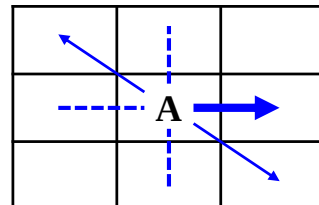


Решения второго теоретического тура

Неорганическая химия

Решение задачи Н-1

1. Разложение оксалатов часто сопровождается восстановлением металла, входящего в его состав, а среди газообразных продуктов присутствуют CO и CO₂. Соотношение между которыми 1 : 1, если степень окисления металла не изменилась в процессе разложения,

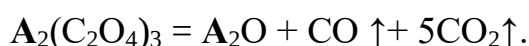


Геохимическая звезда

а в случае полного восстановления металла, CO в продуктах отсутствует. Определим молярную массу газообразной смеси $M = D_{\text{отн}} \cdot 29 = 41.325$ г/моль. Пусть 1 моль смеси содержит x моль CO и $(1 - x)$ моль CO₂. Выразим молярную массу смеси и рассчитаем φ :

$$28x + 44(1 - x) = 41.325, \text{ откуда } x = 0.167,$$

откуда $\text{CO} : \text{CO}_2 = x : (1 - x) = 0.167 : 0.833 \approx 1 : 5$. Составим уравнение разложения: $M_2(\text{C}_2\text{O}_4)_x = M_2\text{O}_y + y \text{CO} + (2x - y) \text{CO}_2$, откуда $(2x - y) / y = 5$ или $x = 3y$, что с учетом невозможности получения оксалатов шестивалентных металлов дает основание сделать вывод, что степень окисления металла уменьшилась от +3 в оксалате до +1 в оксиде:



Пусть M – молярная масса металла, тогда потеря $50.24\% / 100\% = 0.5024 = m(\text{газов}) / m(\text{исх.соли})$.

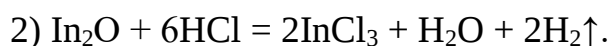
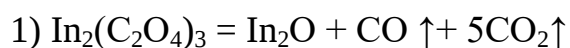
Рассмотрим разложение 1 моль соли

$$m(\text{исх.соли}) = 2M + 264 \text{ г}; \quad m(\text{газов}) = 1 \cdot 28 + 5 \cdot 44 = 248 \text{ г}.$$

$$0.5024 = 248 / (2M + 264),$$

$$\text{откуда } M = 114.82 \text{ г/моль}.$$

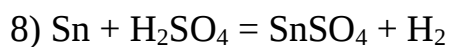
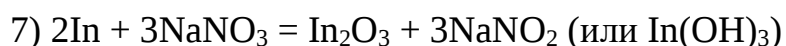
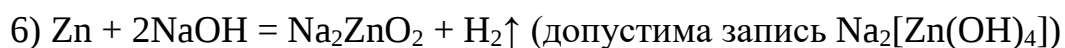
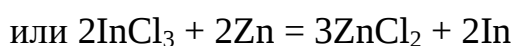
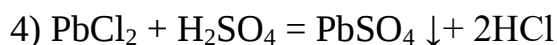
Тогда **A** = In, **B** = In₂(C₂O₄)₃, **B** = In₂O, **Г** = InCl₃, поскольку степень окисления +3 для индия наиболее устойчива в водном растворе. Составим уравнения реакций 1 и 2:



2. Отметим все металлы, которые окружают индий в таблице Менделеева, то есть являются его соседями. Среди них собственные распространенные бинарные минералы имеют Zn, Sn, Hg и Pb. Из-за того, что ртуть жидкая, вряд ли ее могли подвергать

Zn	Ga	Ge
Cd	In	Sn
Hg	Tl	Pb

переплавке и собирать металлические остатки для этого, поэтому ряд «распространенных» элементов сократим до Zn, Sn и Pb. Цинк хорошо растворим в серной кислоте и вряд ли будет ею осаждаться, в то время как олово недостаточно сильный окислитель для того, чтобы перевести металлический индий в шлак, поэтому **M1** = Pb. Судя по описанию **M2**, он растворяется в щелочах, следовательно проявляет ярко выраженные амфотерные свойства, откуда **M2** = Zn. Олово может быть идентифицировано тем, что в сернокислом растворе преимущественно растворимо олово(II) в виде SnSO₄. Бинарными минералами, служащими сырьем для получения свинца, цинка и олова, подходящими под описание, являются **X** = PbS, **Y** = ZnS и **Z** = SnO₂. Составим уравнения проведенных при извлечении In реакций:



3. В условиях пирометаллургических процессов ртуть улетучивается, поэтому индий бывает ею загрязнен лишь в случае его восстановления амальгамой цинка (устаревшая технология), то есть **M4** = Hg. Среди соседних элементов наиболее жесткой

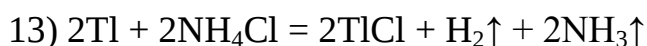
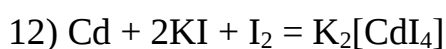
Zn	Ga	Ge
Cd	In	Sn
Hg	Tl	Pb

кислотой Льюиса и небольшим радиусом по сравнению с ионом In³⁺ (что затрудняет их совместное вхождение в один и те же минеральные матрицы) является Ge = **M5**.

4. Сопутствующими индию элементами являются галлий, кадмий и таллий. В гидрометаллургическом методе разделения и при действии водного аммиака и при действии щелочи, индий осаждается из раствора в виде гидроксида. Кадмий образует

Zn	Ga	Ge
Cd	In	Sn
Hg	Tl	Pb

устойчивый аммиакат, а галлий, подобно алюминию, реализует свои амфотерные свойства в избытке щелочи. **M6** = Cd, **M8** = Ga. Таллий, переходя в одновалентное состояние, проявляет высокое сродство к галогенам (подобно Ag⁺), в такой степени, что даже способен вытеснять водород из хлорида аммония. **M7** = Tl.



A	B	B	Г	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8
In	$\text{In}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	In_2O	InCl_3	Pb	Zn	Sn	Hg	Ge	Cd	Tl	Ga

Система оценивания:

1	Вещества А-Г, М1-М8 по 1 баллу	12 баллов
2	Уравнения реакций 1-13 по 1 баллу	13 баллов
	ИТОГО: 25 баллов	

Решение задачи Н-2

Решение задачи удобно начать с анализа классовой принадлежности соединений. **A1** – простое вещество, **A2** и **A3** – нитраты (образуются при взаимодействии **A1** с азотной кислотой), **A4** – оксид (образуется при разложении нитрата). Стоит отметить, что оксид при более высокой температуре разлагается на газообразные (легколетучие) вещества. **A5** – X-содержащая соль кислоты **Y** (образуется по обменной реакции между нитратом **A2** и натриевой солью кислоты **Y**). **A6** – X-содержащая соль кислоты **Y** (образуется в реакции диспропорционирования вместе с простым веществом **A1**).

