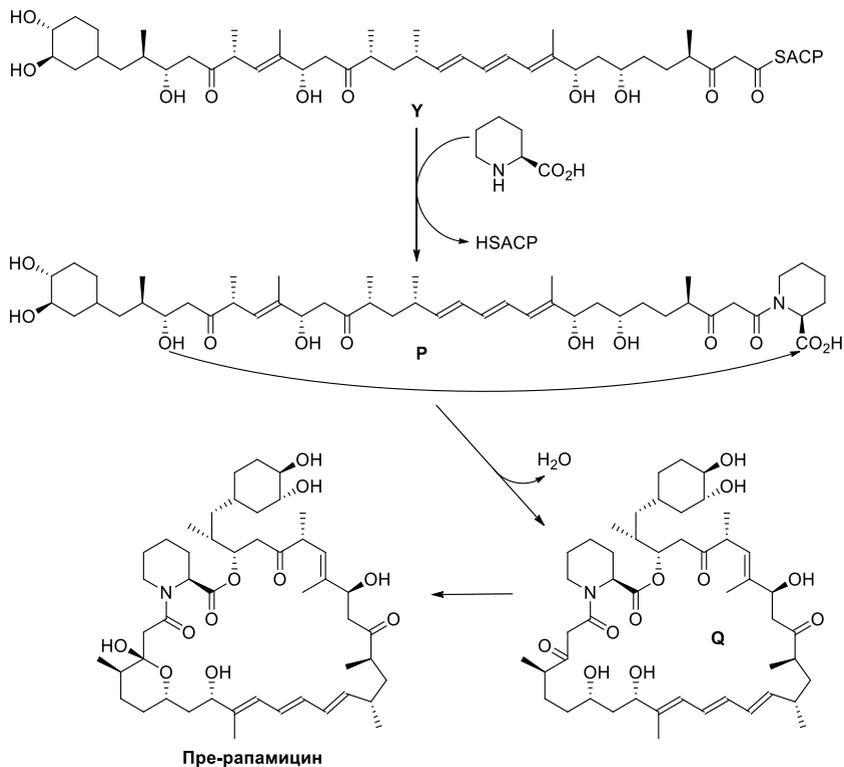
4. На первой стадии протекает ферментативное дегидрирование CH-NH_2 -фрагмента, содержащего α -аминогруппу L-лизина, что приводит к образованию α,β -ненасыщенного карбонильного соединения. Образовавшееся вещество **M** вступает в реакцию внутримолекулярной циклизации, протекающей с образованием пиперидинового фрагмента с последующим деаминированием. Полученный иминовый фрагмент α,β -ненасыщенного карбонильного вещества **O** восстанавливается до амина, в результате чего образуется L-пипеколят:



5. Внимательно проанализировав структуру пре-рапамицина, можно однозначно сказать, что в результате протекающих реакций образуются следующие связи:



Вполне очевидно, что образование пре-рапамицина в блоке RapP начинается с образования связи №2, так как это единственный процесс, в результате которого выделяется свободный ацилпереносящий белок. Далее с выделением воды протекает макролактонизация, в ходе которой образуется связь №3, а для образования связи №1 не требуется ни введения дополнительных реагентов, ни отщепления каких-либо молекул. Образование пре-рапамицина в блоке RapP представлено на схеме:



6. Уравнение материального баланса по ферменту:

$$[E]_0 = [E] + [ES] + [ESS]$$

Квазистационарное приближение по ES:

$$[E][S]k_1 = [ES] \cdot (k_{-1} + k_2)$$

Квазиравновесное приближение по ESS:

$$K_i = \frac{[ES][S]}{[ESS]}$$

Условие $[S]_0 \gg [E]_0$ означает, что $[S] \approx [S]_0$ (если концентрация фермента намного меньше концентрации субстрата, то изменение концентрации субстрата по сравнению с изменением концентрации фермента в начальный момент времени незначительно).

Выражая $[ES]$ и $[ESS]$ через $[E]$ и подставляя $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$, получаем:

$$[E] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{[S]_0}{K_M} + \frac{[S]_0^2}{K_M K_i}}$$

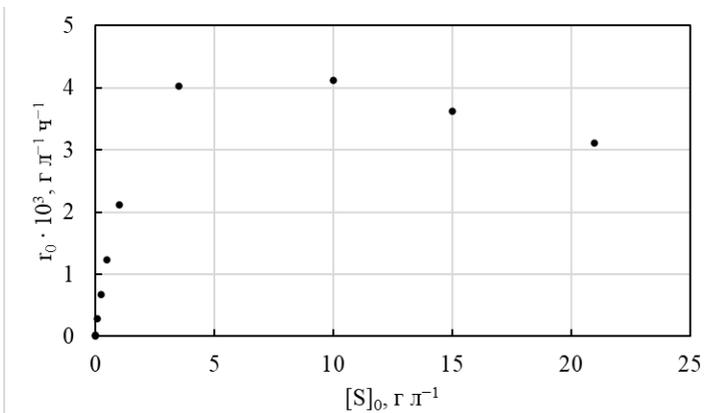
Выражаем концентрацию ES:

$$[ES] = \frac{[E][S]_0}{K_M} = \frac{[E]_0 \cdot [S]_0}{K_M + [S]_0 + \frac{[S]_0^2}{K_i}}$$

