

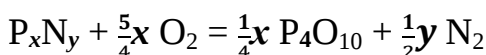
# Решения первого теоретического тура

## Десятый класс

### Решение задачи 10-1

1. Обращает на себя внимание применение простого вещества Э в пиротехнических смесях, его сосед образует с литием соединение состава  $\text{Li}_3\text{A}$ . А и Э образуют бинарное вещество **A3** со структурой пирита состава  $\text{A}_2\text{Э}$  или  $\text{AЭ}_2$ . Рассчитаем  $M(\text{A3}) = \frac{6.13 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot (3.996)^3 \cdot (10^{-8})^3}{4} = 59.05 \text{ г/моль}$ . Перебором получаем, что **A3** – пернитрид фосфора ( $\text{PN}_2$ ), существующий только при высоких давлениях около 139 ГПа.

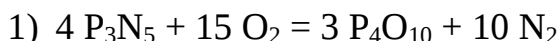
При полном сгорании нитрида фосфора образуются  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  и  $\text{N}_2$ , поэтому можно записать уравнение реакции сгорания **A4** в виде:



$$\nu(\text{O}_2) = 515.5/22.4 = 23.01 \text{ ммоль}$$

тогда  $\nu(\text{P}_x\text{N}_y) = 23.01/(\frac{5}{4}x) = 18.41/x \text{ ммоль}$ ,  $M(\text{P}_x\text{N}_y) = 1/\nu(\text{P}_x\text{N}_y) = \frac{1 \cdot 1000}{18.41}x = 54.32x$

$M(\text{N}_y) = (54.32 - 30.974)x$ , перебором получаем  $x = 3$ ,  $y = 5$ . Тогда **A4** –  $\text{P}_3\text{N}_5$ .



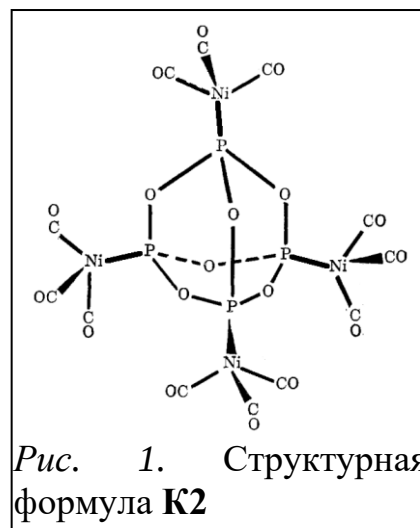
Молярная масса газа **Л1**  $7 \cdot 4 = 28 \text{ г/моль}$  указывает на угарный газ ( $\text{CO}$ ).

Выведем и рассчитаем формулу комплекса **K1**:  $M(\text{K1}), \text{г/моль} = \frac{28.01n}{0.6562} - 28.01n$ :

| $n$           | 1    | 2    | 3    | 4         | 5    | 6    |
|---------------|------|------|------|-----------|------|------|
| $M(\text{M})$ | 14.7 | 29.4 | 44.0 | 58.7      | 73.4 | 88.1 |
| <b>M</b>      | -    | -    | -    | <b>Ni</b> |      |      |

Откуда **K1** –  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .

При образовании **K2**  $\text{CO}$  замещается на **B1**, при этом массовая доля никеля уменьшается до 29.69 %. Если предположить замещение только одной молекулы  $\text{CO}$  (карбонил никеля в избытке), то молярная масса, приходящаяся на 1 атом никеля составляет ~55 г/моль, что соответствует  $\text{PO}_{1.5}$ . Однако оксид фосфора(III) имеет молекулярное строение и состав  $\text{P}_4\text{O}_6$ . Тогда соединение **K2** имеет состав  $[\text{P}_4\text{O}_6\{\text{Ni}(\text{CO})_3\}_4]$ . В молекуле  $\text{P}_4\text{O}_6$  каждый атом

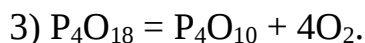


фосфора имеет неподелённую электронную пару, что позволяет ему образовывать связи по донорно-акцепторному механизму (рис.1).

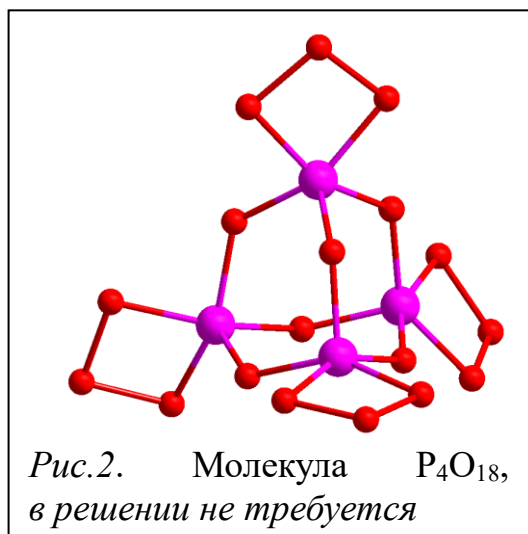
**В1** – оксид фосфора(III), тогда **В2** –  $P_4O_{10}$ :



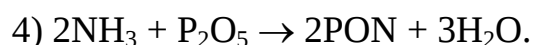
а **В3** – неустойчивый озонид фосфора  $P_4O_{18}$ , выделяющий при разложении синглетный кислород:



Его строение аналогично  $P_4O_6$ , но с каждым атомом фосфора связаны озонид-ионы (рис. 2, doi: [10.1002/anie.200351135](https://doi.org/10.1002/anie.200351135)).



Синтез вещества **X** осуществлен по реакции между  $P_4O_{10}$  (**В2**) и простейшим гидридом **A** –  $NH_3$  (**A1**). Рациональная комбинация трех атомов, содержащая 30 электронов – это  $PON$  (**X**). Тогда уравнение реакции:

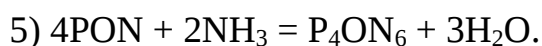


Для соединения **Y** установим молярную массу через расчет параметра элементарной ячейки (рисунок 2). В ней выделим три вида шаров (желтые, черные и серые):

| Расположение атомов | Желтые (Ж)         | Черные (Ч)         | Серые (С)          |
|---------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| На гранях           | $8 \times 1/2 = 4$ | -                  | $4 \times 1/2 = 2$ |
| На вершинах         | -                  | $8 \times 1/8 = 1$ |                    |
| Внутри ячейки       | 4                  | 1                  | 10                 |
| <b>ИТОГО</b>        | <b>8</b>           | <b>2</b>           | <b>12</b>          |

Число формульных единиц равно двум, тогда формула соединения **Y** = **Ж<sub>4</sub>ЧС<sub>6</sub>**, а молярная масса **Y** составит  $\frac{2.626 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 283.3 \cdot (10^{-8})^3}{2} = 224$  г/моль.

Перебором комбинаций атомов элементов (обратим внимание, что атом фосфора, вероятнее всего, – это жёлтый шар, т.к. находится в тетраэдрическом окружении), входящих в состав соединения, можно прийти к однозначной формуле **P<sub>4</sub>ON<sub>6</sub>**. Реакция получения для **Y**:



Формула **Z**, исходя из описания, –  $\text{Ba}_3\text{P}_1\text{N}_x\text{O}_y$ . Двух оставшихся видов атомов (N и P) в **Z** всего четыре:  $x + y = 4$ . Возможные комбинации атомов (N+P) 1+3, 2+2 и 3+1. Типичные степени окисления для элементов в соединении **Z** –  $\text{Ba}^{+2}$ ,  $\text{P}^{+5/+3}$ ,  $\text{N}^{-3}$ ,  $\text{O}^{-2}$ . Проверим электронейтральность соединения:

$$3 \times (+2) + 1 \times (+5) + x \times (-3) + y \times (-2) = 0. \text{ Откуда } 3x + 2y = 11$$

$$3 \times (+2) + 1 \times (+3) + x \times (-3) + y \times (-2) = 0. \text{ Откуда } 3x + 2y = 9$$

| Возможные комбинации атомов N+P |                    | Формула                          |
|---------------------------------|--------------------|----------------------------------|
| 1+3                             | 9 $\text{P}^{+3}$  | $\text{Ba}_3\text{PNO}_3$        |
| 2+2                             | $10 \neq 11$       | нет формулы                      |
| 3+1                             | 11 $\text{P}^{+5}$ | $\text{Ba}_3\text{PN}_3\text{O}$ |

Согласно условию, фосфор входит в состав планарного аниона **A2**.