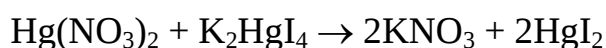
Рассмотрим электролиз раствора **A6**. По уравнению Менделеева-Клапейрона можно рассчитать среднюю молекулярную массу газовой смеси:

$$M = 1000\rho RT/p = 39.33 \text{ г/моль.}$$

Пропускание смеси газов через баритовую воду приводит к поглощению газов, водные растворы которых проявляют кислотные свойства, например CO_2 .

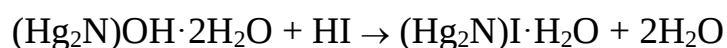
Если предположить, что газовая смесь бинарная и один из компонентов смеси CO_2 , тогда $2/3 \cdot 44 + 1/3 \cdot x = 39.33$ г/моль; $x = 30$ г/моль, что соответствует молекуле этана C_2H_6 , которая вместе с углекислым газом образуется на аноде при электролизе водных растворов ацетатов. Таким образом, необходимость строгого соблюдения техники безопасности при работе с **X**-содержащими веществами, использование производных **X** в изготовлении инициаторов взрывных реакций, термическая неустойчивость оксида и его разложение на легколетучие вещества, нерастворимость ацетата, позволят предположить, что речь в задаче идет о соединениях ртути. Эпиграф в задаче также позволяет подтвердить предположение о ртути, ссылаясь на известную историю про безумных шляпников. Итак, **X** – Hg, **A1** – Hg, **A2** – $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, **A3** – $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, **A4** – HgO , **A5** – $\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$, **A6** – $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Реакция 9 – известный способ получения фульмината ртути (II), который является инициатором взрывчатых реакций. На практике, в химической лаборатории, наиболее часто из соединений ртути используют реактив Несслера – подщелоченный раствор тетраиодомеркурата калия, как аналитический реагент на катионы аммония. Проверить данное предположение можно по массам **A8** и **A10**, участвующих в **реакции 11**, так при реакции избытка нитрата ртути(II) и тетраиодомеркурата калия происходит выпадения осадка, при этом по стехиометрии количество иодида ртути(II) в два раза больше, чем количество K_2HgI_4 :



$$m(\text{HgI}_2) = 2 \cdot n(\text{K}_2\text{HgI}_4) \cdot M(\text{HgI}_2) = 2 \cdot 1.6/787 \cdot 455 = 1.85 \text{ г}$$

что соответствует массам в условии задачи. Продуктом качественной реакции катионов аммония (аммиака) с реактивом Несслера являются соли основания Милона, так в случае иодида образуется моногидрат иодида основания Милона $(\text{Hg}_2\text{N})\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Само основание можно получить при добавлении концентрированного раствора аммиака к суспензии оксида ртути(II). Основание Милона представлено дигидратом $(\text{Hg}_2\text{N})\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, который под действие растворов кислот переходит в моногидраты солей основания Милона. Данное предположение можно подтвердить, используя массы **A9** и **A11**, участвующих в **реакции 13**:



$$m((\text{Hg}_2\text{N})\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}) = n((\text{Hg}_2\text{N})\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}) \cdot M((\text{Hg}_2\text{N})\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}) = 1.3/469 \cdot 561 = 1.555 \text{ г}$$

Итак, **A7** – $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, **A8** – K_2HgI_4 , **A9** – $(\text{Hg}_2\text{N})\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$, **A10** – HgI_2 ,

A11 – $(\text{Hg}_2\text{N})\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

A1	A2	A3	A4
Hg	$\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	HgO
A5	A6	A7	A8
$\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	$\text{Hg}(\text{CNO})_2$	K_2HgI_4
A9	A10	A11	Y
$(\text{Hg}_2\text{N})\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$	HgI_2	$(\text{Hg}_2\text{N})\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	CH_3COOH

Уравнения реакций:

- 1) $6\text{Hg} + 8\text{HNO}_{3(\text{хол, разб})} \rightarrow 3\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$
- 2) $\text{Hg} + 4\text{HNO}_{3(\text{гор, конц})} \rightarrow \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$
- 3) $2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow 2\text{HgO} + 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ (или реакция с моногидратом)
- 4) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{Hg} + 2\text{NO}_2 + \text{O}_2$ ($2\text{HgO} \rightarrow 2\text{Hg} + \text{O}_2$ или реакция с моногидратом)
- 5) $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2\text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 + 2\text{NaNO}_3$
- 6) $\text{Hg}_2(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{Hg}$
- 7) $\text{HgO} + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{H}_2\text{O}$
- 8) $\text{Hg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \rightarrow \text{Hg} + \text{C}_2\text{H}_6 + 2\text{CO}_2$
- 9) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{Hg}(\text{CNO})_2 + 2\text{CH}_3\text{CHO} + 5\text{H}_2\text{O}$
- 10) $\text{K}_2\text{HgI}_4 + 4\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow (\text{Hg}_2\text{N})\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{KI} + 3\text{NH}_4\text{I} + 3\text{H}_2\text{O}$
- 11) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{HgI}_4 \rightarrow 2\text{KNO}_3 + 2\text{HgI}_2$
- 12) $2\text{HgO} + \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}_{(\text{конц})} \rightarrow (\text{Hg}_2\text{N})\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
- 13) $(\text{Hg}_2\text{N})\text{OH} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HI} \rightarrow (\text{Hg}_2\text{N})\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$

Система оценивания:

1	Вещества A1-A11 , Y по 1 баллу	12 баллов
2	Уравнения <i>реакций 1 – 13</i> по 1 баллу	13 баллов
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи Н-3

1. Начать определение веществ, можно с расшифровки соединения **X**. Окислительная способность этого вещества, а также строение его молекул наталкивает на мысль, что это фторид или оксид какого-то элемента в высокой степени окисления. Рассмотрим фторид – AF_6 . Конфигурация d^4 будет соответствовать следующим ионам – Ni^{6+} , Pd^{6+} , Pt^{6+} . Однако из всех вариантов возможным является фторид платины(VI). Таким образом, под описание подходит **X – PtF_6** . Оксиды мы исключили из рассмотрения, так как соединения состава AO_6 с конфигурацией металла d^4 не существуют.