Начальная скорость реакции по определению равна скорости расходования активного фермент-субстратного комплекса:

$$r_0 = [ES] \cdot k_2 = \frac{[E]_0 \cdot [S]_0 \cdot k_2}{K_M + [S]_0 + \frac{[S]_0^2}{K_i}}$$

7. Построим график зависимости начальной скорости от начальной концентрации субстрата:



Рассматривая график, можно заметить, что начальный участок, соответствующий малым концентрациям $[S]_0$, может быть описан линейной зависимостью. Также можно заметить, что при малых концентрациях $[S]_0$ можно упростить выражение, полученное в п.6, пренебрегая слагаемыми $[S]_0$ и $\frac{[S]_0^2}{K_i}$. Действительно, в таком случае получаем линейную зависимость r_0 от $[S]_0$:

$$r_0 = \frac{[E]_0 \cdot [S]_0 \cdot k_2}{K_M}$$

Тогда, используя точку $(0;0)$, а также первые 2 или 3 точки из таблицы, можем рассчитать константу Михаэлиса. Использование точек, соответствующих более высоким значениям $[S]_0$, весьма сомнительно для получения линейной зависимости. Также можно заметить, что включение более высоких концентраций субстрата приводит к росту значения K_M – что, вероятно, отдаляет нас от истинного значения. Таким образом, угловой коэффициент уравнения вида $y = ax + b$ равен $a = \frac{k_2[E]_0}{K_M}$, откуда $K_M = \frac{k_2[E]_0}{a} \approx 2.9 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$.

Выражение для расчета K_i имеет вид: $K_i = \frac{r_0[S]_0^2}{[S]_0 \cdot [E]_0 \cdot k_2 - r_0(K_M + [S]_0)}$

Логично предположить, что для получения адекватных значений K_i необходимо использовать достаточно высокие концентрации субстрата, то есть значения, ответственные за область ингибирования субстратом (последние три пары значений « $r_0 - [S]_0$ »).

Используя полученное значение K_M , подставляем его в указанные пары значений « $r_0 - [S]_0$ » и находим среднее арифметическое, получаем $K_i \approx 13.8 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$.

8. Из графика (п.7) видно, что зависимость начальной скорости реакции от $[S]_0$ имеет вид кривой с максимумом. Для нахождения концентрации, при которой скорость реакции будет максимальной, необходимо взять производную от функции $r_0 = f([S]_0)$ (выражение, полученное в п.6) и приравнять полученное выражение нулю:

$$\frac{dr_0}{d[S]_0} = \frac{[E]_0 k_2 \left(K_M + [S]_0 + \frac{[S]_0^2}{K_i} \right) - [E]_0 [S]_0 k_2 \left(1 + \frac{2}{K_i} [S]_0 \right)}{\left(K_M + [S]_0 + \frac{[S]_0^2}{K_i} \right)^2} = 0$$

Приравняем нулю числитель (знаменатель спокойно можно отбросить, поскольку он всегда будет больше нуля) и сократим одинаковые слагаемые. Получаем:

$$[E]_0 k_2 K_M - \frac{[E]_0 [S]_0^2 k_2}{K_i} = 0$$

откуда $[S]_0 = \sqrt{K_M K_i} \approx 6.3 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$.

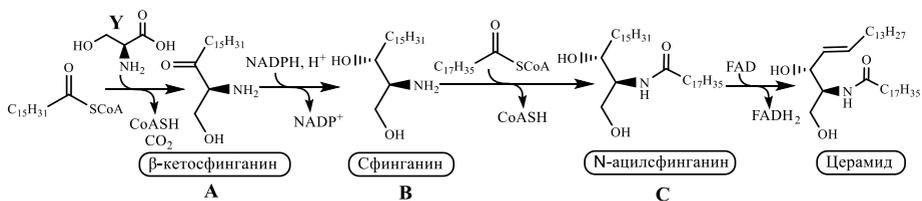
Система оценивания:

1	Структурные формулы A , B и X – по 0.5 балла	1.5 балла
2	Структурные формулы веществ C – L – по 0.75 балла	7.5 баллов
3	Число молекул малонил-SACP и 2-метилмалонил-SACP – по 0.75 балла <i>За указание только общего числа ацилтрансферазных реакций (10 штук) – 1 балл за весь пункт</i>	1.5 балла
4	Структурные формулы веществ M – O – по 1 баллу	3 балла
5	Структурные формулы веществ P и Q – по 0.5 балла	1 балл
6	Составление системы выражений, необходимых для вывода – 1 балл Вывод уравнения – 2 балла	3 балла
7	Значение K_M – 2.5 балла <i>За значение K_M без решения – 0 баллов</i> Значение K_i , рассчитанное на основе полученного значения K_M – 2 балла <i>За значение K_i без решения – 0 баллов</i> Размерности – по 0.25 балла	5 баллов
8	Идея о дифференцировании уравнения – 0.5 балла Выражение для расчета концентрации субстрата в общем виде – 1.5 балла Численное значение концентрации субстрата, полученное на основе значений, рассчитанных в п.7 – 0.5 балла <i>За значение без решения – 0 баллов</i>	2.5 балла
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи ХиЖ-2

