

Решения первого теоретического тура

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1

1. Определим суммарную массу всех молекул и ионов, содержащихся в водном растворе X:

$$m(X) = 0.669 + 0.000000595 + 0.722 + 0.000641 + 0.660 + 0.231 \approx 2.282 \text{ г/л.}$$

Вычислим молярную массу соли X,

$$M(X) = m(X)/(V \cdot c) = 2.282/(0.04 \cdot 1) = 57.043 \text{ г/моль} \approx 57 \text{ г/моль.}$$

Согласно условию, при термическом разложении соли образуется смесь двух газообразных веществ, тогда в ее состав входят только неметаллы, а поскольку соль неорганическая, то катион – аммоний, превращающийся в аммиак при разложении соли. Образование двух продуктов термоллиза указывает на то, что это соль бескислородной кислоты, то есть второй продукт разложения – водородное соединение неметалла, проявляющее кислотные свойства. Пусть X имеет состав $(\text{NH}_4)_n\text{Э}$ и образовано кислотой $\text{H}_n\text{Э}$ тогда

$$M(\text{соль}) = n \cdot M(\text{NH}_4^+) + M(\text{Э}^{n-}),$$

$$\text{откуда } M(\text{Э}^{n-}) = 57 - 18 \cdot n, \text{ получим } n = 1,$$

$$M(\text{Э}^{n-}) = 39 \text{ г/моль}; n = 2, M(\text{Э}^{n-}) = 21 \text{ г/моль.}$$

Анионов, включающих атомы только одного неметалла с такими молярными массами не существует. В 4 вопросе идет речь об эквивалентности связей в составе Э, следовательно их как минимум две, значит в составе аниона не менее трех атомов двух различных элементов, но 21 г/моль «не соберешь» даже из двух неметаллов второго периода, поэтому стоит пристальнее рассмотреть $M(\text{анион}) = 39 \text{ г/моль}$. Если в составе аниона три атома неметаллов, то $39 = 2X + Y$, где X и Y соответствующие молярные массы, следовательно $Y = (39 - 2X)$. Перебором по молярным массам неметалла X определим соответствующую молярную массу неметалла Y.

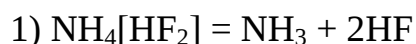
M(X)	1 (H)	11(B)	12(C)	14(N)	16(O)	19(F)
M(Y)	37(-)	17(Si)	15(-)	11(B)	7(Li)	1 (H)

Для сочетаний B-Si, N-B, O-Li, даже не вдаваясь в заряд аниона, вряд ли возможно образование соли с NH_4^+ и категорически невозможно образование только газообразных продуктов разложения.

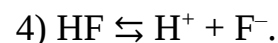
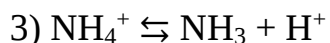
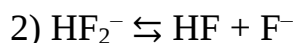
Подходящим вариантом остается анион, состоящий двух атомов F и одного атома H, его заряд (-1) также согласуется с зарядами образующих его частиц: одного H^+ и двух F^- : $\text{Э} = [\text{HF}_2]^-$ – бифторид-анион, $\text{X} = \text{NH}_4[\text{HF}_2]$ бифторид аммония. В водном растворе этой соли будет присутствовать заметная концентрация кислоты HF, откуда можно сделать вывод что концентрация NH_3 в водном растворе $\text{NH}_4[\text{HF}_2]$ будет заметно уступать концентрации HF, следовательно **A** = HF, **B** = NH_3 по соотношению их концентраций (6 порядков разница!). Если концентрация аммиака исчезающе мала, то весь азот присутствует в виде NH_4^+ , масса которого должна близка к $m = c \cdot M \approx 0.04 \cdot 18 = 0.72$ г/л, среди катионов подходит **C** = NH_4^+ . Другим катионом должен быть ион $\text{H}^+ = \text{D}$. В составе F^- нет химических связей, поэтому **E** = F^- , **F** = HF_2^- . Вывод о соответствии анионов также основывается на том, что HF_2^- в заметной степени диссоциирует на HF и F^- в водном растворе, т.е. концентрация бифторида ниже, чем фторида.

A	B	C	D	E	F	X
HF	NH_3	NH_4^+	H^+	F^-	HF_2^-	$\text{NH}_4[\text{HF}_2]$

2. Составим уравнения проведенных реакций.



В водном растворе соли диссоциируют на ионы: $\text{NH}_4[\text{HF}_2] \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HF}_2^-$, образовавшиеся при диссоциации ионы взаимодействуют с водой, образуя сольватированные катионы и анионы



3. Реакция образования бифторид-аниона: $\text{HF} + \text{F}^- \rightleftharpoons \text{HF}_2^-$

Константа равновесия $K = [\text{HF}_2^-]/[\text{HF}][\text{F}^-]$

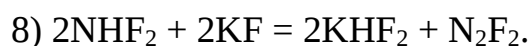
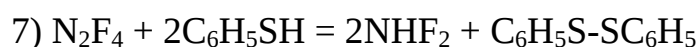
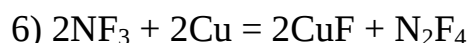
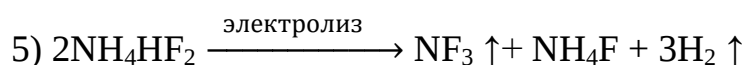
Рассчитаем концентрации частиц в моль/л:

$$[\text{HF}_2^-] = 5.92 \cdot 10^{-3} \text{ M}, [\text{HF}] = 3.34 \cdot 10^{-2} \text{ M}, [\text{F}^-] = 3.47 \cdot 10^{-2} \text{ M}.$$

$$K = 5.92 \cdot 10^{-3} / (3.47 \cdot 10^{-2} \cdot 3.34 \cdot 10^{-2}) = \underline{\underline{5.10}}.$$

4. Связи F–H в ионе HF_2^- имеют одинаковую длину (длиннее связи в HF, короче водородной связи $\text{F}\cdots\text{H}$), поскольку в ходе экспериментального исследования (ЯМР, ИК, РСА) метод фиксирует суперпозицию резонансных структур, в каждой из которых реализуются ковалентная и водородная связи H^+ с соответствующим ионом фтора: $\text{F}-\text{H}-\text{F}$. В рамках МВС адекватно объяснить образование двух одинаковых связей невозможно (двухвалентный водород в МВС не предусмотрен), поэтому для описания можно использовать либо ММО (но он ничего не объясняет), либо представления о многоэлектронных-многоцентровых (гипервалентных) связях. В последнем случае говорят о четырехэлектронных-трехцентровых связях (**3с–4е**).