В состав **X₁** и **X₂** входят двухатомные катионы. Учитывая, что **Z** является простым веществом, можно догадаться что, либо катионы могут быть состава $[\text{Z}_2]$, так и $[\text{ZF}]$. Рассматривая первый вариант, можно понять, что значение молярной массы, лежит в диапазоне $73.5 - 77.5$ г/моль и под это подходит только мышьяк, но для него маловероятно образование катионных структур As_2 . Предположим наличие фтора в катионе. Тогда диапазон значений молярной массы составляет 127.9 г/моль – 135.9 г/моль. Под такие значение молярной массы элемента хорошо подходит катион XeF^+ . Отсюда следует, что газ **Z – Xe**. Теперь установим состав солей из расчета на один атом Xe, посчитав молярные массы **X₁** и **X₂**. Массовая доля ксенона в **X₁** и **X₂** равна соответственно:

$$M(\text{Xe})_{\text{X}_1} = \frac{48.89}{171.1} = 0.2857$$

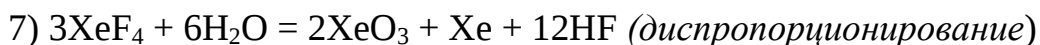
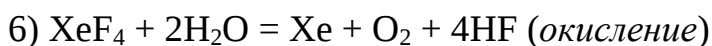
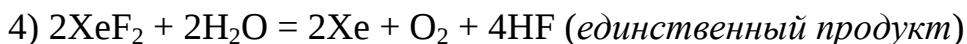
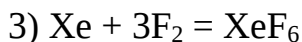
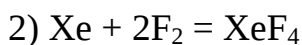
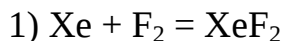
$$M(\text{Xe})_{\text{X}_2} = \frac{48.89}{279.1} = 0.1752$$

Тогда при расчете на один атом Xe молярные массы будут равны: $M(\text{X}_1) = 459$ г/моль и $M(\text{X}_2) = 749$ г/моль. При вычитании массы фрагмента $[\text{PtF}_6] - 309$ г/моль, который вероятно сохраняется, следует, что остаток массы для **X₁** равен 150 г/моль. Значит, **X₁ – $\text{XeF}^+[\text{PtF}_6]^-$** . Теперь посмотрим на разницу масс **X₂** и **X₁** – 290 г/моль, это соответствует добавке фрагмента **PtF_5** . Значит, состав соли **X₂ – $\text{XeF}^+[\text{Pt}_2\text{F}_{11}]^-$** .

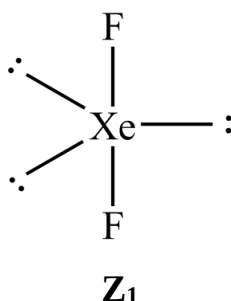
Теперь установим состав **Z₁ – Z₃**. Единственный газ, который способен напрямую взаимодействовать с ксеноном – это фтор. Значит, **Y – F₂**.

Набор же соединений $Z_1 - Z_3$ можно определить исходя из того, что в этом ряду молярная масса возрастает. Следовательно, $Z_1 - \text{XeF}_2$ и $Z_2 - \text{XeF}_4$, $Z_3 - \text{XeF}_6$.

2. **Уравнения реакций:**



3. Строение XeF_2 :



4. $\text{O}_2^+[\text{PtF}_6]^-$ – соединение, которое положило начало исследованиям в области химии ксенона, благодаря близким значениям потенциалов ионизации кислорода и ксенона.

5. Начать определение веществ, можно с расшифровки соединения C_1 . Рассмотрим фторид BF_x , предварительно определив массовую долю фторид ионов:

$$\omega(F)_B = 1 - \frac{163.8}{211.2} = 0.2244$$

$$M(B) = \left(\frac{19}{0.2244} x - 19x \right) \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 65.67x \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

n	M(A), г/моль	A
1	65.67	-
2	131.3	Xe
3	197.0	Au
4	262.7	-

$\text{C}_1 - \text{AuF}_3$, $\text{C} - \text{Au}$. Теперь определим соль **B**. Из структурного описания аниона соли, становится понятно, что он имеет состав $[\text{Sb}_4\text{F}_{21}]^-$: 4 атома сурьмы в центрах октаэдров и $(6 \cdot 4 - 3) = 21$ атомов фтора в вершинах. Рассчитаем его состав. Убыль

объема газовой смеси при пропускании над медным порошком сопровождается взаимодействием с кислородом. Значит в ходе реакции протекает окисление воды:

$$n(O_2) = \frac{(4.555 - 4.049) \times 10^{-3}}{22.4} = 2.23 \times 10^{-5} \text{ моль}$$

$$n(Xe) = \frac{4.05 \times 10^{-3}}{22.4} = 1.808 \times 10^{-4} \text{ моль}$$

$$n(Xe) : n(O_2) = 8 : 1$$

На окисление воды требуется 4 электрона. Значит на восстановление 2-х атомов ксенона приходится 1 электрон. Отсюда можно предположить, состав соединения **В** – $[Xe_2]^+[Sb_4F_{21}]^-$. Следующим шагом определим, соотношение в котором реагируют фторид золота и ксенон:

$$\frac{0.655 \text{ г}}{131 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 5 \text{ ммоль}$$

$$\frac{0.2117 \text{ г}}{254 \frac{\text{г}}{\text{моль}}} = 0.833 \text{ ммоль}$$

$$5 : 0.833 = 6 : 1$$

На окисление уходит $\frac{0.366}{0.22} = 1.664$ ммоль атомов ксенона. Это составляет одну треть от общего числа атомов ксенона. Следовательно, на комплексобразование уходит 4 атома ксенона, так как 2 атома ксенона уходят на продукт **В**. Определим состав соли **С**₂ из расчета на один атом золота:

$$\frac{0.2984 \text{ г}}{0.22 * 0.8333 \text{ ммоль}} = 1627 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

В предположении, что присутствует частица $[AuXe_4]$, исходя из стехиометрии, рассчитанной ранее, вычислим массу аниона:

$$1627 \frac{\text{г}}{\text{моль}} - 721 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 906 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Можно предположить, что в состав образующегося комплекса входят анионы, состоящие из октаэдров $[SbF_6]$, общего состава $Sb_nF_{5n+1}^-$. При этом золото по стехиометрии реакции должно восстанавливаться до степени окисления +2:



Тогда в состав соли входят два аниона $Sb_nF_{5n+1}^-$ и их состав:

$$453 \frac{\text{г}}{\text{моль}} = 122n + 95n + 19$$

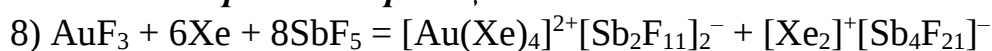
$$n = 2$$

$\text{C}_2 - [\text{Au}(\text{Xe})_4]^+[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2^-$. Осталось определить соль C_3 . По потери массы определим молярную массу:

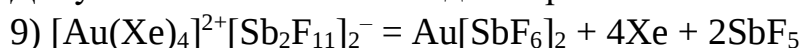
$$M(\text{C}_3) = 1627 \frac{\text{г}}{\text{моль}} (1 - 0.5891) = 688.5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Атом металла не изменяет степень окисления и вероятно в ходе реакции могут отваливаться фрагменты Xe и SbF_5 . Причем значительная потеря массы позволяет предположить полное выветривание атомов Xe. Остаток массы который приходится на анионы, равен 471.5 г/моль, что соответствует двум ионам SbF_6^- . Тогда, $\text{C}_3 - \text{Au}[\text{SbF}_6]_2$.