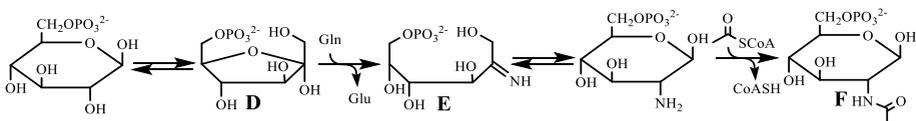
1. Наиболее оптимальным подходом к решению данного пункта задачи будет являться ретросинтетический анализ. На последней стадии происходит окисление с помощью FAD, поэтому можно предположить, что именно здесь образуется двойная связь церамида, тогда соединение **C** – N-ацилсфинганин.

На предпоследней происходит ацилирование. Исходя из структуры конечного соединения, которое представляет собой амид, можно установить, что ацилирование происходит по аминогруппе. Значит в соединении **В** есть свободная аминогруппа, тогда **В** – сфинганин. С₃ атом углерода, вероятнее всего, соответствует карбонильной группе пальмитоил-кофермента А, а атомы углерода 1 и 2 входили в состав **Y**. Учитывая, что на первой стадии происходит еще и декарбоксилирование, можно предположить, что исходная аминокислота **Y** является трехуглеродной и содержит гидроксильную группу (т.к. она присутствует в соединении **В** у первого атома углерода). Таким образом, **Y** – серин. На первой стадии происходит его конденсация с пальмитоил-коферментом А с выделением CO₂ и свободного кофермента А, соответственно. На стадии получения **В** происходит двухэлектронное восстановление с помощью одного эквивалента NADPH. Значит наиболее вероятно произошло восстановление карбонильной группы до спиртовой. Если в соединении **А** присутствует альдегидная группа, и восстановление происходило именно по ней, то не очень понятно, откуда она могла появиться в реакции конденсации серина и пальмитоил-кофермента А. Значит в соединении **А** есть кето-группа в 3 положении, тогда **А** – β-кетосфинганин (теряется один хиральный центр).



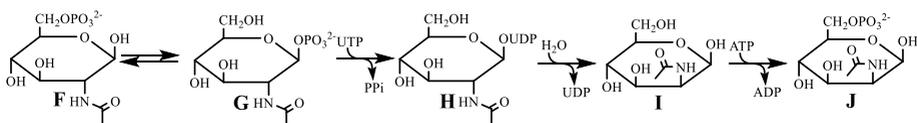
2. На первой стадии происходит изомеризация глюкозо-6-фосфата. Для определения продукта этой изомеризации посмотрим на дальнейшие реакции в цепочке: аминирование с использованием глутамина в качестве донора азота, изомеризация с образованием глюкозамин-6-фосфата (его структура приведена в условии). Тогда, вероятнее всего, изомеризация глюкозо-6-фосфата произошла с помощью фермента глюкозофосфатизомеразы во фруктозо-6-фосфат (**Д**) через

образование эндиола (аналогично второй стадии гликолиза). В следующем превращении глутамин, подвергается гидролизу амидного фрагмента с образованием свободного аммиака. Известно, что **E** – интермедиат реакции образования глюкозамина-6-фосфата, не содержащий карбонильных групп, значит выделяющийся аммиак образует основание Шиффа с линейной формой фруктозо-6-фосфата (**E**). А на следующей стадии иминный интермедиат изомеризуется в енамин, а далее в продукт – глюкозамин-6-фосфат (открытая структура). На следующей стадии происходит ацилирование аминогруппы с помощью ацетилкофермента А с образованием N-ацетилглюкозамина-6-фосфата (**F**). Такой вывод можно сделать исходя из открытой структуры.