Рассмотрим возможные варианты:

|                      |                                                                                               |
|----------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------|
| $[\text{PO}_3]^{3-}$ | имеет неплоское строение согласно методу Гиллеспи из-за наличия неподелённой электронной пары |
| $[\text{PN}_3]^{4-}$ | соответствует - имеет тригонально-планарную форму                                             |

Итого:

| X                      | Y                              | Z                                  | A1            | A2                       | A3                                                 | A4                     |
|------------------------|--------------------------------|------------------------------------|---------------|--------------------------|----------------------------------------------------|------------------------|
| PON                    | $\text{P}_4\text{N}_6\text{O}$ | $\text{Ba}_3[\text{PN}_3]\text{O}$ | $\text{NH}_3$ | $[\text{PN}_3]^{4-}$     | $\text{PN}_2$                                      | $\text{P}_3\text{N}_5$ |
| B1                     | B2                             | B3                                 | L1            | K1                       | K2                                                 |                        |
| $\text{P}_4\text{O}_6$ | $\text{P}_4\text{O}_{10}$      | $\text{P}_4\text{O}_{18}$          | CO            | $\text{Ni}(\text{CO})_4$ | $(\text{P}_4\text{O}_6)(\text{Ni}(\text{CO})_3)_4$ |                        |

## 2. Уравнения реакций 1-5:

- $4\text{P}_3\text{N}_5 + 15\text{O}_2 \rightarrow 3\text{P}_4\text{O}_{10} + 10\text{N}_2$
- $\text{P}_4\text{O}_6 + 2\text{O}_2 = \text{P}_4\text{O}_{10}$
- $\text{P}_4\text{O}_{18} \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10} + 4\text{O}_2$
- $2\text{NH}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{PON} + 3\text{H}_2\text{O}$
- $4\text{PON} + 2\text{NH}_3 \rightarrow \text{P}_4\text{ON}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$

## Система оценивания

|                  |                                                                                                                                                                       |           |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| 1.               | Элементы Э и А по 1 баллу<br>Вещества А1–А4, В1–В3, X–Z, К1, К2 по 1 баллу<br>Вещество Z без обоснования выбора $P(V)$ – 0.5 балла<br>Структурная формула К2 – 1 балл | 15 баллов |
| 2.               | Уравнения реакций 1–5 по 1 баллу                                                                                                                                      | 5 баллов  |
| ИТОГО: 20 баллов |                                                                                                                                                                       |           |

## Решение задачи 10-2

Белый творожистый осадок –  $\text{AgCl}$ . Можно использовать стехиометрическую связь между его количеством и соединением **C**, чтобы вычислить молярную массу последнего. Если предполагать, что в формульной единице **C** содержится 1 атом хлора, **X** не содержит хлор, и весь хлор переходит в осадок, будут справедливы следующие отношения:

$$\nu(\text{C}) = \nu(\text{AgCl}) = \frac{1.85}{143.5} = 0.0129 \text{ моль}$$

$$M(\text{C}) = \frac{1}{0.0129} = 77.5 \text{ г/моль}$$

Также известно, что, кроме хлора, в соединении **C** содержится только элемент **Y**, тогда его формулу можно представить, как  $\text{Y}_n\text{Cl}$ . При  $n = 3$  атомная масса **Y** оказывается 14, значит,  $\text{Y} = \text{N}$ , **C** = хлоразид  $\text{ClN}_3$ .

Бинарная кислота **X**, содержащая минимум два атома азота в формуле – азидоводородная  $\text{HN}_3$ .

Соединение **A** можно найти, если предположить, что **B** – это азид натрия. Тогда **A** должно содержать азот (почти все способы синтеза азидной группы включают в себя конденсацию двух азотсодержащих фрагментов) и кислород, который свяжет водород в воду. Чтобы в реакции не получалось лишних продуктов, лучше всего подходит  $\text{N}_2\text{O}$ . Сочетание азид-иона с электрофильным хлором из гипохлорита приводит к образованию хлоразида  $\text{ClN}_3$ , который в реакции с азидоводородом дает пропорционирование азота и хлороводород. Взаимодействие со щелочью аналогично элементарному хлору. При реакции азиды натрия с бромом образуются бромазиды  $\text{BrN}_3$ , который, являясь окислителем, высвобождает элементарный иод из иодида калия (**F** – единственное небинарное и не содержащее азот вещество на схеме). Иод реагирует с азидом серебра **D** с образованием иодазида. Иодазид можно воспринимать как псевдогалоген, исходя из чего написать реакцию с арсенитом натрия и щелочью. Аналогично арсенит натрия в щелочной среде реагирует с иодом, что используется в окислительно-восстановительном титровании. В кислой среде реакция может идти в обратном направлении, поскольку потенциал пары  $\text{AsO}_4^{3-}/\text{AsO}_3^{3-}$  pH-зависимый.

| <b>X</b>        | <b>A</b>         | <b>B</b>         | <b>C</b>         | <b>D</b>         | <b>E</b>         | <b>F</b>       | <b>G</b>        |
|-----------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|----------------|-----------------|
| HN <sub>3</sub> | N <sub>2</sub> O | NaN <sub>3</sub> | ClN <sub>3</sub> | AgN <sub>3</sub> | BrN <sub>3</sub> | I <sub>2</sub> | IN <sub>3</sub> |

**Уравнения реакций:**

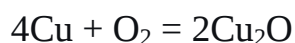
- 1)  $2\text{NaNH}_2 + \text{N}_2\text{O} = \text{NaN}_3 + \text{NaOH} + \text{NH}_3$
- 2)  $\text{NaN}_3 + \text{NaClO} + 2\text{AcOH} = \text{ClN}_3 + 2\text{AcONa} + \text{H}_2\text{O}$
- 3)  $\text{ClN}_3 + \text{HN}_3 = 3\text{N}_2 + \text{HCl}$
- 4)  $\text{ClN}_3 + 2\text{NaOH} = \text{NaClO} + \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 5)  $\text{NaN}_3 + \text{AgNO}_3 = \text{NaNO}_3 + \text{AgN}_3\downarrow$  или  $\text{N}_3^- + \text{Ag}^+ = \text{AgN}_3\downarrow$
- 6)  $\text{NaN}_3 + \text{Br}_2 = \text{BrN}_3 + \text{NaBr}$
- 7)  $2\text{BrN}_3 + 2\text{KI} = \text{I}_2 + 2\text{KBr} + 3\text{N}_2$  или  $\text{BrN}_3 + 2\text{KI} = \text{I}_2 + \text{KBr} + \text{KN}_3$
- 8)  $\text{AgN}_3 + \text{I}_2 = \text{IN}_3 + \text{AgI}$
- 9)  $\text{IN}_3 + \text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaH}_2\text{AsO}_4 + \text{NaI} + \text{NaN}_3$   
или  $\text{IN}_3 + \text{Na}_3\text{AsO}_3 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_3\text{AsO}_4 + \text{NaI} + \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- 10)  $3\text{IN}_3 + 6\text{KOH} = 2\text{KI} + \text{KIO}_3 + 3\text{KN}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