5. При электролизе бифторида аммония выделяется молекулярный фтор, который превращает ион аммония в $\text{NF}_3 = \text{V}$; аммиак в этой реакции не выделяется, поскольку **X** находится в избытке и будет связывать NH_3 во фторид аммония. Трифторид азота при нагревании с медью дает тетрафторгидразин $\text{W} = \text{N}_2\text{F}_4$ и фторид мети(I), после пропускания NF_3 над нагретой медью реакционную смесь резко охлаждают. Тиофенол восстанавливает N_2F_4 до $\text{Y} = \text{NHF}_2$, о составе последнего можно догадаться, т.к. он содержит те же элементы что и **X**, а NFH_2 не существует. Основание отрывает HF от NHF_2 , приводя к смеси изомеров цис- и транс- $\text{N}_2\text{F}_2 = \text{Z}$ в качестве продукта, содержащего N и F.



Система оценивания:

1	Вещества и ионы X – F по 1 баллу	7 баллов
2	Уравнение реакций 1 – 4	4 балла
3	Расчет константы	2 балла
4	Описание связи	1 балл
5	Уравнения реакций 5 – 8 по 1.5 балла <i>CuF₂ в реакции 6 – 1 балл</i>	6 баллов
		ИТОГО: 20 баллов

Решение задачи 11-2

Рассчитаем среднюю молярную массу газовой смеси, состоящей из веществ **В** и **С** в мольном соотношении 1 : 1, исходя из данных о её плотности с помощью уравнения Менделеева-Клапейрона:

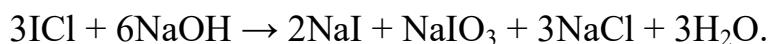
$$pV = nRT = \frac{m}{M}RT,$$

$$pM = \frac{m}{V}RT = \rho RT,$$

$$M_{\text{ср}} = \frac{\rho RT}{p} = \frac{2.433 \frac{\text{г}}{\text{л}} \cdot 8.314 \frac{\text{Дж}}{\text{К} \cdot \text{моль}} \cdot (360 + 273) \text{ К}}{101.325 \text{ кПа}} = 126.369 \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Мольная доля каждого из газов в данной смеси составляет 0.5, поэтому суммарная молярная масса газов **В** и **С** будет вдвое больше, чем её средняя молярная масса, то есть 252.738 г/моль.

Газообразных при 60 °С веществ, способных образовывать две соли в результате диспропорционирования в щёлочи, не так много. Среди галогенов под данное описание отлично подходят хлор Cl₂ и бром Br₂. Для сублимации иода при атмосферном давлении требуется более высокая температура – 185 °С. Подобно галогенам, в щелочах могут диспропорционировать и псевдогалогены, например, дициан (CN)₂ или межгалогенные соединения. Однако в случае межгалогенных соединений образование двух солей в растворе возможно лишь в отсутствии диспропорционирования, в то время как при изменении степени окисления более тяжёлого галогена всегда образуются три соли, например:



Образующийся при разложении соединения **А** газообразный продукт **С** может являться хлором Cl₂, бромом Br₂ или дицианом (CN)₂. Для каждого из случаев рассчитаем молярную массу более тяжёлого газа **В**:

$$M(\mathbf{B}) = 252.738 \frac{\text{г}}{\text{моль}} - M(\mathbf{C}).$$

Формула газа С	$M(\mathbf{C})$, г/моль	$M(\mathbf{B})$, г/моль	Формула газа В
Cl_2	70.906	181.832	?
Br_2	159.808	92.930	?
$(\text{CN})_2$	52.036	200.702	Hg

Учитывая, что на следующем этапе продукт конденсации газа **В** растворяют в концентрированной серной кислоте с образованием вещества **Д**, это вполне может быть ртуть Hg, которая действительно является жидкостью при температуре чуть выше комнатной. Тогда **А** — $\text{Hg}(\text{CN})_2$, **В** — Hg, **С** — $(\text{CN})_2$, а **Д** — HgSO_4 . Цианид ртути(II) в твёрдом виде построен из линейных молекул $\text{N}\equiv\text{C}-\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N}$ и практически не диссоциирует в водных растворах, поскольку является ковалентным соединением.

Установить формулы веществ **А–С** можно и иначе, отталкиваясь от железосодержащей соли **Е**, имеющей тривиальное название и встречающейся в большинстве химических лабораторий. Среди популярных соединений железа можно выделить соль Мора $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, жёлтую $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ и красную $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ кровавые соли. Проверим каждый из вариантов с помощью расчёта:

Формула соли Е	$M(\mathbf{E})$, г/моль	$\omega(\text{Fe})$, %
$(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	392.130	14.24
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	368.345	15.16
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	329.247	16.96

Представленной в условии массовой доли железа соответствует жёлтая кровавая соль **Е** — $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Логично предположить, что в состав вещества **А** входит одна или несколько циано-групп, тогда его состав может быть представлен в виде $\text{X}(\text{CN})_n$, где X — оставшийся фрагмент. Вероятно, одним из газообразных продуктов разложения такого вещества, вступающим в окислительно-восстановительную реакцию со щёлочью, является дициан **С** — $(\text{CN})_2$. В силу того, что в ходе реакции термического разложения **А** образуется эквимольная газовая

смесь, то его состав, вероятно, описывается формулой $X(CN)_2$, где молярная масса X составляет 200.702 г/моль, что соответствует ртути **B** – Hg.

Белое вещество **H**, образующееся при сгорании ртути в атмосфере хлора, представляет собой хлорид ртути(II) **H** – $HgCl_2$. В состав координационного полимера **F** входят атомы шести элементов: азота, водорода и углерода из TMEDA, ртути и хлора из хлорида ртути(II) и неизвестного металла из хлорида **G**. С помощью массовых долей ртути и хлора рассчитаем соотношение Hg : N в веществе **F**:

$$Hg : N = \frac{\omega(Hg)}{M(Hg)} : \frac{\omega(N)}{M(N)} = \frac{58.57}{200.59} : \frac{8.18}{14.007} = 0.292 : 0.584 = 1 : 2.$$

Рассчитаем молярную массу более лёгкого металла **M**, предполагая, что соотношение атомов ртути и **M** в формульной единице **F** равно $n : 1$. Данное суждение весьма логично, поскольку массовая доля металла **M** достаточно маленькая и ниже, даже чем у азота.

$$M(M) = M(F) \cdot \omega(M) = \frac{n \cdot M(Hg)}{\omega(Hg)} \cdot \omega(M) = \frac{200.59}{0.5857} \cdot 0.0619 \cdot n = 21.20 \cdot n.$$

Путём перебора можно обнаружить, что варианту $n = 3$ соответствует $M(M) = 63.6$ г/моль — молярная масса меди Cu. Таким образом, в состав формульной единицы **F** входят 3 атома ртути, 1 атом меди и 6 атомов азота, а её молярная масса равна 1027,4 г/моль. С помощью массовой доли углерода определим, что на 6 атомов азота в молекуле приходится 10 атомов углерода. Поскольку в состав одного TMEDA входят 2 атома азота и 6 атомов углерода, а в состав цианид-иона – по 1 атому C и N, то в состав **F** входят 1 TMEDA и $4CN^-$. По остатку молярной массы или исходя из степеней окисления элементов можно понять, что атомов хлора в формульной единице **F** четыре. Таким образом, состав **F** может быть описан черновой формулой $Hg_3Cu(TMEDA)(CN)_4Cl_4$.