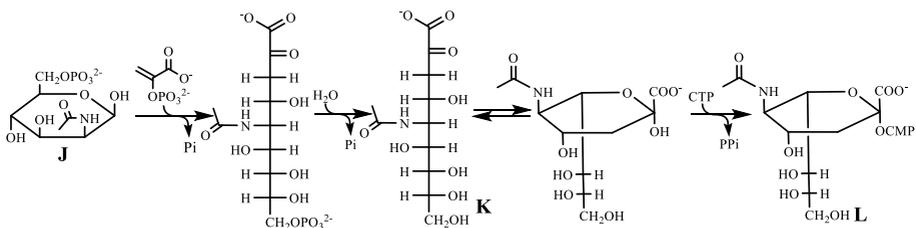


Следующая стадия происходит без изменения молекулярного состава. Можно заметить, что превращение **G** в **H** намекает на присоединение UMP. Оно используется для активации углеводов по аномерному гидроксилу и получения UDP-углеводов (также это можно заметить в легенде задачи, где даны формулы UDP-глюкозы и UDP-галактозы), значит на стадии получения **G** фосфат переносится на C₁ с образованием N-ацетилглюкозамина-1-фосфата (**G**). Эта реакция катализируется фосфоглюкомутазой (мутазы – класс изомераз, переносящих функциональные группы в пределах одного соединения). Далее к соединению **G** присоединяется UMP-фрагмент и образуется UDP-N-ацетилглюкозамин (**H**). При образовании вещества **I** происходит гидролиз UDP, а также известно, что продукт мягкого кислотного гидролиза соединения **F** является эписмером **I**. При таком гидролизе разрушится связь с остатком фосфорной кислоты. В открытой структуре далее можно визуальнo выделить нижний фрагмент из 6 атомов углерода, образовавшийся из N-ацетилглюкозамина, но в отличие от N-ацетилглюкозамина конфигурация C₂ в нем другая. Таким образом, **F** является эписмером **I** именно по 2 атому углерода,

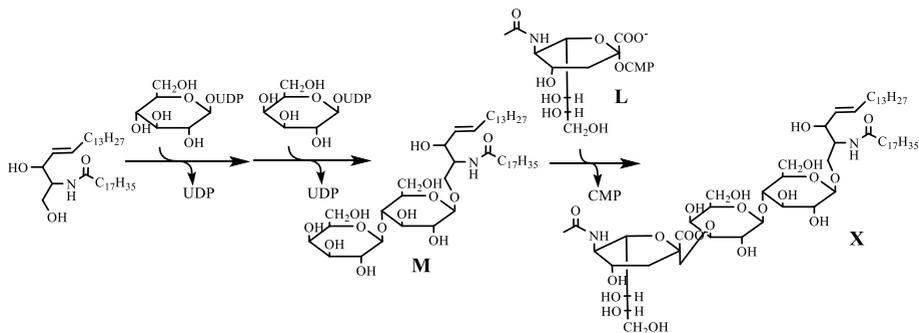
то есть **I** – N-ацетилманнозамин. На самом деле в этой реакции сначала происходит отщепление UDP, а затем – присоединение воды по двойной связи с изменением конфигурации C₂. Реакция катализируется UDP-N-ацетилглюкозамин-2-эпимеразой (эпимеразы изменяют конфигурацию хирального центра). Для стадии получения **J** известно, что реакция фосфорилирования проходит по наиболее стерически доступному атому, то есть по C₆, а значит образуется N-ацетилманнозамин-6-фосфат.



Следующая стадия – альдольная конденсация с фосфоенолпируватом **PEP**. Образуется девятиуглеродный скелет с S конфигурацией C₄ (открытая структура). В следующей реакции гидролизуется эфир фосфорной кислоты, и образуется N-ацетилнейраминная кислота (**K**) – одна из наиболее известных сиаловых кислот. Соединение **L** представляет пиранозную циклическую форму N-ацетилнейраминной кислоты (согласно подсказке в **L** есть цикл), которая получается после нуклеофильной атаки гидроксильной группы у атома C₆ по кето-группе в положении C₂. Образование лактона в данном случае произойти не может, поскольку в реакции не происходит отщепление воды. Фуранозная форма также не получается, в виду того, что для этого необходима нуклеофильная атака N-ацетила, что является крайне затруднительной реакцией. В соединениях **L** и **X** карбоксильная и аминоацильная группы расположены по одну сторону от цикла, то есть образуется α-аномер. На стадии получения **L** происходит активация аномерного центра с помощью CMP и образуется CMP-N-ацетилнейраминная кислота.



Рассмотрим цепочку получения **M**. Первые две стадии описывают реакции присоединения моносахаридов к керамиду (гликозилирование). На данном этапе крайне важно правильно изобразить гликозидные связи (конфигурации и положения). Обе гликозидные связи формируются обязательно при участии аномерных центров углеводов, так как именно они активированы с помощью UDP. Первая гликозидная связь с остатком глюкозы образуется через первичную гидроксильную группу керамида, как наиболее стерически доступную. На следующей стадии происходит присоединение UDP-галактозы к одной из гидроксильных групп глюкозы. Согласно условию, гидролиз **X**, предварительно обработанного йодистым метилом, приводит к образованию 2,3,6-триметилглюкозы и 2,4,6-триметилгалактозы. Йодистый метил метилирует все доступные OH-группы, то есть после гидролиза гидроксильные группы, которые участвовали в образовании гликозидных связей, не будут содержать метильных заместителей. Если получилась 2,3,6-триметилглюкоза, то связь с галактозой была через гидроксильную группу при C₄. По условию также известно, что в соединении **M** присутствуют только β-аномерные центры. Значит глюкоза и галактоза – β-аномеры. Последняя стадия: присоединение активированного остатка сиаловой кислоты. Так как при гидролизе образуется 2,4,6-триметилгалактоза, значит сиаловая кислота присоединяется через гидроксильную группу при C₃.