**Система оценивания:**

|          |                                             |                  |
|----------|---------------------------------------------|------------------|
| <b>1</b> | Вещества <b>A – G</b> и <b>X</b> по 1 баллу | <b>8 баллов</b>  |
| <b>2</b> | Уравнения реакций <b>1 – 10</b> по 1 баллу  | <b>10 баллов</b> |
| <b>3</b> | Ответы на вопросы по 1 баллу                | <b>2 балла</b>   |
|          | <b>ИТОГО: 20 баллов</b>                     |                  |

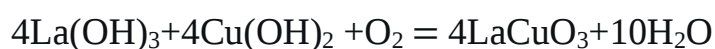
**Решение задачи 10-3**

1. Для определения металла **A** обратимся к описанию его соединений. Вещество **III** представляет собой оранжево-красный порошок, образующийся при окислении **A** в условиях пониженного давления кислорода. Кроме того, **III** является продуктом качественной реакции на альдегидную группу в органической химии. Известно, что классической качественной реакцией на альдегиды служит реактив Фелинга – щелочной раствор комплексной соли меди(II), который при нагревании с альдегидом восстанавливается до кирпично-красного осадка оксида меди(I). Следовательно, **III** – **Cu<sub>2</sub>O**, а металл **A** – **Cu**.

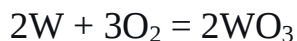


Это подтверждается и тем, что медь образует два устойчивых оксида: оранжево-красный  $\text{Cu}_2\text{O}$  и чёрный  $\text{CuO}$ , причём чёрный оксид **D** указан в условии как оксид металла **A**. Таким образом, **D** –  $\text{CuO}$ .

Вещество **I** получается при нагревании гидроксидов лантана и металла **A** в токе кислорода. Продукт изоструктурен минералу, названному в честь Василия Алексеевича Перовского, – перовскиту  $\text{CaTiO}_3$ . Следовательно, **I** – сложный оксид состава  $\text{ABO}_3$  (что подтверждается видом элементарной ячейки), где  $A$  – La,  $B$  – Cu. В перовскитах медь может находиться в степени окисления +3, что достигается в атмосфере кислорода. Таким образом, **I** –  $\text{LaCuO}_3$ . Реакция его образования:



**II** образуется при разгерметизации работающей лампы накаливания. Спираль лампы изготовлена из вольфрама (W). При попадании воздуха вольфрам окисляется до  $\text{WO}_3$  – рыхлого налёта светло-жёлтого цвета. В промышленности  $\text{WO}_3$  восстанавливают водородом для получения чистого вольфрама, а также соотношение катиона и аниона согласуется с приведенной кристаллической структурой (структурный тип  $\text{ReO}_3$ ). Тогда, **II** –  $\text{WO}_3$ , **C** – W.



**E** обладает слабыми кислотными свойствами и пахнет горьким миндалём. Это синильная кислота (**E** –  $\text{HCN}$ ). **B** – оксид со структурой антифлюорита по условию задачи. Такую структуру (тип  $\text{Li}_2\text{O}$ ) имеют оксиды щелочных металлов, например  $\text{Na}_2\text{O}$ , где анионы  $\text{O}^{2-}$  образуют каркас, а катионы  $\text{Na}^+$  занимают все тетраэдрические пустоты. Этот оксид участвует в реакции 2 с  $\text{NaCl}$  (если был взят оксид другого металла, то в продукте были бы атомы четырёх сортов, что не соответствует структуре анти-перовскита).

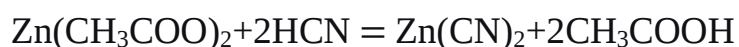
Анти-структура  $\bar{\text{I}}$  получается по реакции  $\text{NaCl}$  с  $\text{Na}_2\text{O}$ , с образованием единственного продукта –  $\text{Na}_3\text{ClO}$ , кристаллизующегося в структуре анти-перовскита (катионы  $\text{Na}^+$  на местах анионов, анионы  $\text{Cl}^-$  и  $\text{O}^{2-}$  – на местах катионов).



$\bar{\text{II}}$  образуется при взаимодействии  $\text{CuO}$  и  $\text{NaNH}_2$ , при этом получается структура анти- $\text{ReO}_3$ , что соответствует нитриду меди(I) –  $\text{Cu}_3\text{N}$ . В ходе реакции образуется основание –  $\text{NaOH}$ , а также газовая смесь с резким запахом со средней молярной массой больше 20 г/моль:



При взаимодействии ацетата цинка с  $\text{HCN}$  образуется  $\bar{\text{III}}$  –  $\text{Zn}(\text{CN})_2$ , принимая условие, что цианид-анион в структуре будет эквивалентен одному атому, можно предположить, исходя из соотношения катиона и аниона, что данное соединение будет изоструктурно анти-куприту.



Итоговый ответ:

| I                | II            | III                   | $\bar{\text{I}}$        | $\bar{\text{II}}$     | $\bar{\text{III}}$       |
|------------------|---------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------------|
| $\text{LaCuO}_3$ | $\text{WO}_3$ | $\text{Cu}_2\text{O}$ | $\text{Na}_3\text{ClO}$ | $\text{Cu}_3\text{N}$ | $\text{Zn}(\text{CN})_2$ |

| A           | B                     | C          | D            | E            |
|-------------|-----------------------|------------|--------------|--------------|
| $\text{Cu}$ | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{W}$ | $\text{CuO}$ | $\text{HCN}$ |

## 2. Уравнения реакций:

- $4\text{La}(\text{OH})_3 + 4\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{O}_2 = 4\text{LaCuO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$
- $\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_3\text{ClO}$
- $2\text{W} + 3\text{O}_2 = 2\text{WO}_3$
- $6\text{CuO} + 6\text{NaNH}_2 = 2\text{Cu}_3\text{N} + 6\text{NaOH} + 2\text{NH}_3 + \text{N}_2$
- $4\text{Cu} + \text{O}_2 = 2\text{Cu}_2\text{O}$
- $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{HCN} = \text{Zn}(\text{CN})_2 + 2\text{CH}_3\text{COOH}$

3. Структура  $\text{NaCl}$  характеризуется двумя взаимопроникающими гранецентрированными кубическими подрешётками катионов и анионов, которые кристаллографически эквивалентны. Если поменять ролями катионы и анионы, решётка остаётся той же самой – новый структурный тип не возникает, поскольку ионы имеют одинаковые координационные числа и одинаковые координационные полиэдры (1 балл). Таким образом, отдельный тип «анти- $\text{NaCl}$ » не существует (0.5 балла); любые соединения с таким расположением ионов будут просто относиться к структурному типу  $\text{NaCl}$ .

Структура NiAs (арсенид никеля) гексагональная, нецентросимметричная. В ней атомы As (анионы) образуют гексагональную плотнейшую упаковку, а атомы Ni (катионы) занимают все октаэдрические пустоты. **Координационные числа ионов совпадают, однако координационные полиэдры – нет (никель в октаэдрическом окружении, а мышьяк – в тригонально-призматическом), поэтому позиции не являются полностью эквивалентными (1 балл).**

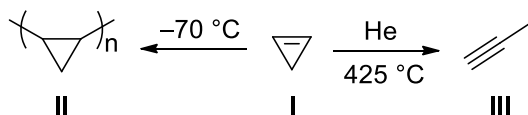
Если поменять ролями, то катионы (например, более крупные металлы) могут образовать гексагональную упаковку, а анионы (мелкие) – внедриться в октаэдрические пустоты. Такая структура действительно реализуется, например, в интерметаллидах типа AuSn, MnAs (при определённых условиях), и называется анти-NiAs. Следовательно, анти-NiAs существует (0.5 балла) теоретически и практически.