6. Уравнения реакций:



Допустимо в качестве исходного реагента записать $\text{H}[\text{SbF}_6]$



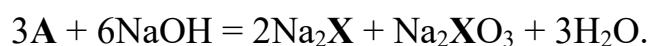
7. Температура -78°C – это температура возгонки сухого льда. Готовят смесь на его основе

Система оценивания:

1	Соединения X, Y, Z, X_1 , X_2 , $\text{Z}_1 - \text{Z}_3$ – по 1 баллу	8 баллов
2	Реакции 1 – 7 – по 1 баллу за реакцию	7 баллов
3	Строение Z_1	1 балл
4	Соединение прародитель	1 балл
5	Соединения C, $\text{C}_1 - \text{C}_3$, B – по 1 баллу	5 баллов
6	Реакции 8 и 9 – по 1 баллу за реакцию	2 балла
7	Пояснение про температуру – 1 балл	1 балла
Итого: 25 баллов		

Решение задачи Н-4

A растворяется при кипячении в растворе NaOH с образованием двух солей B_1 и B_2 , это реакция диспропорционирования. В такие реакции с образованием солей могут вступать элементы 16 и 17 групп. Элементы 17 группы и фосфор не образуют серебристо-белых простых веществ, поэтому X из 16 группы. При растворении получают соли вида Na_2X и Na_2XO_3 :



Посчитаем молярную массу **X**, возможны 2 случая (**B**₁ = Na₂**X**, **B**₂ = Na₂**XO**₃ и **B**₁ = Na₂**XO**₃,

B₂ = Na₂**X**):

$$\frac{m_{B_2}}{m_{B_1}} = \frac{M_{B_2}}{2M_{B_1}} = \frac{2 * 22.99 + M_X + 15.999 * 3}{2 * (2 * 22.99 + M_X)} = 1.567 \Rightarrow M_X = -23.488 \text{ г/моль}$$

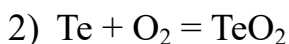
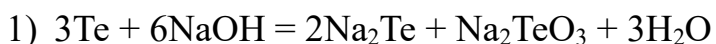
$$\text{или } \frac{m_{B_2}}{m_{B_1}} = \frac{2M_{B_2}}{M_{B_1}} = \frac{2 * (2 * 22.99 + M_X)}{2 * 22.99 + M_X + 15.999 * 3} = 1.567 \Rightarrow M_X = 127.718 \text{ г/моль} \Rightarrow$$

X – Te

Теллур реагирует с кислородом с образованием TeO₂, который при нагревании с углём и хлором даёт TeCl₄.

Получаем: **A** – Te, **B**₁ – Na₂TeO₃, **B**₂ – Na₂Te, **C** – TeO₂, **D** – TeCl₄.

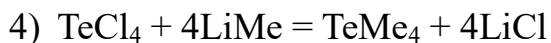
Уравнения реакций 1 - 3:



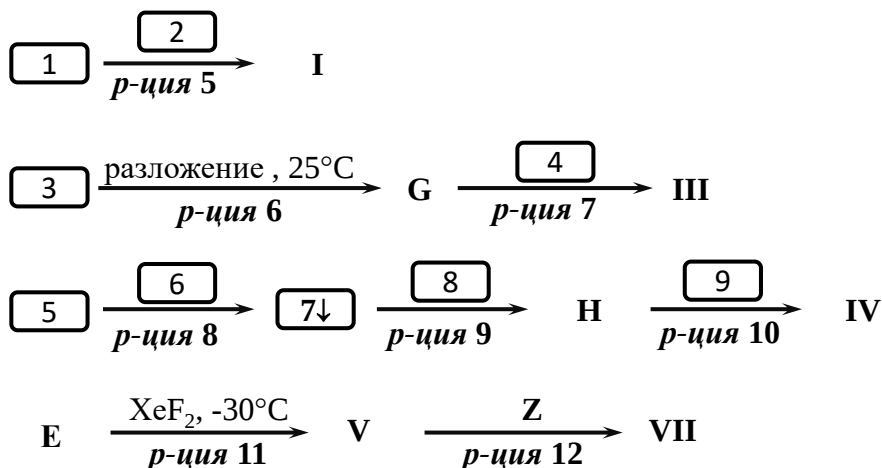
Рассмотрим пики, полученные после масс-спектрометрического анализа. Молярная масса каждого пика совпадает с его значением *m/z*, так как заряд каждого иона +1. Все пики имеют по одному атому теллура, так как для двух и более атомов нужна большая масса. В ионе с наибольшим значением *m/z* помимо теллура находятся 12 атомов. Заметим, что в спектре есть несколько пиков, отличающихся по массе на 15. Это могут быть группы CH₃ или NH. Группа NH, в отличие от CH₃, не подходит из-за слишком малого количества атомов. Это также можно подтвердить, если предположить, что 130 – пик Te⁺. Пик 175 отличается от пика 130 на 45 г/моль и 12 атомов, что соответствует трём CH₃ группам. Тогда **Y** – LiMe. Вещество **E** – жидкое. Это говорит о том, что оно не ионное. Его формулу можно установить из уравнения реакции TeCl₄ и LiMe: **E** – TeMe₄. Массы ионов и соответствующие им пики:

130	131	145	146	160	175
Te ⁺	TeH ⁺	TeMe ⁺	TeMeH ⁺	TeMe ₂ ⁺	TeMe ₃ ⁺

Уравнение реакции 4:



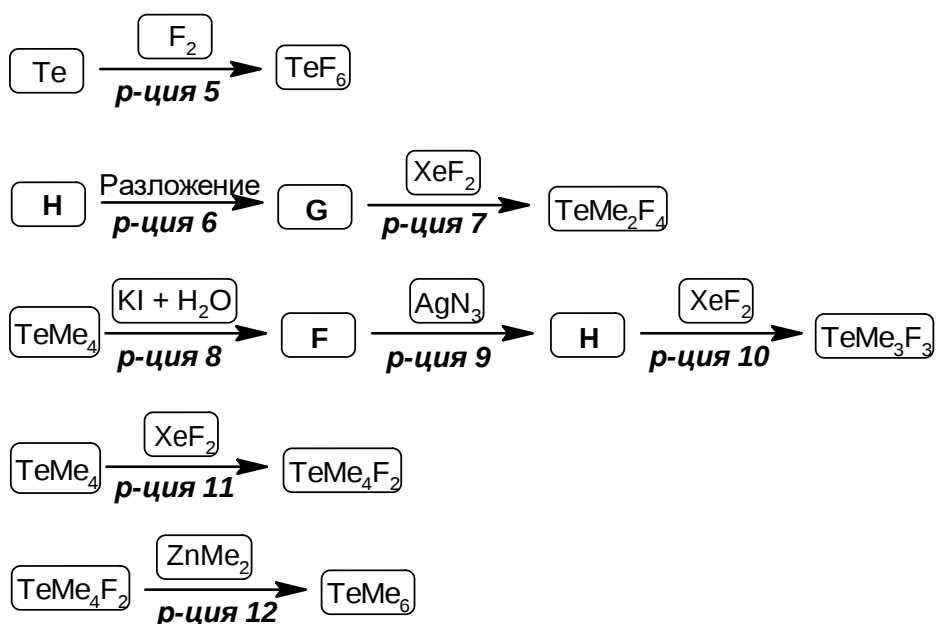
Пронумеруем пропуски:



Начнём расшифровку с вещества **Z**. По условию оно такое же как **Y**, но вместо **Li** содержит **Zn**. Значит **Z** – ZnMe_2 . При реакции TeMe_4 с XeF_2 получится **V** – TeMe_4F_2 , который с ZnMe_2 даст **VII** – TeMe_6 . Так как вещества **II** – **VI** имеют одинаковый качественный состав и массовая доля **Te** в них возрастает, то можно однозначно идентифицировать вещества **II**, **III**, **IV**, **VI**: **II** – TeMeF_5 , **III** – TeMe_2F_4 , **IV** – TeMe_3F_3 , **VI** – TeMe_5F . Тогда можно предположить, что вещество **I** – TeF_6 , что сходится с возрастанием массовой доли **Te** в ряду **I** – **VII**.

В реагентах, которые находятся на месте пропусков, есть **KI** и AgN_3 . Можно предположить, что AgN_3 используется сразу после **KI**, чтобы заменить в реагенте иодид на азид-ион. Следовательно, для этих двух реагентов нужно две подряд идущих реакции, а значит они будут использоваться в 3 строчке схемы. Если $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}$ и AgN_3 будут использоваться в пропусках **8** и **9**, то полученное вещество **IV** должно содержать азот, что не удовлетворяет найденной ранее формуле. Значит $\text{KI} + \text{H}_2\text{O}$ и AgN_3 занимают **6** и **8** пропуски соответственно. Найдём пропуск для **Te**. Он не может быть в **3** пропуске, так как **Te** не может вступать в реакции разложения. Также **Te** не будет реагировать с раствором **KI** и AgN_3 , поэтому он не стоит в пропусках **5** и **7**. Остаётся единственный пропуск не над стрелкой – **1**. В реакции 5TeF_6 -

единственный продукт, поэтому на **2** пропуске может стоять только F_2 . Тогда из веществ, не содержащих Te осталось только XeF_2 . Значит он занимает пропуски **4** и **9**. Вещество **Н** нельзя поставить на **5** и **7** пропуски, потому что оно уже есть в этой схеме, и в этом не было бы синтетической необходимости. Значит **Н** занимает **3** пропуск. $TeMe_4$ не может получаться в результате действия KI и затем реагировать с AgN_3 , поэтому $TeMe_4$ стоит на **5** пропуске, а оставшееся вещество **Г** – на **7**. Получаем схему с заполненными пропусками:



Вещество, получаемое на 3 строчке схемы, содержит 3 метильные группы. Значит после реакции $TeMe_4$ с KI и водой их должно остаться 3, так как при реакции с AgN_3 или XeF_2 их количество не должно измениться. Подходит вещество **Г** – $[TeMe_3]I$. Далее иодид-ион заменяется на азид с образованием **Н** – $[TeMe_3]N_3$. При разложении вещества **Н** по 6 реакции в продукте с Te должно остаться 2 метильные группы. Атом теллура, соединённый с двумя метильными группами, не может быть ни катионом, ни анионом. Значит вещество **Г** – $TeMe_2$, которое при фторировании даст нужный продукт.

Уравнения реакций 5 – 12:

- 5) $Te + 3F_2 = TeF_6$
- 6) $[TeMe_3]N_3 = TeMe_2 + MeN_3$
- 7) $TeMe_2 + 2XeF_2 = TeMe_2F_4 + 2Xe$

- 8) $\text{TeMe}_4 + \text{KI} + \text{H}_2\text{O} = [\text{TeMe}_3]\text{I} + \text{KOH} + \text{CH}_4$
- 9) $[\text{TeMe}_3]\text{I} + \text{AgN}_3 = [\text{TeMe}_3]\text{N}_3 + \text{AgI}$
- 10) $2[\text{TeMe}_3]\text{N}_3 + 3\text{XeF}_2 = 2\text{TeMe}_3\text{F}_3 + 3\text{N}_2 + 3\text{Xe}$
- 11) $\text{TeMe}_4 + \text{XeF}_2 = \text{TeMe}_4\text{F}_2 + \text{Xe}$
- 12) $\text{TeMe}_4\text{F}_2 + \text{ZnMe}_2 = \text{TeMe}_6 + \text{ZnF}_2$

Система оценивания:

1	Вещества A, C-H – по 1 баллу Вещества B₁, B₂, Y, Z по 0.5 балла Вещества I – VII – по 1 балла	16 баллов
2	Уравнения реакций 1 – 12 по 0.5 балла	6 баллов
3	Соответствующий каждому пику ион – по 0.5 балла	3 балла
		Итого: 25 баллов

Список литературы:

1. Н. Гринвуд, А. Эрншо, Химия элементов.
2. Неорганическая химия в трёх томах под редакцией Ю. Д. Третьякова.
3. Robert W., Gedridge Jr., Kelvin T. Higa, Robin A. Nissan, Organometallics, **1991**, 10, 1, 286–291.
4. Latif Ahmed, John A. Morrison, J. Am. Chem. Soc. **1990**, 112, 20, 7411–7413.
5. Ingo Schwab, Beiträge zur Chemie der Pseudohalogenide des Tellurs. Dissertation, LMU München: Faculty of Chemistry and Pharmacy.
6. Thomas M. Klapötke, Burkhard Krumm, Peter Mayer, Holger Piotrowski, Ingo Schwab, Martin Vogt, Synthesis and Structures of Triorganotelluronium Pseudohalides.