3. Квантовый выход для FRET может быть описан с позиции кинетики распада активированной молекулы донора D^* как отношение скорости FRET к скорости распада D^* . Учитывая то, что все реакции носят элементарный характер, а их порядок равен 1, то аналогичное соотношение будет справедливо для констант скоростей соответствующих реакций:

$$\eta = \frac{r_{FRET}}{r_{FRET} + \sum_{i=1}^n r_i} = \frac{k_{FRET}}{k_{FRET} + \sum_{i=1}^n k_i}$$

В таком случае, используя информацию о том, что константа скорости FRET зависит от расстояния между молекулами, выражение приобретает вид:

$$\eta = \frac{\left(\frac{R_0}{R}\right)^6}{\left(\frac{R_0}{R}\right)^6 + 1} = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6}$$

4. Рассмотрим смесь донор + акцептор. При анализе представленных спектров флуоресценции можно предположить, что наибольшая флуоресценция будет возникать для смеси двух флуорофоров в силу свойства аддитивности ($F_D + F_A = F_{AD}$). Однако это было бы справедливо только в отсутствии FRET. При появлении FRET интенсивность излучения донора снижается, а акцептора повышается.

Попробуем определить спектр, соответствующий паре донор + акцептор.

Может ли флуоресценция пары донор + акцептор описываться пунктирным-с-точкой спектром? Конечно же нет, т.к. флуоресценция пары донор + акцептор не может быть меньше флуоресценции любого из индивидуальных веществ.

С одной стороны, пунктирный спектр может соответствовать паре донор + акцептор. Такая ситуация возникает, если регистрируемая область спектра

содержит пик интенсивности флуоресценции акцептора и минимальную флуоресценцию донора. Однако, в таком случае $F_A + F_D < F_{AD}$, что противоречит условию задачи.

С другой стороны, спектр, изображенный сплошной линией тоже может соответствовать паре донор + акцептор. Такое возможно если спектр флуоресценции акцептора практически не виден при исследуемой длине волны. В таком случае $F_A + F_D > F_{AD}$.

Пунктир – донор

Сплошная – донор + акцептор

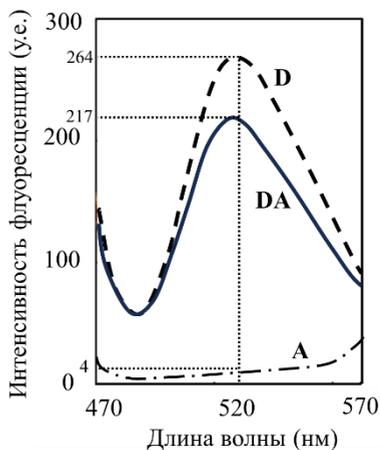
Пунктир-с-точкой – акцептор

5. В нашем случае допустимо пренебрежение величиной флуоресценции акцептора. Тогда квантовый выход описывается выражением:

$$\eta = \frac{F_D - F_{DA}}{F_D} = \frac{264 - 217}{264} = 0.178$$

6. Для вычисления расстояния между донором и акцептором сопоставим формулы для квантового выхода

$$\eta = \frac{R_0^6}{R_0^6 + R^6} = 0.178; \quad R = 6.323 \text{ нм}$$



Список использованной литературы:

1) Nakano M, Hanashima S, Hara T, Kabayama K, Asahina Y, Hojo H, Komura N, Ando H, Nyholm TKM, Slotte JP, Murata M. FRET detects lateral interaction between transmembrane domain of EGF receptor and ganglioside GM3 in lipid bilayers. *Biochim Biophys Acta Biomembr.* 2021 Aug 1;1863(8):183623. doi: 10.1016/j.bbamem.2021.183623. Epub 2021 Apr 30. PMID: 33933428.

2) Tanner, M. E. (2005). The enzymes of sialic acid biosynthesis. *Bioorganic chemistry*, 33(3), 216-228. doi: 10.1016/j.bioorg.2005.01.005

3) Fishman P., Brady R. (1976). Biosynthesis and function of gangliosides. *Science*, 194(4268), 906–915. doi:10.1126/science.185697

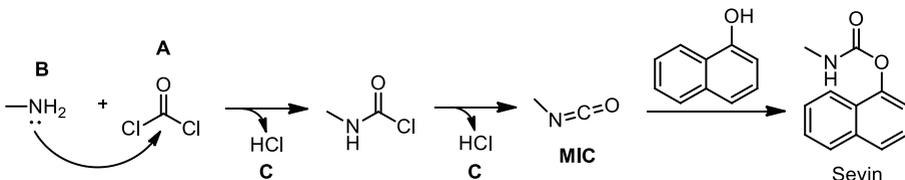
Система оценивания:

1.	Структурные формулы А-С, У – по 1 баллу	4 балла
2.	Структурные формулы D-М, X – по 1 баллу	11 баллов
3.	Верный вывод уравнения квантового выхода через расстояния – 2 балла <i>Верный вывод уравнения квантового выхода только через кинетические константы – 1 балл</i>	2 балла
4.	Сопоставление спектров – по 1 баллу	3 балла
5.	Верный вывод уравнения квантового выхода через интенсивности флуоресценции – 2 балла	2 балла
6.	Расчет расстояния R – 3 балла	3 балла
ИТОГО:		25 баллов