#### **Система оценивания:**

|              |                                                                                                                                           |                  |
|--------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------|
| 1.           | Соединения А-Е, I-III и $\bar{\text{I}} - \bar{\text{III}}$ по 1 баллу<br><i>Ответ без какого-либо обоснования оценивается в 0 баллов</i> | 11 баллов        |
| 2.           | Уравнения химических <b>реакций 1-6</b> по 1 баллу<br><i>Без коэффициентов – 0.5 балла</i>                                                | 6 баллов         |
| 3.           | Верный ответ для NaCl и NiAs по 0.5 балла<br>Обоснование ответа по 1 баллу                                                                | 3 балла          |
| <b>ИТОГО</b> |                                                                                                                                           | <b>20 баллов</b> |

#### **Решение задачи 10-4**

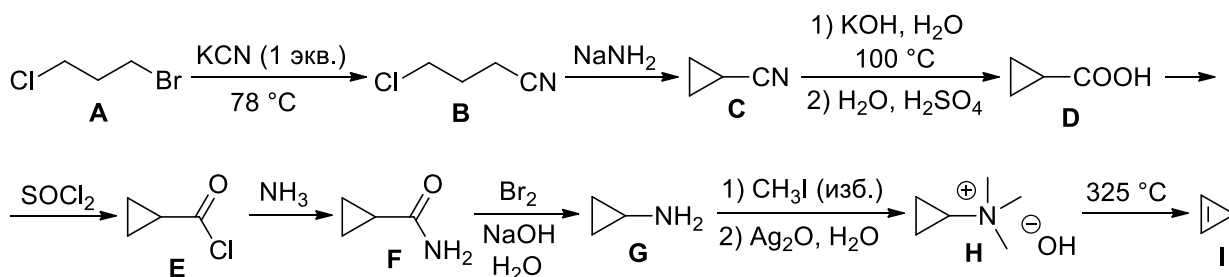
1. Обозначим **I** как  $\text{C}_x\text{H}_y$ ;  $M(\text{I}) = 12x + y = 40$ ;  $x = 3$ ,  $y = 4$ . **I** – это  $\text{C}_3\text{H}_4$ . Согласно ЯМР  $^1\text{H}$  **I** содержит две группы протонов по 2H; если это  $2\text{CH}_2$ , то остается еще один атом углерода. Однако  $2\text{CH}_2$  и C можно собрать вместе только в пропadiен (аллен)  $\text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$ , что не подходит, поскольку все 4 атома H в нем идентичны. Тогда протоны нужно разбить на группы  $2\text{CH}$  и  $\text{CH}_2$ . Эти фрагменты соединяются в циклопропен. Поскольку **II** и **III** имеют идентичный с **I** качественный и количественный состав, причем у **II** все атомы C в  $sp^2$  гибридизации исчезли, то **II** – продукт полимеризации **I**, а **III** – изомер **I** – пропин (в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  два сигнала с соотношением интенсивностей 3:1).



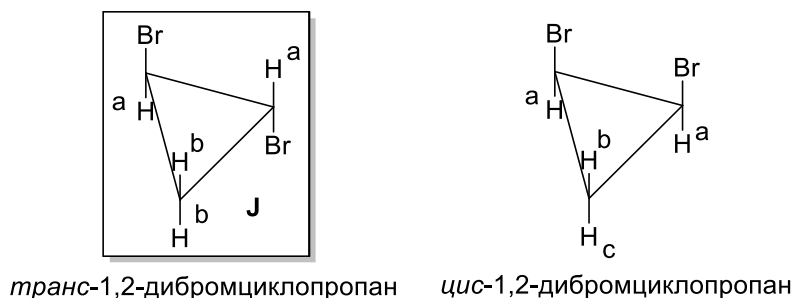
2. При кипячении с водным раствором КОН можно ожидать замещения атомов галогена в **A** на гидроксильные группы, либо элиминирования с образованием C=C связей. В любом случае, атомы галогена перейдут в раствор в виде галогенид-ионов, а затем выпадут в осадок в виде галогенида серебра. Если  $\nu(\text{осадка}) = \nu(\text{A})$ , что возможно в случае моногалогенида, то  $M(\text{осадка}) = 6.62/0.02 = 331$  г/моль. Такого галогенида серебра нет. Если **A** содержит 2 атома галогена, то  $\nu(\text{осадка}) = 2 \nu(\text{A}) = 0.04$  моль;  $M(\text{осадка}) = 6.62/0.04 = 165.5$  г/моль. Галогенида серебра с такой молярной массой тоже нет, однако можно предположить смесь двух разных галогенидов в соотношении 1 : 1. Тогда

$$M_{\text{ср}}(\text{осадка}) = 0.5(M(\text{AgX}) + M(\text{AgY})) = 165.5 \text{ г/моль};$$

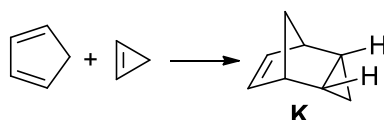
откуда  $M(\text{AgX}) + M(\text{AgY}) = 331$  г/моль;  $M(\text{X} + \text{Y}) = 331 - 107.9 \cdot 2 = 115.2$  г/моль, т.е. это Cl и Br. Вещество **A** – 1-бром-3-хлорпропан, углеродный скелет которого устанавливается путем ретросинтеза. Так, последовательность превращений **G** → **H** → **I** представляет собой элиминирование по Гофману. Стадия **F** → **G** – перегруппировка Гофмана (превращение амида в амин с потерей амидного атома углерода). Последовательность **D** → **E** → **F** позволяет получить амид из карбоновой кислоты через промежуточное образование хлорангидрида. На стадии **C** → **D** происходит гидролиз нитрила в карбоновую кислоту. Тогда на первой стадии цианид нуклеофильно замещает один из галогенов (а именно атом брома, поскольку бромид-ион является несколько более хорошей уходящей группой, чем хлорид). На второй стадии амид натрия депротонирует α-положение к цианогруппе, после чего карбанион внутримолекулярно замещает атом хлора с замыканием трехчленного цикла.



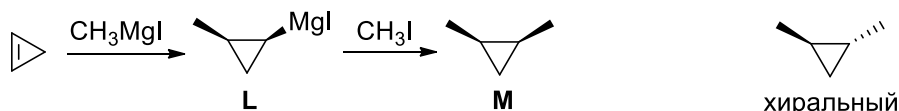
3. При взаимодействии с 1 экв.  $\text{Br}_2$  **I** образует 1,2-дибромциклопропан. Он существует в виде двух диастереомеров, которые также можно рассматривать как *цис-транс*-изомеры относительно плоскости цикла. При этом *транс*-изомер содержит 2 типа протонов, а *цис*-изомер – 3. Значит, продукт **J** – это *транс*-1,2-дибромциклопропан.



Взаимодействие **I** с цикlopентадиеном представляет собой реакцию Дильса-Альдера, приводящую к *эндо*-аддукту **K**.