Предположение, что более лёгкий атом металла является медью можно также проверить с помощью расчёта по массовой доле хлора в зелёном хлориде **G**, характерном для двухвалентной меди. Его состав в общем случае можно представить в виде $CuCl_2 \cdot xH_2O$:

$$\omega(Cl) = \frac{2 \cdot 35.453}{63.546 + 2 \cdot 35.453 + 18.015 \cdot x} = 0.4159,$$

$$x = 2.00.$$

Таким образом, состав зелёного хлорида **G** — $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Согласно условию задачи, в состав катионного каркаса входят ионы меди, связанные с бидентатным лигандом TMEDA в соотношении 1:1. Поскольку медь обладает октаэдрическим окружением, то её оставшиеся четыре соседа представляют собой мостиковые $\text{Hg}(\text{CN})_2$ -группы. Они связывают между собой 2 атома меди, поэтому на 1 атом меди приходится 2 фрагмента $\text{Hg}(\text{CN})_2$, что и соответствует брутто-формуле **F**. Таким образом, катионный каркас в структуре **F** может быть описан формулой $[(\text{TMEDA})\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CN})_2]_2]^{2+}$. В его полостях расположены тетраэдрические анионы $[\text{HgCl}_4]^{2-}$.

То есть **F** – $[(\text{TMEDA})\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CN})_2]_2][\text{HgCl}_4]$.

A	B	C	D	E
$\text{Hg}(\text{CN})_2$	Hg	$(\text{CN})_2$	HgSO_4	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
F			G	H
$[(\text{TMEDA})\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CN})_2]_2][\text{HgCl}_4]$			$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	HgCl_2

Уравнения *реакций* 1 – 6:

- 1) $\text{Hg}(\text{CN})_2 \rightarrow \text{Hg}\uparrow + (\text{CN})_2\uparrow (t^\circ)$
- 2) $(\text{CN})_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{NaCN} + \text{NaOCN} + \text{H}_2\text{O}$
- 3) $\text{Hg} + 2\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц.})} \rightarrow \text{HgSO}_4 + \text{SO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- 4) $3\text{HgSO}_4 + 2\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow 3\text{Hg}(\text{CN})_2 + 2\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{FeSO}_4$
- 5) $2\text{Hg}(\text{CN})_2 + \text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HgCl}_2 + \text{TMEDA} \rightarrow$
 $\rightarrow [(\text{TMEDA})\text{Cu}[\text{Hg}(\text{CN})_2]_2][\text{HgCl}_4]\downarrow + 2\text{H}_2\text{O}$
- 6) $\text{Hg} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{HgCl}_2$

Тривиальное название вещества **E** — жёлтая кровавая соль.

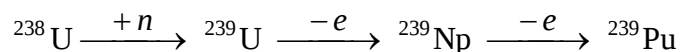
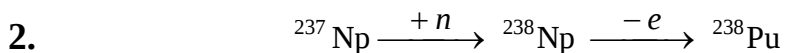
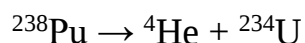
Явление оптической анизотропии заключается в различии оптических свойств, например, показателя преломления или скорости распространения электромагнитной волны, вдоль разных направлений в среде. Например, она характерна для самого обычного кальцита CaCO_3 , характеризующегося диапазоном показателей преломления. Наиболее ярким следствием оптической анизотропии кристалла является явление двулучепреломления, которое проявляется в «удваивании» изображения позади него.



Система оценивания:

1	Установление формул веществ A–H – по 1 баллу; <i>Если ответ не подтверждён расчётом – 0 баллов.</i>	8 баллов
2	Установление состава катиона и аниона в веществе F – по 2 балла.	4 балла
3	Уравнение <i>реакций 1–6</i> с верными коэффициентами – 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>	6 баллов
4	Тривиальное название соли E – 1 балл.	1 балл
5	Описание явления оптической анизотропии – 1 балл.	1 балл
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 11-3



3. $K = p(\text{F}_2)/p(\text{PuF}_6)$

4. Заметим, что отношение $v(\text{PuF}_6)/v(\text{F}_2)$ обратно константе равновесия реакции.

Из выражения $\Delta G^\circ = -RT \ln K = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ следует, что $\ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$.

Рассчитаем значения $\ln K = -\ln (v(\text{PuF}_6)/v(\text{F}_2))$ и $1/T = 1/(t + 273.15)$:

№ опыта	$1/T$	$\ln K$
1	0.00150	5.19
2	0.00164	5.70
3	0.00191	6.50
4	0.00236	7.70

С помощью линейной регрессии методом наименьших квадратов получаем корреляционное уравнение $\ln K = \frac{2861}{T} + 0.971$, откуда $\Delta H^\circ = -23.8$ кДж/моль и $\Delta S^\circ = 8.1$ Дж/(моль·К). (Засчитывается верный расчёт с использованием только двух точек).

5. При 62.3 °C (335.5 K) $K = \exp(-\Delta G^\circ/RT) = \exp((23800 + 335.5 \cdot 8.1)/8.314/335.5) = 13400$. В соответствии с уравнением реакции доля непрореагировавшего:

$$1 - \alpha = \frac{100\%}{1 + K} = 0.007\%.$$

6. Скорость разложения в газовой фазе имеет первый порядок и равна $k_1 p$, а на стенках сосуда – нулевой и равна k_0 . Поэтому $v = k_1 p + k_0$. Это же выражение можно получить, взяв производную по t : $-\frac{dp}{dt} = k_1 p_0 e^{-k_1 t} + k_0 e^{-k_1 t} = k_1 p + k_0$.

7. Заметим, что при одинаковом времени реакции, но разном начальном давлении разность конечных давлений $\Delta p = \Delta p_0 e^{-k_1 t}$, где Δp_0 – разность начальных давлений.

Тогда $k_1 = \ln(\Delta p_0/\Delta p)/t$, а $k_0 = k_1(p - p_0 e^{-k_1 t})/(e^{-k_1 t} - 1)$. Отсюда по данным таблицы значения констант скорости k_0 и k_1 составляют:

при температуре 140.1 °C: $k_0 = 0.59$ Торр·мин⁻¹, $k_1 = 7.1 \cdot 10^{-4}$ мин⁻¹;

при температуре 173.1 °C: $k_0 = 2.2$ Торр·мин⁻¹, $k_1 = 4.0 \cdot 10^{-3}$ мин⁻¹.