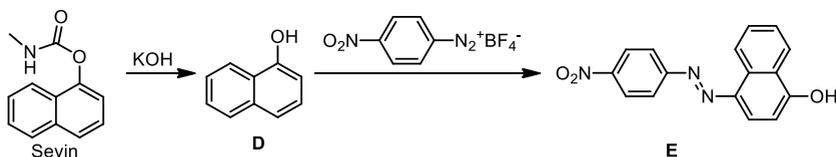
Решение задачи ХиЖ-3

1. При упоминании боевого отравляющего газа одним из первых на ум приходит фосген COCl_2 (А). Трехэлементный газ В должен содержать кислород или азот. Из трехэлементных газов можно предположить диметиловый эфир, оксофториды хлора, серы и углерода, а также метиламин. Расчет молекулярной массы, исходя из массовой доли, дает 31 (и пропорциональные ему числа) в случае азота и 32.43 в случае кислорода, таким образом, кислород не подходит. Фосген по своим химическим свойствам является сильным электрофилом, а из перечисленных соединений явные нуклеофильные свойства характерны только для метиламина, поэтому $\text{В} = \text{CH}_3\text{NH}_2$. Бинарное соединение С, очевидно, хлористый водород, который выделяется при взаимодействии молекул метиламина и фосгена с образованием метилкарбамоилхлорида. По условию должно выделиться

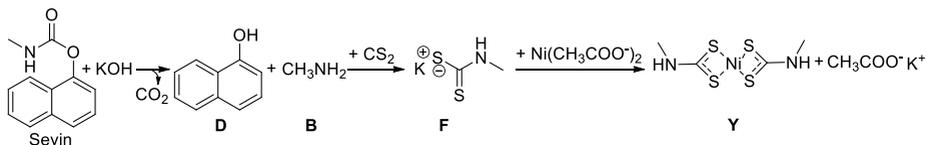
две молекулы хлороводорода, поэтому конечный продукт этой стадии – метилизоцианат (сокращенно **МИС**). Вещество **D** – нафтол, что легко определить из его молекулярной массы, поскольку для нафталина $M_r = 128$, а у вещества **D** $M_r = 144$, что на 16 больше, то есть соответствует разнице в один атом O, следовательно брутто-формула **D** $C_{10}H_8O$. То, что это альфа α -изомер нафтола, указано в условии. **МИС** является сильнейшим карбамоилирующим агентом, и в реакции с α -нафтолом приводит к соответствующему карбамату:



2. Гидролиз севина приводит обратно к α -нафтолу (вещество **D**) (если точнее, к его аниону), который с катионом диазония вступает в реакцию азосочетания. Получающийся продукт содержит в своей структуре большую сопряженную π -систему, поэтому поглощает свет в видимом диапазоне.



При щелочном гидролизе севина получается не только α -нафтол (**D**), а еще и метиламин (**B**), который количественно реагирует с сероуглеродом с образованием метилдитиокарбамата (MeDTC) калия, который, в свою очередь, реагирует с ацетатом никеля, образуя комплекс $[Ni(MeDTC)_2]$ (соединение **Y**). Слабокислая среда необходима как для предотвращения гидролиза ацетата никеля и выпадения осадка гидроксида никеля, так и для улучшения последующей экстракции комплекса метилизобутилкетонем.



3. Расчет коэффициента молярного поглощения возможен как по уравнению

прямой, так и по любым двум точкам, можно, например, взять точку с = 16 мкг/мл и А = 0,2, а вторую с = 40 мкг/мл и А = 0,5. Рассчитаем молекулярную массу севина. Его брутто формула $C_{12}H_{11}NO_2$ и $M_r = 12 \cdot 12 + 11 + 14 + 2 \cdot 16 = 201$ г/моль. Следовательно, молярная концентрация севина была в первой точке $79,6 \cdot 10^{-6}$ М, а во второй точке $199 \cdot 10^{-6}$ М. Концентрация продукта такая же, поскольку, исходя из приведенной выше схемы определения, можно видеть, что одна молекула продукта Y получается из двух молекул севина, но в процессе обработки объем уменьшился в два раза. Следовательно

$$\varepsilon = A / (l \cdot c) = 0,5 / (199 \cdot 10^{-6} \text{ М} \cdot 1 \text{ см}) = 2512,6 \cdot 10^3 (\text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}),$$

и из второй точки

$$\varepsilon = 0,2 / (79,6 \cdot 10^{-6} \text{ М} \cdot 1 \text{ см}) = 2512,6 \cdot 10^3 (\text{М}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$$

4. По закону Бугера-Ламберта-Бэра $A = \varepsilon \cdot l \cdot c$, а исходя из приведенных выше соображений о соотношении концентраций комплекса $[\text{Ni}(\text{MeDTC})_2]$ и севина, можно рассчитать концентрацию $c(\text{Sevin}) = 0,35 / (2512,6 \cdot 1) = 1,39 \cdot 10^{-4}$ М или с учетом степени извлечения, которая по условию составляет 89%, $c(\text{Sevin}) = 1,565 \cdot 10^{-4}$ М. Далее рассчитаем массу севина:

$$m(\text{Sevin}) = c \cdot V \cdot M_r = 1,57 \cdot 10^{-4} \cdot 0,002 \cdot 201 = 6,29 \cdot 10^{-5} \text{ г},$$

следовательно, масса коммерческого инсектицида, оставшаяся на образце гороха, составляет $1,26 \cdot 10^{-4}$ г или 0,126 мг.