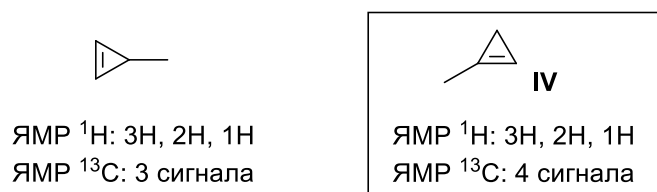


На первый взгляд может показаться, что реактив Гриньяра  $\text{CH}_3\text{MgI}$  может депротонировать **I**. Однако такая реакция представляет собой кислотно-основное взаимодействие, где вторым продуктом будет  $\text{CH}_4$ . Это противоречит условию. Тогда взаимодействие  $\text{CH}_3\text{MgI}$  с **I** – это реакция соединения (нуклеофильное присоединение). Обычные алкены с несопряженной  $\text{C}=\text{C}$  связью не способны вступать в подобное взаимодействие. При алкилировании полученного продукта **L** иодметаном будет образовываться 1,2-диметилциклопропан **M**, причем ахиральным является его *цис*-изомер, характеризующийся наличием плоскости симметрии. Это позволяет сделать вывод о стереохимии нуклеофильного присоединения  $\text{RMgBr}$  (*син*-присоединение).

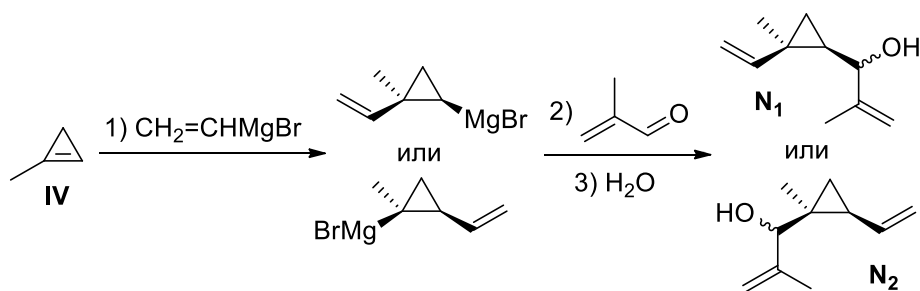


4. Если не рассматривать возможную симметрию, то, исходя из данных спектроскопии ЯМР, углеводород **IV** содержит  $3 + 2 + 1 = 6$  атомов H и 4 атома C. В случае гипотетической симметрии число атомов H может быть больше (но кратно 6), а число атомов C может быть произвольным (но не менее 4). Тем не менее,

разумно вначале рассмотреть простейший вариант, что **IV** имеет брутто-формулу  $C_4H_6$ . Тогда это метилциклопропен. Существует два его структурных изомера: 3-метилциклопропен и 1-метилциклопропен. Оба изомера подходят по данным ЯМР  $^1H$ , однако только 1-метилциклопропен подходит по данным ЯМР  $^{13}C$ .



Присоединение винилмагнийбромида к 1-метилциклопропену гипотетически может дать два возможных региоизомера (оба из которых будут соответствовать *син*-присоединению, исходя из результатов п. 3). После дальнейшего нуклеофильного присоединения к карбонильной группе 2-метилпропеналя они должны дать продукты **N<sub>1</sub>** и **N<sub>2</sub>**, соответственно.

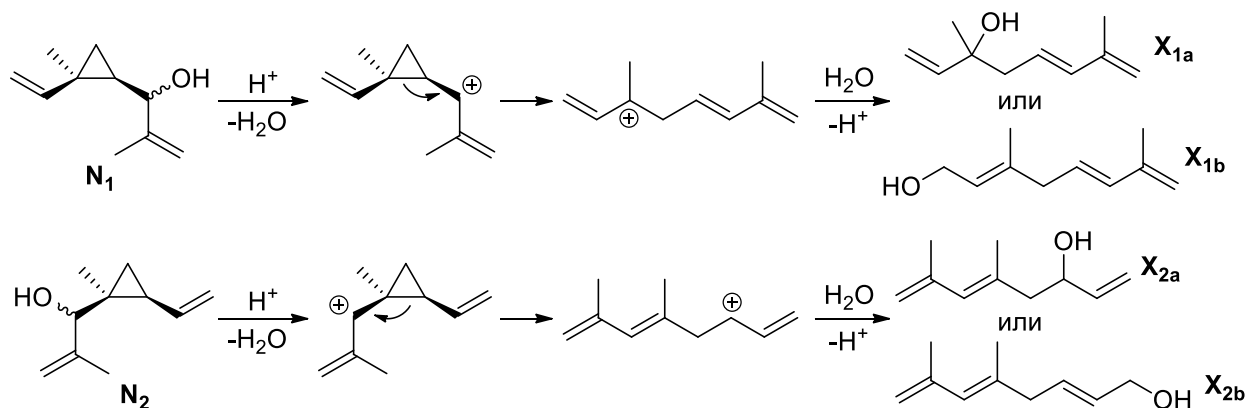


Теперь рассмотрим данные спектроскопии ЯМР  $^{13}C$  для **X**. Если предположить, что каждый сигнал в спектре соответствует только одному атому углерода (т.е. не рассматривать возможную симметрию), то **X** содержит 10 таких атомов. При этих 10 атомах C суммарно находится 15 атомов H, еще 1 атом H находится в составе гидроксильной группы. Тогда получаем, что **X** имеет состав  $C_{10}H_{16}O$ , что совпадает с брутто-формулой **N<sub>1</sub>/N<sub>2</sub>**. Наличие 10 атомов углерода в **X** также подтверждается тем, что это монотерпеноид (монотерпены и монотерпеноиды содержат два изопреновых фрагмента).

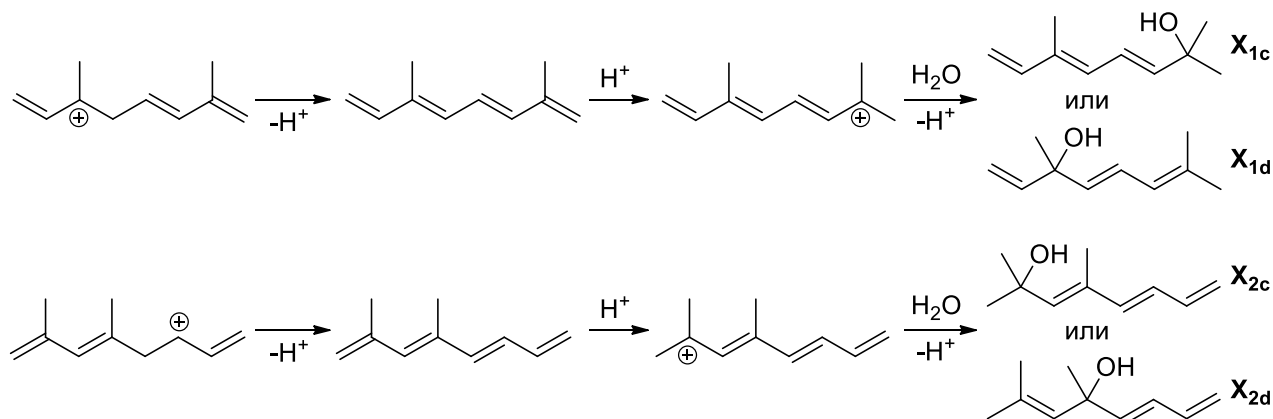
Таким образом, при действии на **N** кислоты происходит его изомеризация. Можно попробовать предложить возможные механизмы данного процесса. При этом нужно учитывать два ключевых условия, следующих из данных ЯМР  $^{13}C$ . Во-первых, **X** должен иметь 3 связи  $C=C$ , а это значит, что трехчленный

цикл в ходе реакции должен раскрываться. Во-вторых, продукт реакции должен представлять собой третичный спирт.