В логарифмической форме уравнение Аррениуса можно представить в виде линейной зависимости $\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \cdot \frac{1}{T}$. Отсюда можно найти значения энергии активации и $\ln A$ для двух реакций.

Для реакции на стенках сосуда:

$$E_A = R \ln(k_{T_1}/k_{T_2}) / (1/T_2 - 1/T_1) = 60.5 \text{ кДж/моль}, \ln A = 17.1;$$

для реакции в газовой фазе $E_A = 80.2 \text{ кДж/моль}, \ln A = 16.1$.

Используя эти значения, находим, что при 343.2 К

$$k_0 = 0.016 \text{ Торр} \cdot \text{мин}^{-1}, k_1 = 6.1 \cdot 10^{-6} \text{ мин}^{-1}.$$

8. Доля разложившегося PuF_6 равна $\alpha = 1 - \frac{p}{p_0} = 1 - e^{-k_1 t} - \frac{k_0}{k_1 p_0} e^{-k_1 t} + \frac{k_0}{k_1 p_0}$.

Подставив значения констант из п. 7, $t = 600$ мин и $p_0 = 684$ Торр, получаем $\alpha = 0.018$, или 1.8 %. Таким образом, несмотря на термодинамическую неустойчивость PuF_6 , вблизи температуры кипения он разлагается довольно медленно, что даёт возможность разделять его на изотопы путем центрифугирования, хотя в настоящее время это не осуществляется на практике.

9. $p = 0.75 p_0 = 513$ Торр.

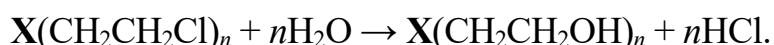
$$t = \frac{1}{k_1} \cdot \ln \frac{k_1 p_0 + k_0}{k_1 p + k_0} = 8704 \text{ мин} = 145 \text{ час} \approx 6 \text{ сут.}$$

Система оценивания:

1	Уравнения реакций – по 0.5 балла	1 балл
2	Верные изотопы в уравнениях – по 0.5 балла	2.5 балла
3	Верное выражение – 1 балл	1 балл
4	Верное выражение для зависимости $\ln K$ от $1/T$ или расчёта термодинамических функций по значениям K при двух температурах – 0.5 балла Верный расчёт ΔH° и ΔS° – по 1 баллу	2.5 балла
5	Верный расчёт доли – 2 балла	2 балла
6	Верное уравнение – 2 балла	2 балла
7	Верные выражения для расчета констант скорости – по 1 б. Верный расчёт 4 констант скорости – по 0.25 балла. Верный расчёт констант скорости при 70 °С – по 1 баллу. <i>за неверные размерности (или отсутствие размерности) констант скорости штраф 0.5 балла</i>	5 баллов
8	Верное выражение для доли разложившегося PuF_6 – 1 балл Верный расчёт доли разложившегося PuF_6 – 1 балл	2 балла
9	Верное выражение для времени разложения – 1 балл Верный расчёт времени разложения – 1 балл	2 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 11-4

1–2. Y_3 гидролизуется до двух молекул ацетальдегида (C_2H_4O). Если предположить, что гидролиз протекает по реакции: $Y_3 + H_2O \rightarrow 2C_2H_4O$, то брутто-формула $Y_3 - C_4H_6O$. С учётом продукта гидролиза, под Y_3 подходит дивиниловый эфир. При этом X_6 образовался при дегидрогалогенировании, а значит он также содержит винильные фрагменты. Тогда X_2 должен содержать хлорэтильные. Такая логика приводит к $Y_1 -$ этилену. Взаимодействие хлорида $X_1 (XCl_n)$ с этиленом можно описать реакцией: $XCl_n + nC_2H_4 \rightarrow X(CH_2CH_2Cl)_n (X_2)$. От нейтрализации токсичного действия X_2 путём гидролиза, видимо, ожидали замену Cl на OH:

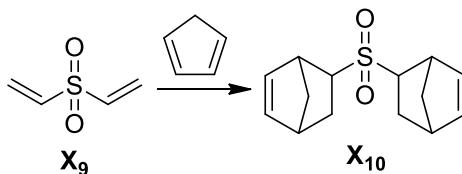


Это подтверждается тем, что при реакции предполагаемого продукта X_3 с PCl_3 вновь получается X_2 . X_3 также образуется из двух газообразных веществ X_4 и Y_2 . При этом Y_2 , согласно условию, можно получить в одну стадию из этилена. С учётом этого факта и структуры $X(CH_2CH_2OH)_n$, получаем, что $X_4 -$ водородное соединение $X (XH_n)$, а $Y_2 -$ этиленоксид.

Теперь рассмотрим галогенид A , обозначив его как $EHal_m$. Если $Hal - F, Cl$ или I , то при целочисленных m реалистичных вариантов E под данную в условии массовую долю галогена нет; если это Br , то только при $m = 2$ по атомной массе подходит селен ($SeBr_2$). Соседями селена в Периодической системе химических элементов Д. И. Менделеева в её длиннопериодном варианте являются As, Br, Te, S . Первые два не подходят по валентности для приведённой в условии стехиометрии реакции с Ag_2O . Для теллура не понятно, чем является X_5 (к тому же странно при отравлении использовать соединения мышьяка и теллура). С серой подходит хлорирующий агент $X_5 - SOCl_2$. Тогда $X -$ сера, $X_1 - SCl_2$, $X_2 - S(CH_2CH_2Cl)_2$ (иприт, печально известный как боевое отравляющее вещество), $X_3 - S(CH_2CH_2OH)_2$, $X_4 - H_2S$, $X_6 - S(CH=CH_2)_2$. В таком случае логична и реакция X_6 с Ag_2O , в которой другим продуктом (кроме дивинилового эфира Y_3) будет Ag_2S .

Присоединение атомов кислорода в ходе окисления должно происходить к атому серы. Следовательно, $X_7 -$ сульфоксид $OS(CH_2CH_2Cl)_2$, $X_8 -$ сульфон $O_2S(CH_2CH_2Cl)_2$, а $X_9 -$ дивинилсульфон $O_2S(CH=CH_2)_2$ (исходя из симметрии

и возможности реакции Михаэля). Последний является диенофилом и вступает в реакцию Дильса-Альдера с цикlopентадиеном. Исходя из симметрии **X₁₀** можно сделать вывод, что идёт реакция с двумя молекулами диена.