Решение задачи Н-5

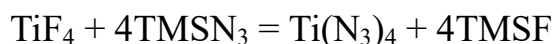
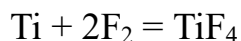
1. Из всех простых веществ, образующих двухатомные молекулы, лучше всего подходит азот (в кислороде, водороде или галогенах энергия связи значительно ниже). **X** – это азот. Необычная кислота **A**, «насыщенная» азотом – азидоводородная HN_3 . Тогда соединение **B** имеет вид $\text{Y}(\text{N}_3)_n$ или просто YN_n . Бинарное соединение с одним известным элементом удобно находить, пользуясь массовой долей, рассчитаем сначала её:

$$\omega(\text{N}) = \frac{m(\text{N})}{m(\text{B})} = \frac{\frac{0.623}{22.4} \cdot 28}{1} = 0.7788$$

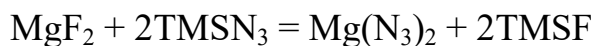
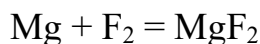
Теперь рассчитаем атомную массу металла в формуле $\text{Y}(\text{N}_3)_n$:

$$A_r(\text{Y}) = \frac{42n}{0.7788} - 42n = 12n$$

Что при $n = 4$ соответствует титану, а при $n = 2$ магнию. Уравнения реакций:

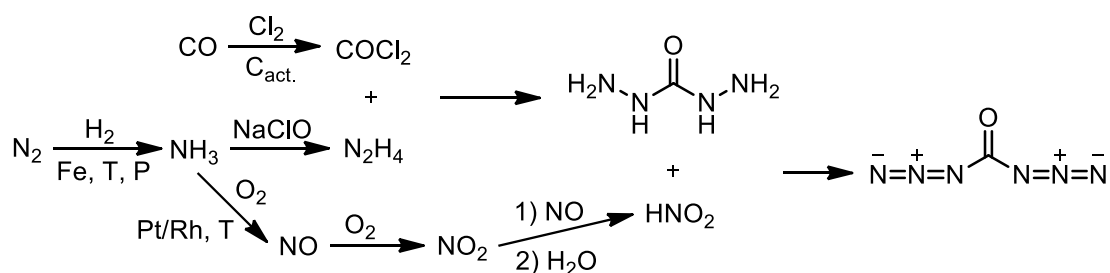


или



Вторая реакция – обмен, движущей силой которого является высокое сродство кремния со фтором. Однако, из-за высокой энергии решетки с MgF_2 эта реакция не пойдет.

2. Газ, образующийся при разложении азидсодержащих соединений – азот, а изоэлектронный ему газ – угарный. Учитывая их соотношение и необходимость наличия азидной группы, исходное соединение может иметь брутто-формулы простейшего состава N_6CO или $\text{N}_6\text{C}_9\text{O}_9$. Первый вариант выглядит значительно проще и химически более осмысленным, поэтому рассмотрим его. **D** – карбонилдiazид $(\text{N}_3)_2\text{CO}$. Возможная схема его синтеза:



Чтобы сделать этот синтез, требуется вспомнить, как обычно получают HN_3 . Самый известный способ – конденсация гидразина с азотистой кислотой, и участник должен предложить использовать дигидразид угольной кислоты (или его соль) и азотистую кислоту (или нитрит металла). В свою очередь синтез гидразида угольной кислоты может быть предложен по аналогии с известным методом получения мочевины из фосгена. Синтез из фосгена и NaN_3 также можно рассматривать в качестве верного ответа.

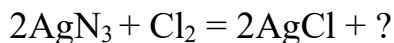
3. Начнем с расчёта состава соли **E**, снова представив её в виде $\text{M}(\text{N}_3)_n$:

$$M(M) \approx \frac{42n}{1 - \omega(M)} - 42n = 107.9n,$$

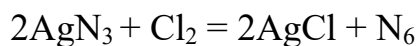
Что при $n = 1$ соответствует серебру. Теперь, зная металл, можно найти соединение **G**. Вычислим остаток молярной массы, приходящийся на второй элемент, если формула содержит n атомов серебра:

$$\frac{107.9 n}{0.7524} - 107.9n = 35.5 n ,$$

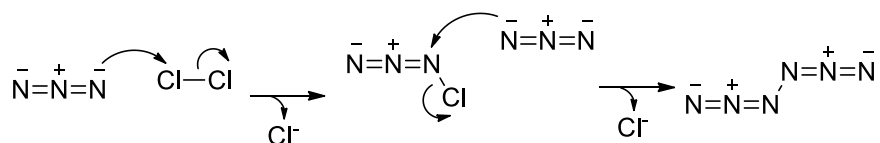
Что при $n = 1$ соответствует хлору. Итак, **E** = AgN_3 , **F** = Cl_2 , **G** = AgCl . Описанное уравнение реакции выглядит следующим образом:



Исходя из материального баланса, на месте оставшегося продукта может быть 2N_3 или N_6 . Второй вариант молекулы содержит чётное число электронов, поэтому более предпочтителен.



Механизм выглядит следующим образом (изображать с помощью изогнутых стрелок необязательно, достаточно написать два уравнения):

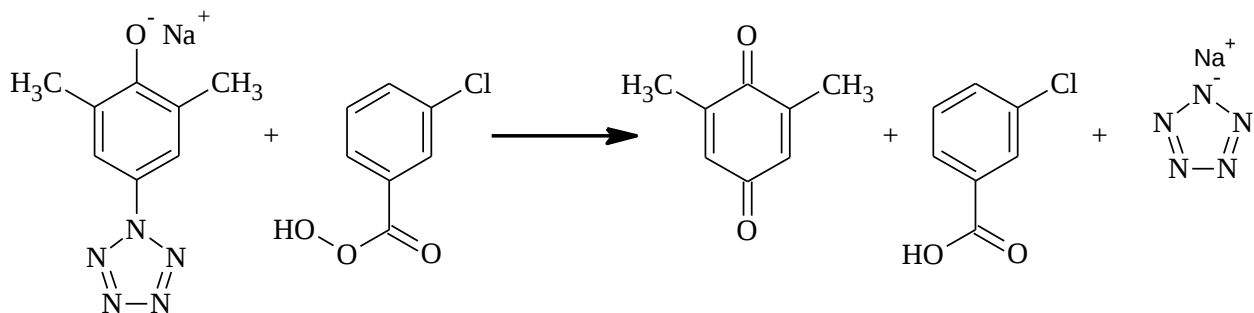


Радикальный механизм не годится, так как нет нагрева или облучения

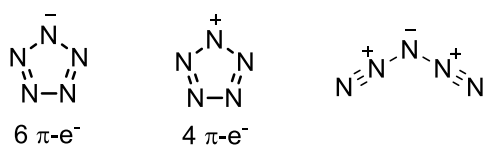
4. Гомологичным азиду анионом может быть N_4^- , однако в нём будет нечётное число электронов, что позволяет усомниться в его стабильности. Следующий вариант – N_5^- , который таких сомнений не допускает. Формула NaN_5 не соответствует приведённой в условии массовой доле, поэтому можно рассмотреть варианты сольвата. Начнём с гидрата вида $\text{NaN}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Составим уравнение для нахождения n :

$$0.4762 = \frac{14 \cdot 5}{23 + 14 \cdot 5 + 18n} ,$$

Откуда $n = 3$. Состав **H** – $\text{NaN}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Уравнение реакции (RCO_3H и RCO_2H означают перкарбоновую и карбоновую кислоту):