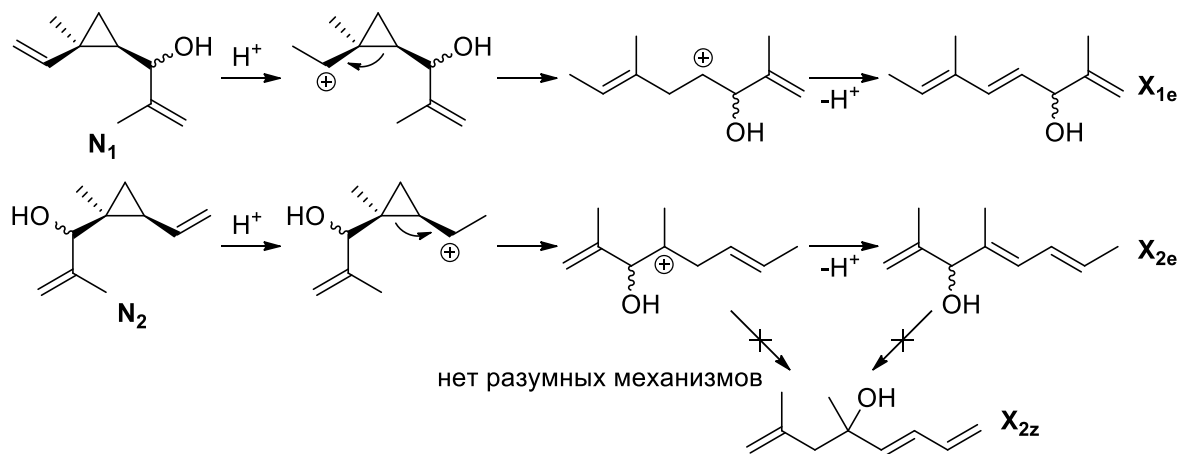
Первый вариант, с чего может начинаться реакция – протонирование атома кислорода и отщепление воды, приводящее к катиону аллильного типа. Этот катион может перегруппироваться в другой катион (тоже аллильного типа) в результате раскрытия трехчленного цикла, что будет энергетически выгодным процессом из-за снятия углового напряжения циклопропановой системы. Дальнейшее присоединение воды и отщепление протона может дать продукты  $X_{1a}$ ,  $X_{1b}$ ,  $X_{2a}$ ,  $X_{2b}$ , соответственно. Из них только  $X_{1a}$  является третичным спиртом (а также полностью соответствует всем остальным данным ЯМР  $^{13}\text{C}$ ).



Для аллильного карбокатиона, образующегося в результате раскрытия трехчленного цикла, можно предположить и альтернативный процесс: отщепление протона с дальнейшим протонированием образовавшегося тетраена по концевому атому углерода сопряженной системы присоединением воды и отщеплением протона. Если рассматривать в качестве потенциальных продуктов только третичные спирты, то мы получаем структуры  $X_{1c}$ ,  $X_{1d}$ ,  $X_{2c}$ ,  $X_{2d}$ , ни одна из которых не удовлетворяет данным ЯМР  $^{13}\text{C}$ .

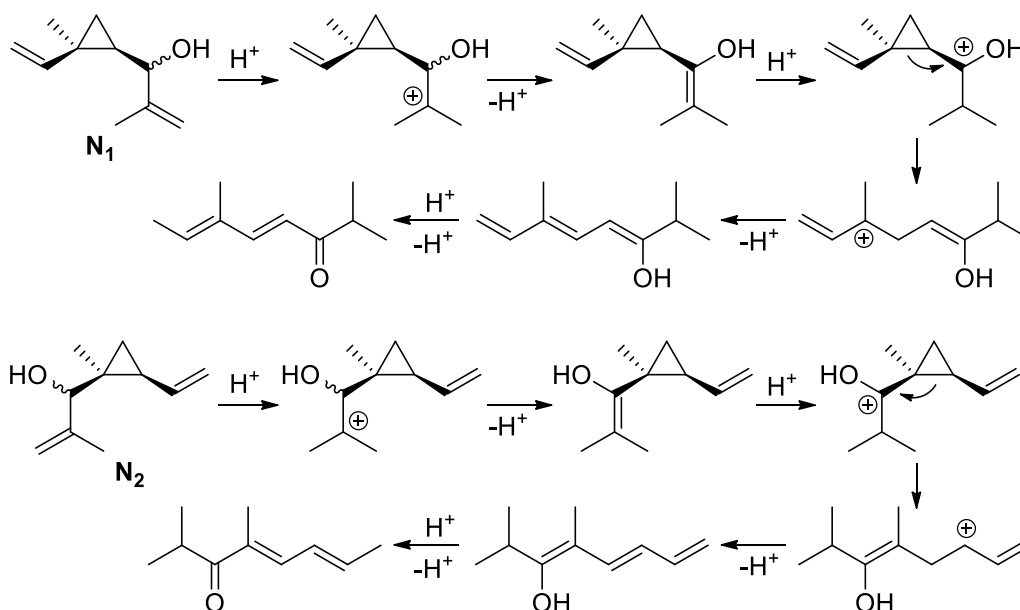


Второй вариант механизма может начинаться с протонирования винильной группы. Полученный при этом вторичный катион может перегруппироваться с раскрытием цикла во вторичный катион (для  $N_1$ ) или третичный катион (для  $N_2$ ). Альтернативный вариант раскрытия трехчленного цикла будет приводить к первичному карбокатиону, что явно будет менее выгодным процессом. Образовавшиеся катионы затем могут отщепить протон с образованием спиртов  $X_{1e}$  и  $X_{2e}$ , ни один из которых не является третичным. Также эти катионы могут депротонироваться в енолы, которые затем таутомеризуются в кетоны, что тоже не подходит под условие. В принципе, можно предположить и какие-то последующие пути превращения спиртов  $X_{1e}$  и  $X_{2e}$ , однако они не приведут к каким-то альтернативным структурам, удовлетворяющим данным ЯМР. Можно заметить, что при таком углеродном скелете, как в соединениях  $X_{1a}$ – $X_{1e}$ , существует только один третичный спирт  $C_{10}H_{16}O$ , подходящий по данным ЯМР (это  $X_{1a}$ ). При углеродном скелете  $X_{2a}$ – $X_{2e}$  тоже есть один третичный спирт, согласующийся с данными ЯМР (обозначим его как  $X_{2z}$ ), однако нет разумных механизмов, по которым он мог бы получиться.



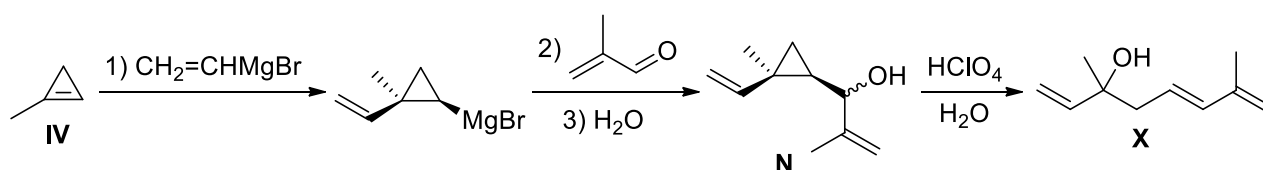
Наконец, третий вариант механизма может начинаться с протонирования связи  $C=C$  изопропенильной группы. Полученный вторичный катион далее может депротонироваться в енол, который затем может присоединить протон с образованием катиона, соответствующего протонированному кетону. Если не рассматривать вариант стабилизации этого катиона путем превращения в соответствующий кетон (который все равно не подходит по данным ЯМР), то он может подвергаться перегруппировке с раскрытием трехчленного цикла,

аналогичной предыдущим механизмам. Однако в результате такого процесса все равно должны получаться кетоны, как показано на схеме ниже.