В реакции $S(CH=CH_2)_2$ с $SeBr_2$ получается симметричный продукт **X₁₁**, содержащий гетероциклический фрагмент. При этом в реакции $O_2S(CH=CH_2)_2$ тоже образуется симметричный гетероциклический продукт (**X₁₃**), но иного строения. Можно предположить последовательное электрофильное присоединение $SeBr_2$ к $C=C$ -связям в мольном соотношении 1 : 2. С учётом того, что оба продукта симметричные, приходим к выводу, что в одном случае образуется шестичленный цикл, а в другом – четырёхчленный. Различие в региоселективности присоединения связано с типом двойной связи. Сульфид **X₆** является аналогом енолов и нуклеофильным по крайнему атому углерода, а сульфон **X₉** – аналогом α,β -ненасыщенных карбонильных соединений. Можно проиллюстрировать это следующими или аналогичными резонансными структурами:

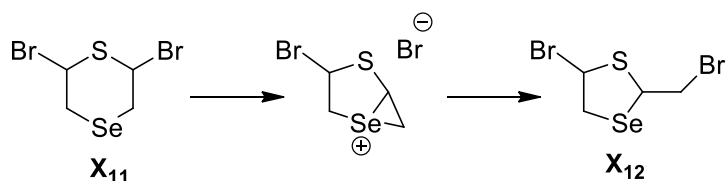


Таким образом, в случае сульфида **X₆** электрофильный атом селена связывается с концевыми атомами углерода, в результате чего образуется шестичленный цикл. В случае сульфона **X₉** селен связывается с α -атомами углерода, что приводит к четырёхчленному циклу.



Молекула **X₁₁** содержит 2 типа атомов С, а продукт его изомеризации несимметричен, поскольку все 4 атома С разные (по условию). Изомеризация протекает через внутримолекулярное нуклеофильное замещение селеном одного

из атомов брома с последующим нуклеофильным раскрытием селенониевого иона бромид-ионом.



Этилен Y_1 в одну стадию можно получить из этана или ацетилен. Последовательное взаимодействие хлорида элемента с несколькими молекулами этана не выглядит логично. Поэтому Y_4 – ацетилен C_2H_2 . Если Z – As (сосед селена), то Z_2 – Z_4 – продукты присоединения $AsCl_3$ к 1, 2 и 3 молекулам C_2H_2 , соответственно. Проверим Z_4 ($As(CH=CHCl)_3$) по массовой доле:

$$\omega(C) = \frac{12.011 \cdot 6}{74.922 + (12.011 \cdot 2 + 1.008 \cdot 2 + 35.453) \cdot 3} = 0.2778$$

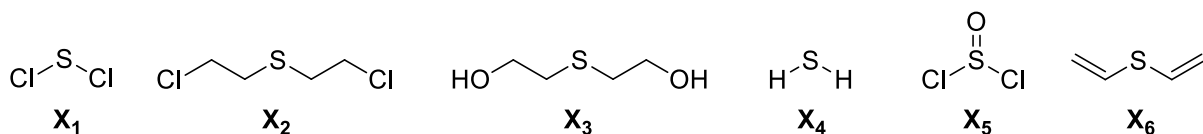
Массовая доля совпадает. Тогда Z – As, Z_1 – $AsCl_3$, Z_2 – $Cl_2As(CH=CHCl)$ (люизит, также боевое отравляющее вещество), Z_3 – $ClAs(CH=CHCl)_2$, Z_4 – $As(CH=CHCl)_3$.

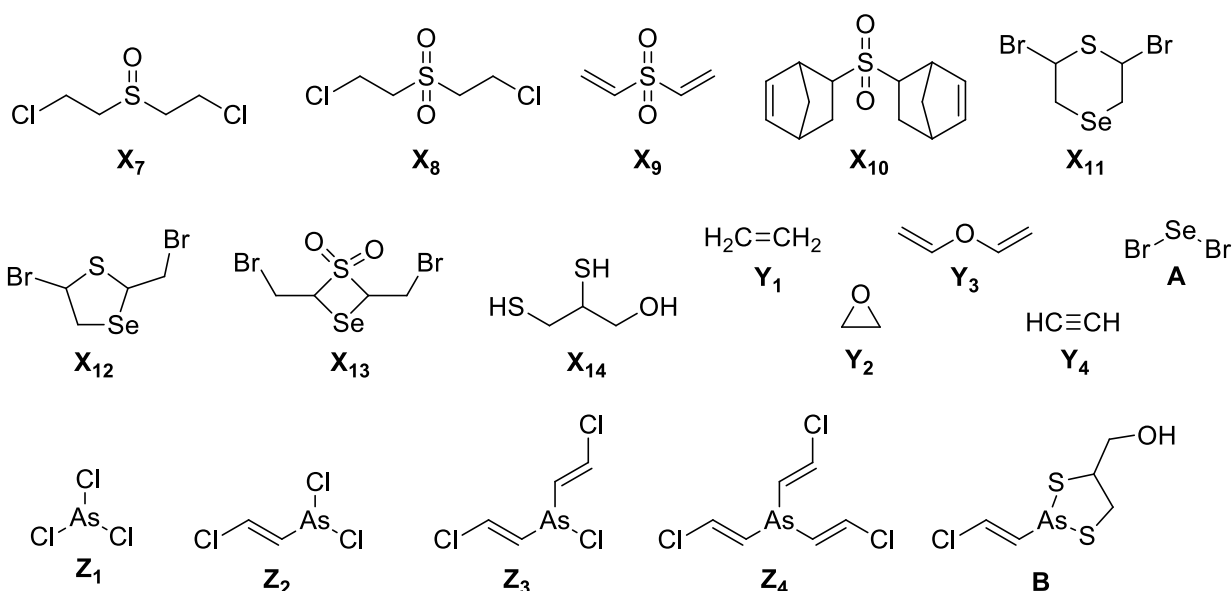
X_{14} содержит серу и является производным глицерина, то есть содержит минимум 3 атома углерода. В случае 3 атомов углерода:

$$M(X_{14}) = \frac{12.011 \cdot 3}{0.2901} = 124.209 \text{ г/моль}$$

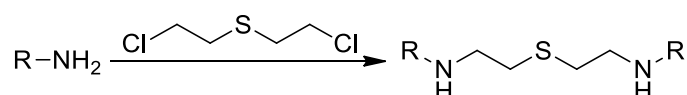
Если вычесть массу трёх атомов углерода, то получим 88.176 г/моль, что соответствует сумме масс $2S + 1O + 8H$. X_{14} – $C_3H_8OS_2$ (димеркапрол, также известный как «Британский антилюизит» (БАЛ)), а B – продукт его реакции с люизитом. Поскольку, согласно условию, X_{14} обладает хелатирующим действием и образуется вещество, молекулы которого, как и X_{14} , несимметричны, то тиольные группы в X_{14} расположены в положениях 1 и 2. Соединение B представляет собой продукт замещения атомов хлора в Z_2 тиольными группами (сера характеризуется сродством к мышьяку).