5. Циклический анион N_5^- является полностью азотным аналогом цикlopентадиенил-аниона, известного своей ароматичностью (6 π -электронов в сопряжении). Такой же катион будет уже антиароматичным, поэтому катион пентазениума N_5^+ является ациклическим:



6. Азотсодержащие основания – это гидразин и аммиак, поэтому можно предположить что бинарное соединение **I** является азидом аммония или гидразиния. Рассчитаем его формулу, представив его в виде N_xH_y :

$$x : y = \frac{93.33}{14} : \frac{6.67}{1} = 6.67 : 6.67 = 1 : 1,$$

Что соответствует азиду аммония N_4H_4 или NH_4N_3 , и азиду гидразиния N_5H_5 или $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$. Попробуем таким же образом рассчитать состав катиона, а затем и всей соли **J**, предполагая его также бинарным:

$$x : y = \frac{77.78}{14} : \frac{22.22}{1} = 5.55 : 22.22 = 1 : 4$$

$$x : y = \frac{87.5}{14} : \frac{12.5}{1} = 6.25 : 12.5 = 1 : 2$$

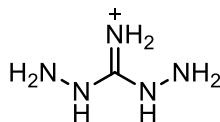
Состав катиона соответствует аммонiu, однако это нарушает условие о трёх типах атомов азота. Кратные формулы просто не могут существовать. Значит, данное соединение содержит еще как минимум один элемент вместе или вместо водорода. На ум приходит катион гидроксиламмония, но под числа он также не подходит. Предположим, что катион в соли **J** однозарядный, и представим ее формулу следующим образом – $[\text{N}_n\text{M}][\text{N}_5]$. Справедливы следующие уравнения:

$$0.875 = \frac{70 + 14n}{70 + 14n + M}$$

71

$$0.7778 = \frac{14n}{14n + M}$$

Решение этой системы даёт $n = 5$, $M = 20$. Одна из возможных формул, подходящих под это число – CH_8 . Таким образом, $\mathbf{J} = [\text{CN}_5\text{H}_8]^+[\text{N}_5]^-$. Катион представляет собой диаминозамещённое производное гуанидина.



Система оценивания:

1	X и Y (Ti/Mg) по 0.5 балла, A (HN_3), B ($\text{Ti}(\text{N}_3)_4 / \text{Mg}(\text{N}_3)_2$) и C ($\text{TiF}_4/\text{MgF}_2$) по 1 баллу Уравнения реакций по 1 баллу	6 баллов
2	Состав D – 1 балл, структурная формула – 2 балла, рациональная схема синтеза – 4 балла	7 баллов
3	E – 0.75 балла; F – 0.5 балла, G – 0.75 балла Если указан продукт N_6 – 2 балла	4 балла
4	H – 1 балл, уравнение реакции – 1 балл,	2 балла
5	Объяснение цикличности и ароматичности – 1 балл Объяснение строения N_5^+ – балл Структуру N_5^+ или N_5^- – 1 балл	3 балла
6	По 1 баллу за любую формулу вещества I	1 балла
7	Состав J – 1 балл Структурная формула вещества J – 1 балл	2 балла
		25 баллов

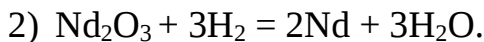
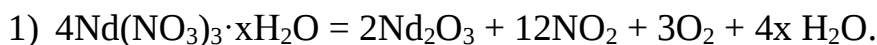
Решение задачи Н-6

1. Название задачи и наличие у металла в **Y** единственной устойчивой степени окисления намекают на редкоземельные элементы. Проще всего проверить это предположение двигаясь по вопросам задачи. Масса полученного металла после реакции оксида элемента с водородом 1.2603 г. Масса вошедшего в реакцию оксида $(58.2670 - 56.7230) \cdot (1 - 0.0479) = 1.4700$ г. Отсюда массовая доля металла в оксиде $1.2603/1.470 = 85.735\%$. Перебором степеней окисления металлов, способных образовывать устойчивые нитраты (+1, +2, +3) получаем: металл **M** – **Nd**, оксид – Nd_2O_3 . Перебор также даёт химически неподходящие варианты: Ti_2O , NbO . Посчитаем количество воды в **Y** – $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$,

$$M(Y) = 330.2511 + 18.015x. \quad M(Nd_2O_3) = 336.477. \quad \frac{1.544}{4.013} = \frac{336.477}{2 \cdot M(Y)}. \quad \text{Отсюда}$$

$$M(Y) = 437.267 \Rightarrow x = 5.94. \text{ (принимаются также } 5.92 - 5.96).$$

2. Уравнения реакций:



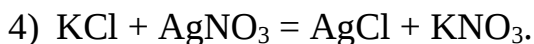
$$3. \text{ Белый осадок вероятнее всего } AgCl. \quad v(AgCl) = \frac{1.3509}{107.868 + 35.453} = 9.4256 \text{ мкмоль.}$$

$$\text{Тогда на один хлор в хлориде } M(Z) = \frac{0.5093}{9.4256 \cdot 1000} = 54.034 \text{ г/моль. Значит на металл}$$

N в хлориде приходится $54.034 - 35.453 = 18.58$ г/моль на один хлорид. Перебором получаем $FeCl_3$ и $NbCl_5$. Если бы это был $FeCl_3$, наблюдалось выпадение осадка гидроксида железа(III), значит **Z** – **NbCl₅**.



также допускается написание $K_8Nb_6O_{19}$ или $KNbO_3$



4. Пентахлорид ниобия быстро гидролизуется на воздухе: **NbCl₅ + H₂O = NbOCl₃ + 2HCl**. Одним из способов сохранить **Z** для дальнейшего синтеза – запаять порошок в стеклянную ампулу.

$$5. \quad v(Nd(NO_3)_3 \cdot 5.94H_2O) = \frac{4.1146}{437.267} = 9.410 \text{ ммоль. } m(NbCl_5) = \frac{8.474}{250} \cdot 25 = 0.8474 \text{ г.}$$

$v(NbCl_5) = 3.137$ ммоль. $v(Nd(NO_3)_3 \cdot 5.94H_2O) / v(NbCl_5) = 3:1$. В щелочной среде будет выпадать смешанный гидроксид который при прокаливании даст смешанный оксид. Состав **X** – **Nd₃NbO₇**.

Прокаливание смеси оксидов для получения Nd_3NbO_7 можно использовать, но время протекания твердофазных реакций сильно зависит от размера частиц. Поэтому для снижения температуры синтеза и уменьшения времени синтеза используют различные методы гомогенизации (получение мелких частиц, либо соединений содержащих компоненты в заданном соотношении).