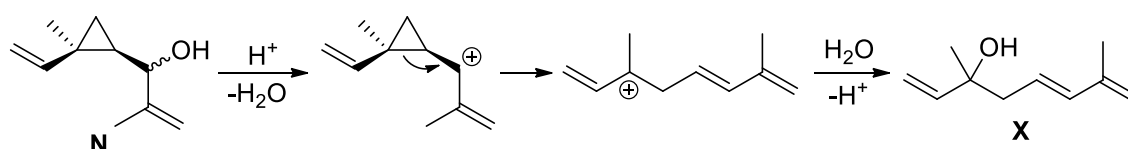


Также можно заметить, что все варианты раскрытия трехчленного цикла в структуре N<sub>2</sub> приводили нас к углеродному скелету, не соответствующему сочленению двух изопреновых фрагментов, которое наблюдается для большинства монотерпеноидов (хотя и не для всех). Кроме того, вариант присоединения винилмагнийбромида к IV, приводящий затем к продукту N<sub>2</sub>, менее выгоден, так как в этом случае отрицательный заряд окажется на более замещенном атоме углерода.

Итого, правильная схема превращений IV в X и механизм перегруппировки выглядят следующим образом:



Механизм перегруппировки N в X:



### Литература:

- 1) M. J. Schlatter, *J. Am. Chem. Soc.*, **1941**, 63, 1733–1737.
- 2) K. B. Wiberg, W. J. Bartley, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 6375–6380.

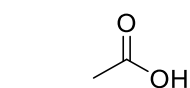
3) A. M. Moiseenkov, B. A. Czeskis, A. V. Semenovskiy, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1982**, 109–110.

**Система оценивания:**

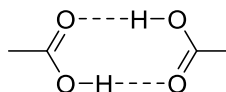
|    |                                                                                                                                                                                                         |                         |
|----|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1. | Структурные формулы соединений <b>I – III</b> – по 1 баллу                                                                                                                                              | <b>3 балла</b>          |
| 2. | Структурные формулы соединений <b>A – H</b> – по 1 баллу<br>Подтверждение структуры <b>A</b> расчетом – 1 балл                                                                                          | <b>9 баллов</b>         |
| 3. | Структурные формулы соединений <b>J – M</b> – по 1 баллу<br><i>При неверной или отсутствующей стереохимии – по 0.75 балла, стереохимию <b>K</b> можно не приводить</i>                                  | <b>4 балла</b>          |
| 4. | Структурные формулы соединений <b>IV, N</b> и <b>X</b> – по 1 баллу<br><i>При неверной или отсутствующей стереохимии для <b>N</b> – 0.75 балла</i><br>Механизм превращения <b>N</b> в <b>X</b> – 1 балл | <b>4 балла</b>          |
|    |                                                                                                                                                                                                         | <b>ИТОГО: 20 баллов</b> |

**Решение задачи 10-5**

1. Структурные формулы:



уксусная кислота (**A**)



димер уксусной кислоты (**A<sub>2</sub>**)

2.

$$K_A = \frac{p(A_2)}{(p(A))^2}$$

3. Общее количество уксусной кислоты подчиняется выражению

$$n = n(A) + 2 \cdot n(A_2)$$

откуда

$$n(A_2) = \frac{n - n(A)}{2}$$

Выразим константу равновесия  $K_A$  через количества вещества:

$$K_A = \frac{p(A_2)}{(p(A))^2} = \frac{\chi(A_2)}{(\chi(A))^2 \cdot p} = \frac{n(A_2) \cdot (n(A) + n(A_2))}{(n(A))^2 \cdot p}$$

Подставляя в полученное тождество количество вещества димера, выраженное через  $n(A)$  и  $n$ , и упрощая выражение, получаем:

$$K_A = \frac{n^2 - (n(A))^2}{4 \cdot (n(A))^2 \cdot p}$$

откуда

$$n(\mathbf{A}) = \sqrt{\frac{1}{1 + 4K_A \cdot p}} \cdot n$$

Также, объединяя закон Дальтона и уравнения состояния идеального газа для каждого из компонентов смеси, получаем выражение

$$p = p(\mathbf{A}) + p(\mathbf{A}_2) = \frac{RT}{V} \cdot (n(\mathbf{A}) + n(\mathbf{A}_2)) = \frac{RT}{2V} \cdot (n + n(\mathbf{A}))$$

Подставляя предпоследнее выражение в последнее, получаем:

$$p = \frac{RT}{2V} \cdot n \cdot \left( 1 + \sqrt{\frac{1}{1 + 4K_A \cdot p}} \right)$$
$$\frac{pV}{nRT} = \frac{1}{2} + \sqrt{\frac{1}{4 + 16K_A \cdot p}}$$

Видно, что  $C = 16K_A$ .

4. Согласно условию, в газовой фазе уксусная кислота находится в виде смеси мономера и димера. Предварительно переведя численные данные условия задачи в размерности СИ ( $T = 391.15 \text{ К}$ ;  $V = 4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3$ ;  $p = 2433.3 \text{ Па}$ ) рассчитаем сумму количеств вещества  $\mathbf{A}$  и  $\mathbf{A}_2$ :

$$n(\mathbf{A}) + n(\mathbf{A}_2) = \frac{p \cdot V}{R \cdot T} = \frac{2433.3 \text{ Па} \cdot 4 \cdot 10^{-4} \text{ м}^3}{8.314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)} \cdot 391.15 \text{ К}} = \mathbf{2.993 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}$$

Результаты титрования позволяют рассчитать общую концентрацию уксусной кислоты:

$$n(\mathbf{A})_{\text{общ.}} = n(\mathbf{A}) + 2 \cdot n(\mathbf{A}_2) = C_{\text{кон}} \cdot V_{\text{кон}} = 0.0177 \text{ М} \cdot 0.018 \text{ л} \\ = \mathbf{3.186 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}$$

Откуда получаем, что  $n(\mathbf{A}_2) = 1.93 \cdot 10^{-5} \text{ моль}$ ,  $n(\mathbf{A}) = 2.80 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$ . Следовательно, доля уксусной кислоты, существующей в форме димера, равна

$$\alpha = \frac{2 \cdot n(\mathbf{A}_2)}{n(\mathbf{A})_{\text{общ.}}} = \frac{3.86 \cdot 10^{-5} \text{ моль}}{2.993 \cdot 10^{-4} \text{ моль}} = \mathbf{0.129 (12.9 \%)}$$

Рассчитаем парциальные давления мономера и димера (удобнее рассчитать давления, выраженные в барах):

$$p(\mathbf{A}) = \frac{n(\mathbf{A})}{n(\mathbf{A}) + n(\mathbf{A}_2)} \cdot p = \frac{2.80 \cdot 10^{-4} \text{ моль}}{2.993 \cdot 10^{-4} \text{ моль}} \cdot 0.02433 \text{ бар} = \mathbf{0.02276 \text{ бар}}$$

$$p(\mathbf{A}_2) = \frac{n(\mathbf{A}_2)}{n(\mathbf{A}) + n(\mathbf{A}_2)} \cdot p = \frac{1.93 \cdot 10^{-5} \text{ моль}}{2.993 \cdot 10^{-4} \text{ моль}} \cdot 0.02433 \text{ бар} = \mathbf{0.00157 \text{ бар}}$$

Рассчитаем константу равновесия, подставив полученные значения в выражение из п. 2:

$$K_A = \frac{p(\mathbf{A}_2)}{(p(\mathbf{A}))^2} = \frac{0.00157}{0.02276^2} = \mathbf{3.031}$$

5. Обозначим муравьиную кислоту за **B**, а её димер за **B<sub>2</sub>**. Так как, согласно условию задачи, все газы являются идеальными, для степени димеризации справедливо выражение

$$\alpha = \frac{2 \cdot n(\mathbf{B}_2)}{n(\mathbf{B}) + 2 \cdot n(\mathbf{B}_2)} = \frac{2 \cdot p(\mathbf{B}_2)}{p(\mathbf{B}) + 2 \cdot p(\mathbf{B}_2)}$$