Итого структурные формулы зашифрованных соединений:



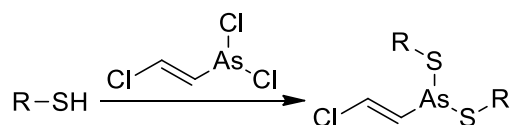


3. В ДНК и РНК содержатся $R-NH_2$ группы, которые алкилируются хлорэтильными фрагментами:



В результате эти участки становятся неактивными в биохимических процессах в организме.

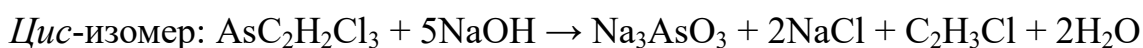
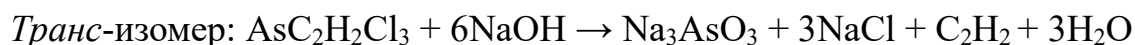
В ферментах содержатся $R-SH$ группы, которые связываются с мышьяком:



Как следствие, ферменты деактивируются.

4. Ферменты реагируют со связью $As-Cl$, поэтому с уменьшением их количества уменьшается и токсичность. Тогда последовательность возрастания токсичности: $Z_4 < Z_3 < Z_2$.

5. С учётом информации по плотностям выделяющихся газов, из *транс*-изомера образуется ацетилен, а из *цис*-изомера – винилхлорид.



Литература:

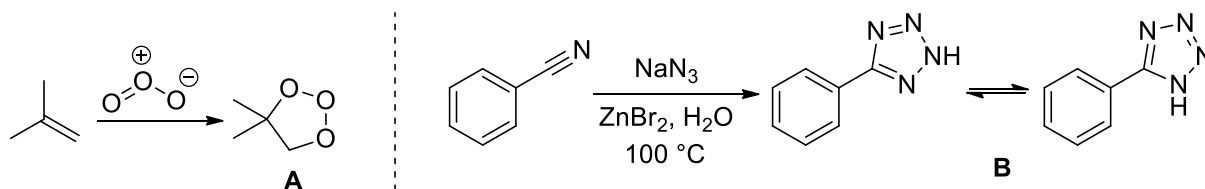
- 1) E. Oheix, E. Gravel, E. Doris, *Chem. – Eur. J.*, **2021**, 27, 54–68.
- 2) S. V. Amosova, N. A. Makhaeva, *Catalysts*, **2023**, 13, 1221.

Система оценивания:

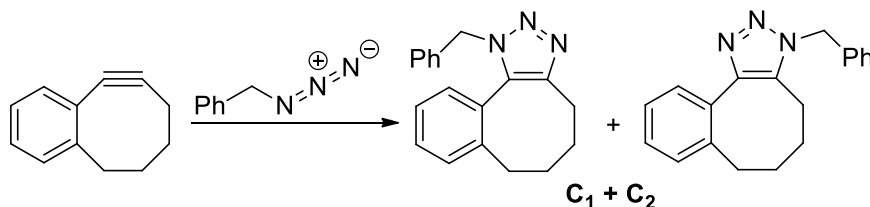
1.	Структуры соединений X_1 – X_{14} , Y_1 – Y_4 , Z_1 – Z_2 , A и B – по 0.75 балла Структуры соединений Z_3 – Z_4 – по 0.25 балла <i>Для X_1, X_4, X_5, Y_1, Y_4, Z_1, A допустимо привести молекулярные формулы вместо структурных.</i>	17 баллов
2.	Структура интермедиата – 0.5 балла Объяснение различия в селективности – 0.5 балла	1 балл
3.	Указания на фрагменты $R-NH_2$ и $R-SH$ – по 0.25 балла	0.5 балла
4.	Верный порядок возрастания токсичности – 0.25 балла Верное объяснение – 0.25 балла	0.5 балла
5.	Уравнения реакций – по 0.5 балла	1 балл
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 11-5

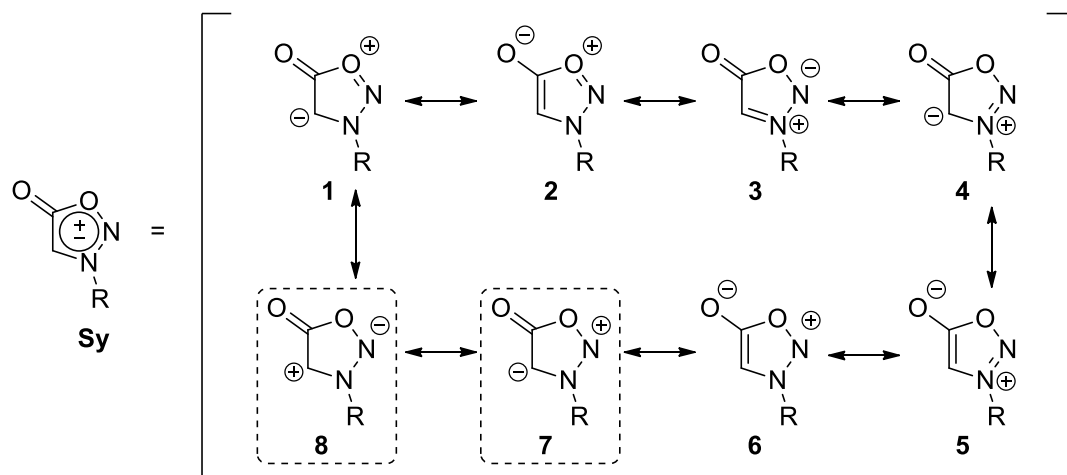
1. Первая реакция представляет собой начальную стадию озонлиза, которая представляет собой 1,3-диполярное циклоприсоединение с образованием мольозонида **A**. Вторая реакция приводит к образованию ароматического гетероцикла – тетразола **B**. Поскольку в обоих случаях диполи симметричные, то получается только по одному продукту.



Последняя реакция – азид-алкиновое сочетание, одна из самых распространённых клик-реакций. Поскольку за счёт наличия бензильного заместителя оба конца азиды (1,3-диполя) неэквивалентны, возможно образование двух региоизомеров **C₁** и **C₂**.