Альтернативный способ расчета: если $A = 0,35$, тогда

$$c(\text{Sevin}) = (0,35 \cdot 40 \text{ мкг/мл}) / 0,5 = 28 \text{ мкг/мл},$$

значит с учетом степени извлечения

$$m(\text{Sevin}) = c \cdot V = 28 \text{ мкг/мл} \cdot 2 \text{ мл} \cdot 0,89 = 62,9 \text{ мкг},$$

и масса коммерческого инсектицида, оставшаяся на образце гороха, составляет $1,26 \cdot 10^{-4}$ г или 0,126 мг.

5. Для фазового перехода выполняется отношение $\Delta S = \Delta H / T_{\text{ф.п.}}$, расчёт по этой формуле даёт $\Delta S_{\text{исп.}} = 92,3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$.

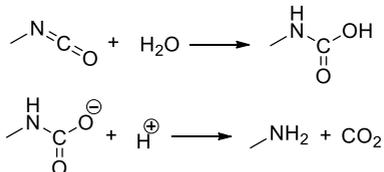
Далее рассмотрим равновесие $\text{MICS}_{\text{ж}} = \text{MICS}_{\text{г}}$, для которого выражение для константы равновесия будет иметь вид $K = p(\text{MICS})$. Тогда рассчитать равновесное давление при заданной температуре можно по формуле:

$$p = K = e^{-\frac{\Delta H_{\text{исп}}^{\circ} - T \cdot \Delta S_{\text{исп}}^{\circ}}{RT}},$$

что даёт 0.24 бар (24.2 кПа) при 4°C, 0,48 бар (48.3 кПа) при 20°C, и 0.86 бар (или 86,1 кПа) при 35°C.

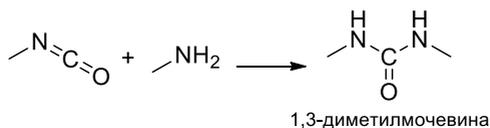
6. Гидролиз **МИС** протекает по следующим уравнениям:

а) при избытке воды протекают следующие превращения:



то есть суммарно $\text{CH}_3\text{NCO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{CO}_2$

б) Получающийся метиламин может реагировать с избытком **МИС** с образованием 1,3-диметилмочевины:



Чтобы рассчитать количество воды сначала выясним, какое количество **МИС** было в жидком и газообразном виде в цистерне до попадания воды, обозначим их за x и y соответственно. Общее количество **МИС** ($M_r = 57$ г/моль) равно

$$\frac{42 \cdot 10^6}{57} = 736842 \text{ моль.}$$

Общее количество вещества и общий объём дают систему из двух уравнений:

$$\begin{cases} x + y = 736842 \\ \frac{57x}{0.923 \cdot 1000} + \frac{8.314 \cdot 308x}{86.1} = 68000 \end{cases}$$

Решение данной системы даёт $x = 736084$ моль и $y = 758$ моль. Теплота, выделяющаяся от реакции **МИС** с водой, расходуется на нагревание оставшегося жидким (газообразным пренебрегаем) **МИС** и получившихся по реакции метиламина и углекислого газа от 35°C до 39°C и на испарение жидкого **МИС**. Обозначим искомый объём воды как x литров, тогда справедливы следующие выкладки:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 1000x \text{ г}, \quad \nu(\text{H}_2\text{O}) = 55.56x \text{ моль} = \nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{CH}_3\text{NH}_2),$$

$$Q = 55.56x \cdot 104.4 = 5800x \text{ кДж}$$

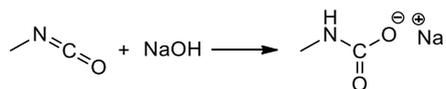
$$Q = \Delta T \cdot (\nu(CO_2) \cdot c(CO_2) + \nu(CH_3NH_2) \cdot c(CH_3NH_2) + \nu(CH_3NCO_{ж}) \cdot c(CH_3NCO_{ж})) + \Delta H_{исп}^\circ(CH_3NCO) \cdot \nu(CH_3NCO_{ж})$$

$$5800x = \frac{4 \cdot (55.56 \cdot 37.1x + 55.56 \cdot 101.8x + 107.7 \cdot (736084 - 55.56x))}{1000} + 28.8 \cdot (736084 - 55.56x)$$

Решение данного уравнения даёт $x = 2910$ литров воды. Получается весьма большое количество. Достоверно неизвестно, какие условия были в цистерне до начала попадания воды (поскольку почти все датчики уже барахлили), но данное число может быть реалистичным, если принять во внимание тот факт, что вода лилась в трубу со сломанной задвижкой на протяжении нескольких часов.