Откуда

$$p(\mathbf{B}_2) = \frac{\alpha}{2(1 - \alpha)} p(\mathbf{B})$$

Тогда константу равновесия димеризации муравьиной кислоты можно записать в виде

$$K_{p,B} = \frac{p(\mathbf{B}_2)}{(p(\mathbf{B}))^2} = \frac{\alpha}{2(1 - \alpha)p(\mathbf{B})}$$

Также, согласно условию, во всех экспериментах используется постоянное общее давление:

$$p_{\text{tot}} = p(\mathbf{B}_2) + p(\mathbf{B}) = p(\mathbf{B}) \cdot \left(1 + \frac{\alpha}{2(1 - \alpha)}\right) = p(\mathbf{B}) \cdot \frac{2 - \alpha}{2(1 - \alpha)}$$

Подставляя в выражение для константы равновесия  $p(\mathbf{B})$ , выраженное через  $p_{\text{tot}}$ , получаем

$$K_{p,B} = \frac{\alpha(2 - \alpha)}{4(1 - \alpha)^2 p_{\text{tot}}}$$

Таким образом, для пар значений «степень димеризации – температура» получаем уравнения вида

$$-RT_i \ln \left( \frac{\alpha_i(2 - \alpha_i)}{4(1 - \alpha_i)^2 p_{\text{tot}}} \right) = \Delta_r H - T_i \Delta_r S$$

Подставляя числа и упрощая выражения, применяя свойство логарифма  $\ln(a/b) = \ln(a) - \ln(b)$ , получаем следующие уравнения:

$$-1347.36 + 2769.81 \ln(p_{\text{tot}}) = \Delta_r H^\circ - 333.15 \Delta_r S^\circ \quad (1)$$

$$5667.67 + 3102.37 \ln(p_{\text{tot}}) = \Delta_r H^\circ - 373.15 \Delta_r S^\circ \quad (2)$$

В качестве третьего уравнения можно использовать условие о том, что при  $T = 124.1^\circ\text{C} = 397.25 \text{ K}$  константа равновесия равна 1, то есть  $\Delta_r G^\circ = 0$ , то есть  $\Delta_r H^\circ = 397.25 \Delta_r S^\circ$ .

Решением полученной системы из трех уравнений с тремя неизвестными является:

$$\Delta_r H^\circ = -59774 \text{ Дж/моль} \approx -59.8 \text{ кДж/моль}$$

$$\Delta_r S^\circ = -150.5 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{K)}$$

$$p_{\text{tot}} = 0.050 \text{ бар}$$

6. Сперва рассчитаем значения констант равновесия димеризации  $K_B$  и  $K_{AB}$  при  $118.0^\circ\text{C}$ . Первая константа может быть рассчитана на основе значений энтальпии и энтропии, полученных в пункте 5:

$$\begin{aligned} K_B &= \exp \left[ \frac{\Delta_r S^\circ}{R} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT} \right] \\ &= \exp \left[ -\frac{150.5 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}}{8.314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}} + \frac{59774 \text{ Дж/моль}}{391.15 \text{ K} \cdot 8.314 \text{ Дж/моль} \cdot \text{K}} \right] = 1.321 \end{aligned}$$

Вторая константа рассчитывается в соответствии с условием:

$$K_{AB} = \exp \left[ \frac{\ln K_{p,A} + \ln K_{p,B}}{2} \right] = \exp \left[ \frac{\ln 3.031 + \ln 1.321}{2} \right] = 2.001$$

Выразим мольные доли неизвестных компонентом через общее давление  $p$ .

$$K_B = \frac{p(\mathbf{B}_2)}{(p(\mathbf{B}))^2}$$

$$p(\mathbf{B}_2) = K_B (p(\mathbf{B}))^2 = 8.14 \cdot 10^{-5} \text{ бар}$$

$$K_A = \frac{p(\mathbf{A}_2)}{(p(\mathbf{A}))^2} = \frac{0.0112p}{(p(\mathbf{A}))^2}$$

$$p(\mathbf{A}_2) = 0.0112p$$

$$p(\mathbf{A}) = \sqrt{\frac{0.0112p}{K_A}} = 0.06079 \sqrt{p}$$

$$K_{AB} = \frac{p(\mathbf{AB})}{p(\mathbf{A}) \cdot p(\mathbf{B})}$$

$$p(\mathbf{AB}) = K_{AB} p(\mathbf{A}) \cdot p(\mathbf{B}) = 9.549 \cdot 10^{-4} \sqrt{p}$$

Материальный баланс, обеспечивающий равенство исходных количеств А и В:

$$p(\text{AB}) + p(\text{A}) + 2p(\text{A}_2) = p(\text{AB}) + p(\text{B}) + 2p(\text{B}_2)$$

$$0.06079\sqrt{p} + 2 \cdot 0.0112p = 0.00785 + 2 \cdot 8.14 \cdot 10^{-5}$$

Решением этого уравнения является  $p = 0.01587$  бар.

$$p(\text{AB}) = 9.549 \cdot 10^{-4} \sqrt{p} = 1.203 \cdot 10^{-4} \text{ бар}$$

$$x(\text{AB}) = \frac{1.203 \cdot 10^{-4}}{0.01587} = 0.758\%$$

Начальное давление В:  $p_{\text{ов}} = p(\text{B}) + 2p(\text{B}_2) + p(\text{AB}) = 8.13 \cdot 10^{-3} \text{ бар} = 813 \text{ Па}$ .

Начальное количество В:  $n = 813 \cdot 0.4 \cdot 10^{-3} / (8.314 \cdot 391.15) = 1.00 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$ .

**Система оценивания:**

|                         |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                 |
|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| <b>1</b>                | Структурные формулы уксусной кислоты (А) и димера (А <sub>2</sub> ) – по 0.5 балла                                                                                                                                                                                                                                                                        | <b>1 балл</b>   |
| <b>2</b>                | Выражение для константы равновесия – 1 балл                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | <b>1 балл</b>   |
| <b>3</b>                | Выражение для константы равновесия через количества вещества – 1 балл<br>Применение комбинации закона Дальтона и уравнения состояния идеального газа – 1 балл<br>Получение конечного выражения – 2 балла<br>(без обоснования – 0 баллов)                                                                                                                  | <b>4 балла</b>  |
| <b>4</b>                | Расчёт суммы количеств вещества в газовой фазе – 1 балл<br>Расчёт общего количества вещества уксусной кислоты по результатам титрования – 1 балл<br>Расчёт доли уксусной кислоты, существующей в форме димера – 1 балл<br>Расчёт парциальных давлений А и А <sub>2</sub> – по 0.5 балла<br>Расчёт K <sub>A</sub> – 1 балл<br>(без обоснования – 0 баллов) | <b>5 баллов</b> |
| <b>5</b>                | Выражение для K <sub>B</sub> через α и p <sub>tot</sub> – 1 балл<br>Определение Δ <sub>r</sub> H° из системы уравнений – 2 балла<br>Расчёт Δ <sub>r</sub> S° и p <sub>tot</sub> – по 1 баллу<br>(без обоснования – 0 баллов)                                                                                                                              | <b>5 баллов</b> |
| <b>6</b>                | Расчет двух констант равновесия – по 0.5 балла<br>Верно найдено общее давление – 1 балл<br>Верно найдена доля АВ – 1 балл<br>Количество вещества, помещенное в сосуд – 1 балл<br>(без обоснования – 0 баллов)                                                                                                                                             | <b>4 балла</b>  |
| <b>ИТОГО: 20 баллов</b> |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           |                 |