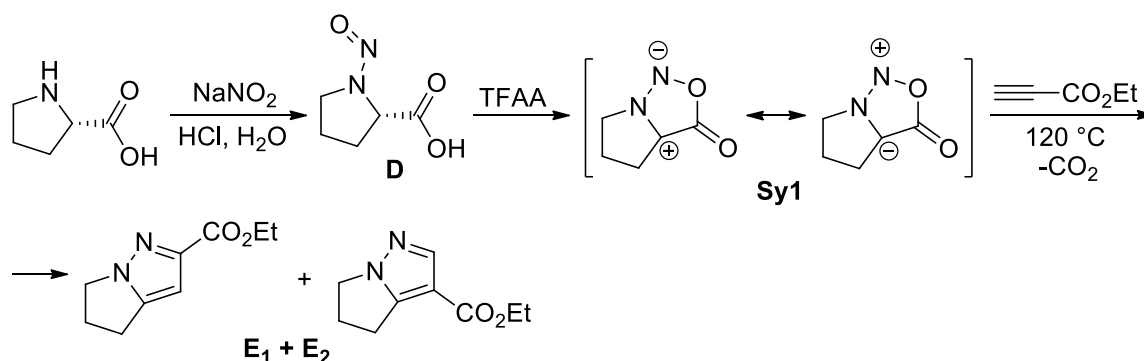


2. Для сиднона **Sy** возможны следующие резонансные структуры:

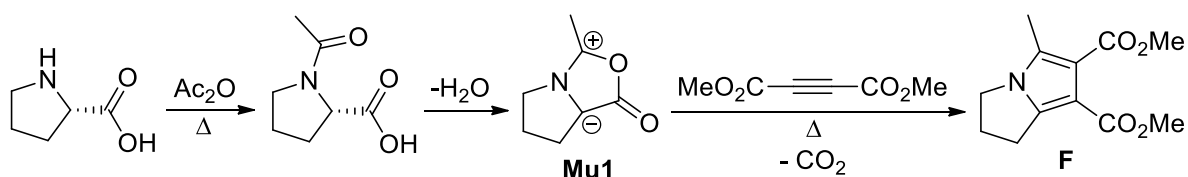


Из них только **7** и **8** могут выступать в качестве 1,3-диполей в реакциях 1,3-диполярного циклоприсоединения; остальные либо не являются 1,3-диполями, либо валентности атомов не позволяют образовывать новые связи.

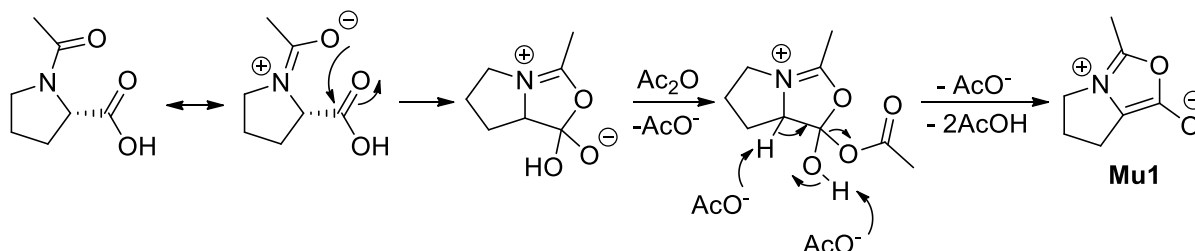
3. Система NaNO_2/HCl представляет собой стандартный способ генерирования NO^+ . Вторичные амины при нитрозировании дают *N*-нитрозоамины, значит, **D** – нитрозированный по азоту пролин. Несложно подсчитать, что для превращения **D** в замещённый сиднон необходимо формальное отщепление молекулы воды. Это подтверждается тем, что трифторуксусный ангидрид (TFAA) – дегидратирующий агент. На последней стадии **Sy1** вступает в реакцию 1,3-диполярного циклоприсоединения с этилпропиолатом, при этом новые связи с диполярофилом образуют те атомы сиднона, которые были заряжены в резонансных структурах **7** и **8** в п. 2. Реакция 1,3-диполярного циклоприсоединения сопровождается экструзией CO_2 (по механизму ретро-реакции Дильса-Альдера) с образованием пиразольной ароматической системы. Поскольку 1,3-диполярное циклоприсоединение к алкину может происходить с разных концов, то получается смесь региоизомеров **E₁** и **E₂**.



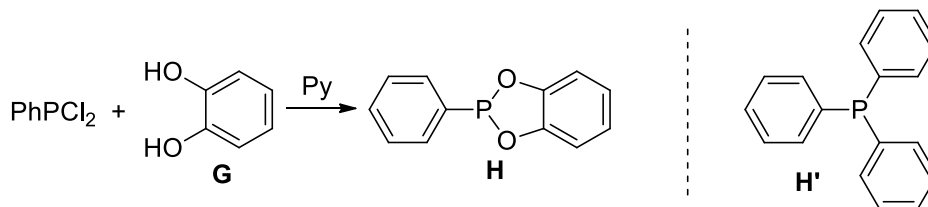
Логично предположить, что при действии на *L*-пролин уксусного ангидрида идёт ацилирование по атому азота. Полученная структура похожа на *N*-нитрозопролин, поэтому исходя из мезоинного строения мюнхнонов и их структурной схожести с сиднонами, можно предположить структуру **Mu1**. Взаимодействие **Mu1** с диметилowym эфиром ацетилендикарбоновой кислоты происходит аналогично реакции **Sy1** с этилпропиолатом и даёт замещённый пиррол **F**.



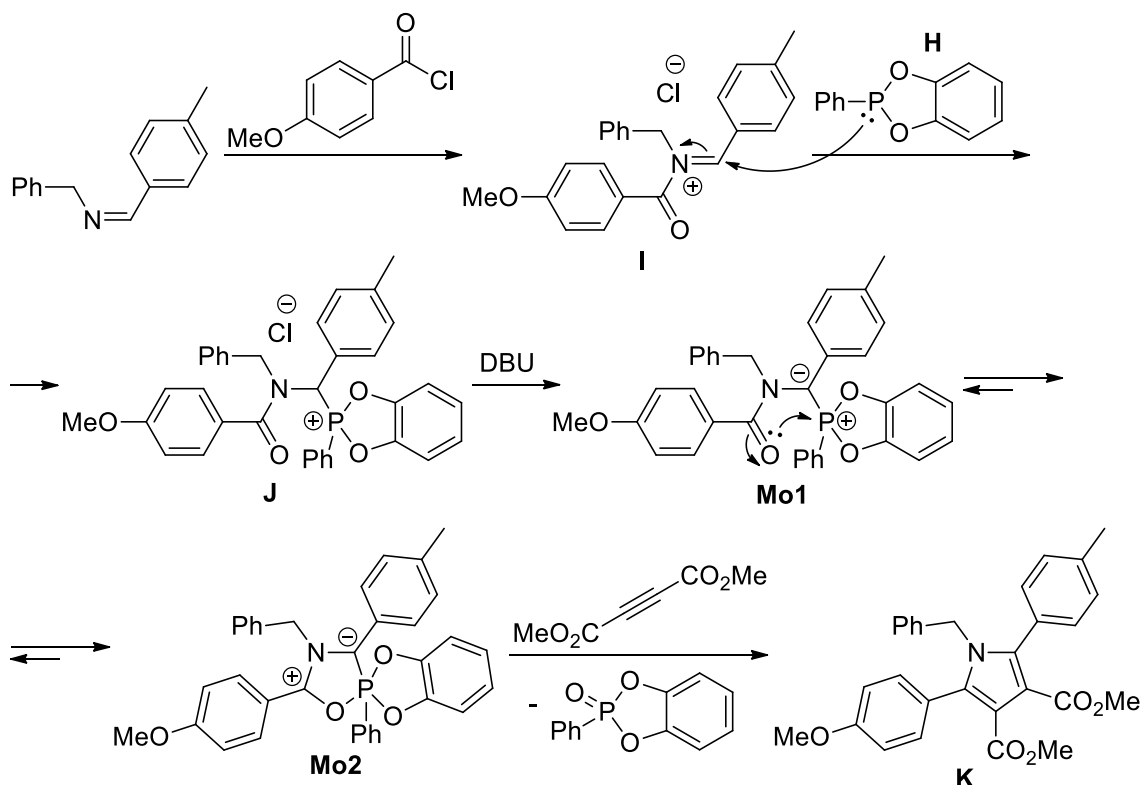
Примерный механизм дегидратации *N*-ацетилпролина приведён ниже:



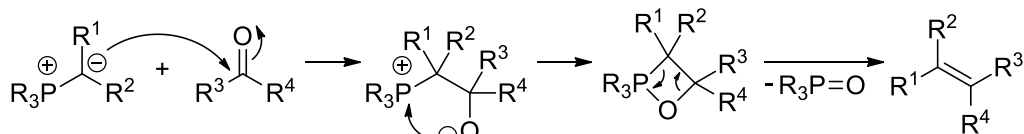
4. Исходя из способа получения **H** логично предположить, что в его структуре сохраняется фенильная группа, связанная с фосфором, а атомы хлора замещаются. С учётом того, что из масс-спектрометрических данных $M(H) = 216$ г/моль, на остальную часть молекулы (кроме фрагмента PhP) приходится 108 г/моль. Из данных ЯМР следует, что эта остальная часть молекулы содержит 2 группы неэквивалентных ароматических протонов (2H и 2H) и 3 типа ароматических атомов углерода. Вычитая массу 6 атомов углерода ароматического кольца и 4 атомов водорода, получаем 32 г/моль, что соответствует 2 атомам кислорода. С учётом следующей из данных ЯМР симметрии, приходим к тому, что в **H** с атомом фосфора связан пирокатехиновый фрагмент, тогда **G** – пирокатехин (1,2-дигидроксибензол). Исходя из данных ЯМР и того, что **H'** – широко распространённый в органическом синтезе фосфорсодержащий реагент, несложно догадаться, что это трифенилфосфин.



Так как азот в исходном имине является единственным нуклеофильным центром, а хлорангидриды, как правило, выступают как электрофилы, можно сделать вывод, что происходит ацилирование по атому азота. При этом повышается электрофильность иминиевого атома углерода. На следующей стадии атом фосфора **H** нуклеофильно присоединяется по C=N-связи **I**. Далее под действием DBU происходит отщепление протона с образованием илида фосфора – ациклической формы **Mo1**, которая затем циклизуется в мезоионную структуру **Mo2**. Последняя стадия в синтезе – присоединение алкина к 1,3-диполю с отщеплением фосфоната. Идея учёных при создании монреалонов как раз и заключалась в том, чтобы модифицировать структуру мюнхнонов, заменив отщепляющийся после 1,3-диполярного циклоприсоединения CO₂ на другую молекулу, содержащую прочную связь с атомом кислорода. Вначале в этом качестве было предложено использовать фосфиноксиды O=PR₃, для чего проводилось нуклеофильное присоединение фосфина **H'** к иминиевой соли. Однако выяснилось, что в этом случае циклическая форма монреалона не образуется, после чего было предложено заменить **H'** на фосфонит **H**, чтобы снизить электронную плотность на атоме фосфора, тем самым облегчив его нуклеофильную атаку атомом кислорода в ходе циклизации.



5. На стадии **J** → **Mo1** образуется илид фосфора, который используется в реакции Виттига – популярном методе создания C=C связей:



6. По корням названий можно понять, что соединения названы по городам, в которых их впервые получили: сидноны – Сидней, мюнхноны – Мюнхен, монреалоны – Монреаль.

Литература:

- 1) Z. P. Demko Z. P., K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.*, **2001**, 66, 7945–7950.
- 2) E. M. Sletten, H. Nakamura, J. C. Jewett, C. R. Bertozzi, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, 132, 11799–11805.
- 3) A. A. Nikitenko, M. W. Winkley, J. Zeldis, K. Kremer, A. Y. Chan, H. Strong, M. Jennings, I. Jirkovsky, D. Blum, G. Khafizova, G. T. Grosu, A. M. Venkatesan, *Org. Process Res. Dev.*, **2006**, 10, 712–716.
- 4) H. U. Reissig, R. Zimmer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2014**, 53, 9708–9710.
- 5) R. Huisgen, H. Gotthardt, H. O. Bayer, F. C. Schaefer, *Chem. Ber.*, **1970**, 103, 2611–2624.
- 6) D. J. S. Cyr, B. A. Arndtsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **2007**, 129, 12366–12367.
- 7) D. J. S. Cyr, M. S. T. Morin, F. Bélanger-Gariépy, B. A. Arndtsen, E. H. Krenske, K. N. Houk, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 4261–4273.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы A, B, C₁ и C₂ – по 0.75 балла	3 балла
2.	Восемь резонансных структур – по 0.25 балла <i>За каждую неверную резонансную структуру – штраф 0.25 балла.</i> Выбор двух резонансных структур, иллюстрирующих возможность Sy вступать в реакции 1,3-диполярного циклоприсоединения – по 0.25 балла <i>За выбор каждой лишней резонансной структуры – штраф 0.25 балла.</i> <i>Если в результате наложения штрафов получаются отрицательные баллы, то выставляется 0 баллов (подсчёт идёт независимо для каждой части вопроса).</i>	2.5 балла
3.	Структурные формулы D, F, Sy1 и Mu1 – по 1 баллу <i>Для Sy1 и Mu1 засчитывается любая верная резонансная структура.</i> Структурные формулы E₁ и E₂ – по 0.75 балла	5.5 баллов
4.	Структурные формулы H, I, J, K, Mo1 и Mo2 – по 1 баллу <i>Для Mo2 засчитывается любая верная резонансная структура.</i> Структурные формулы G и H' – по 0.75 балла	7.5 баллов
5.	Указание на реакцию Виттига (название, словесное описание или схема) – 0.5 балла	0.5 балла
6.	Названия трёх городов – по 0.25 балла <i>В случае ответа «города», без перечисления конкретных мест – 0.25 балла</i> Причина выбора таких названий (указание на место получения) – 0.25 балла	1 балл
	ИТОГО:	20 баллов