7. Уравнение горения: $4CH_3NCO + 9O_2 = 8CO_2 + 6H_2O + 2N_2$

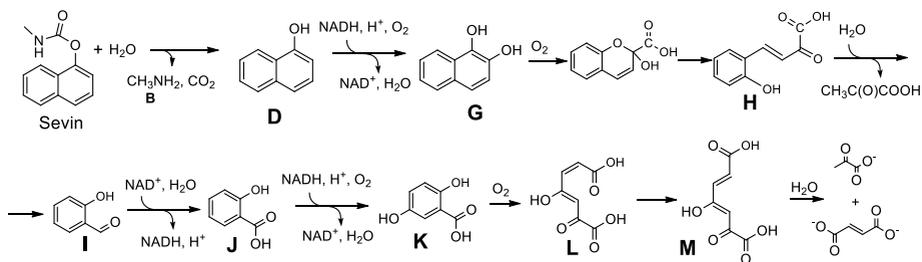
Взаимодействие с каустической содой (гидроксидом натрия): на первой стадии:



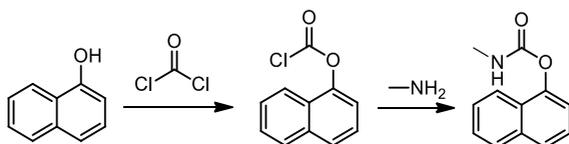
и суммарно: $CH_3NCO + 2NaOH = CH_3NH_2 + Na_2CO_3$

8. Разрушение пестицидов почвенными бактериями является ярким примером быстрой эволюции метаболических путей у бактерий. Севин метаболизируется бактериями до соединений-интермедиатов цикла Кребса. Севин на первой стадии гидролизуется с образованием α -нафтола (**D**), углекислого газа и метиламина (**B**). Затем α -нафтол окисляется с образованием 1,2-дигидроксинафталина (**G**). Положение второй гидроксильной группы понятно, поскольку следующее вещество (2-гидроксихромен-2-карбоксилат) дано в условии и содержит гидроксил во втором положении. Далее происходит раскрытие цикла с цис-транс изомеризацией (катализируемой ферментом, как было указано в условии), структуру соединения **H** (2-гидроксибензальпироват) можно определить, зная, что на следующей стадии уходит пируват. После гидролиза и ухода пирувата получается салициловый альдегид (**I**), который затем окисляется до салицилата (**J**). На следующей стадии происходит гидроксирование с образованием 2,5-дигидроксибензойной кислоты (**K**) которая окисляется с разрывом цикла и получается малеилпироват (**L**). Структуру малеилпировата можно определить

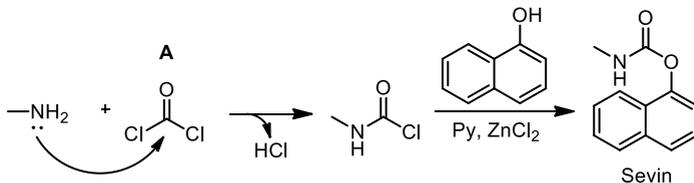
ретроспективно, зная, что его изомер – фумарилпируват (**M**), который, как указано в условии, гидролизует до пирувата и фумарата.



9. Альтернативная схема выглядит следующим образом:



также возможен синтез через метилкарбамоил хлорид в присутствии пиридина и хлорида цинка в качестве катализатора без образования МИС.



Литература:

1. M. K. Ghosh. JACSI, **2015**, 4(3): 276-283,
2. D. K. Sharma, T. Dharmani, N. Sharma. Bull. Chem. Soc. Ethiop. **2015**, 29(2), 173-186
3. E. A. Castro, R. B. Moodie, P. J. Sansom. J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, **1985**, 737-742
4. V.D. Trivedi, P. K. Jangir, R. Sharma, P. S. Phale. Sci Rep **2016**, 6:38430

Система оценивания

1.	Структурные формулы A–D – по 0,5 балла; МІС и Sevin по 1 баллу	4 балла
2.	Структурные формулы E, F, Y – по 1 баллу Обоснование слабокислого рН – 0,5 балла	3,5 балла
3.	Молярный коэффициент поглощения ϵ Расчет ϵ с учетом неверной Mr севина 0,5 балла Расчет ϵ с учетом Mr $[\text{Ni}(\text{MeDTTC})_2]$ 0 баллов	1 балл
4.	Масса коммерческого инсектицида 1,5 балла Если не учтена степень извлечения либо содержание активного вещества – 1 балл <u>Пересчет на массу гороха - минус 0,5 балла</u>	1,5 балла
5	Энтропия испарения МІС – 0,5 балла равновесное давление пара при каждой температуре – по 0,5 балла	2 балла
6	Два уравнения гидролиза при избытке воды – по 0,5 балла Уравнение гидролиза при избытке МІС – 1 балл Объем воды, попавшей в цистерну – 2 балла	4 балла
7	Уравнение горения МІС и гидролиза в присутствии щелочи – по 0,5 балла	1 балл
8	Структурные формулы G–M – по 1 баллу	7 баллов
9	Альтернативная схема синтеза севина	1 балл
ИТОГО:		25 баллов