6. Воспользуемся законом Вульфа-Брегга из справочных данных: $2d \cdot \sin\theta = n\lambda$, $\lambda = 1.5406 \text{ Å}$, $n = 1$. Зная 2θ находим d :

$$d(26.32) = 3.383 \text{ Å}; d(28.50) = 3.129 \text{ Å}; d(47.49) = 1.913 \text{ Å}.$$

Обозначим $1/a^2 = x$; $1/b^2 = y$; $1/c^2 = z$,

тогда $4y + z = (3.383)^{-2}$; $4x + 4z = (3.129)^{-2}$; $16x + 4y + 4z = (1.913)^{-2}$.

Решая систему уравнений получаем:

$$x = 8.408 \cdot 10^{-3}, y = 0.01758, z = 0.01709.$$

$$a = 10.906 \text{ \AA}; b = 7.542 \text{ \AA}; c = 7.649 \text{ \AA}.$$

7. Рассчитаем массу вытесненной воды: $10.00 - 8.53 = 1.47$ г, тогда объем вытесненной воды, он же объем образца, равен $V = 1.47 \text{ г} / (1 \text{ г/мл}) = 1.47 \text{ мл}$. Откуда плотность X равна $\rho = 10 \text{ г} / 1.47 \text{ мл} = 6.8 \text{ г/мл}$

Рассчитаем количество формульных единиц в элементарной ячейке

$$Z = \frac{\rho \cdot V \cdot N_A}{M} = \frac{6.8 \cdot 10.906 \cdot 7.649 \cdot 7.542 \cdot 6.02}{637.619 \cdot 10} = 4.0.$$

8. Для определения индексов Миллера необходимо подобрать такие h , k и l , которые дают межплоскостные расстояния, соответствующие приведенным в условии углам 2θ .

Вычислим d по закону Вульфа-Брегга:

2θ	d	$Q = 10000/d^2$
28.76	3.102	1040
32.85	2.724	1347
33.34	2.685	1386

Умножим ранее вычисленные x, y и z на 10000 для удобства:

$$10000/d^2 = h^2 \cdot (10000 x) + k^2 (10000 y) + l^2 (10000 z) = 84.08 h^2 + 175.8 k^2 + 170.9 l^2$$

Для начала разделим Q на 84.08, 175.8 и 170.9. $1347 \approx 84.08 \cdot 16$, значит, рефлексу 32.85° соответствуют индексы Миллера (4 0 0).

Рефлекс 28.8 близок к 28.5 (2 0 2), при этом b и c имеют близкие значения, проверим индексы (2 2 0): $84.08 \cdot 4 + 175.8 \cdot 4 + 170.9 \cdot 0 = 1039.5$, что близко к найденному 1040.

Для определения индексов Миллера последнего рефлекса вычислим произведения квадратов индексов Миллера на x, y, z :

1	84.08	175.8	170.9
4	336.32	703.2	683.6
9	756.72	1582.2	1538.1
16	1345.28	2812.8	2734.4

Зачеркнутые числа не подходят, т.к. или больше искомого или уже использованы.

$1386 \approx 703 + 684$, т.е. индексы Миллера последнего рефлекса (0 2 2)

Система оценивания:

1	Определение неодима – 2 балла, количество воды в Y – 1 балл (за другую точность штраф 0.5 балла)	3 балла
2	Уравнения реакций 1 и 2 по 1 баллу	2 балла
3	Определение Z – 2 балла Уравнения реакций 3 и 4 по 1 баллу	4 балла
4	Указание гидролиза 0.5 балла. За уравнение реакции 1 балл, за идею как сохранить 0.5 балла	2 балла
5	Определение X – 1 балл, Объяснение необходимости гомогенизации – 1 балл	2 балла
6	Определение параметров ячейки по 2 балла <i>из них 1 балл за нахождение d (хотя бы одного)</i> <i>2 балла за правильно составленную систему уравнений</i>	6 баллов
7	Определение плотности – 1 балл, определение Z – 2 балла	3 балла
8	Определение hkl для указанных рефлексов по 1 баллу	3 балла
		ИТОГО: 25 баллов

Решение задачи Н-7

1. Элемент, названный в честь нашей Родины, – рутений Ru.

Коммерческий реактив “гидрат $RuCl_3$ ” на самом деле представляет собой смесь соединений Ru(III) и Ru(IV) с координированными частицами Cl^- , OH^- и H_2O , поэтому намного важнее информация о том, какое массовое содержание рутения в растворе. На некоторых заводах можно купить препарат с массовой долей рутения 45.0%, что очень близко к формуле « $Ru(OH)Cl_3$ ».

Начать решать задачу наиболее безболезненно с соединения **I**, так как его структура приведена на второй схеме. Это двухзарядный анион и два катиона, а поскольку получается **I** путем добавления хлорида калия, то при формальном вычитании двух молекул KCl из $K_2[Ru(NO)Cl_5]$, остается « $Ru(NO)Cl_3$ », а оставшиеся две позиции занимает вода. Фрагмент $(RuNO)^{3+}$ характерен и встречается часто, о чем отмечено в условии. Именно он получается сразу на первой стадии и как раз будет фигурировать почти во всех соединениях (кроме двух). Значит **A** – это $[Ru(NO)(H_2O)_2Cl_3]$, а при добавлении NH_4Cl будет образовываться **B** – $(NH_4)_2[Ru(NO)Cl_5]$. Это подтверждается тем, что в **A** есть три типа лигандов – один двухатомный (NO), два трехатомных (H_2O) и три одноатомных (Cl), а также подтверждается расчетом по массовой доле:

$$\frac{M(\text{Ru})}{M((\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5])} = \frac{101.1 \text{ г/моль}}{344.4 \text{ г/моль}} = 0.294 \text{ или } 29.4\%$$

Соединение **C** – это осевой изомер, притом без внешней сферы. При нагревании аммонийные соли без окислителя разлагаются с образованием аммиака, но если убрать NH_3 из $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$, то на атом хлора посадить протон будет проблематично, а фрагмент $(\text{RuNO})^{3+}$ по условию должен сохраниться. Единственный вариант – если NH_3 будет входить в координационную сферу рутения, замещая хлор, который с протоном будет удаляться в виде HCl . И для того, чтобы NH_3 был в *транс*-конфигурации (а по условию именно те лиганды, которых два, должны быть в *транс*-конфигурации), необходимо заместить два хлора на одной координате. Соединение **C** – *транс, ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$, *транс* относительно аммиака и *ос* относительно хлора.

Взаимодействие *транс, ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$ с нитритом натрия позволяет заместить два хлорид-иона на одной координате на нитрогруппы из-за сильного *транс*-влияния последней. Хлорид в *транс*-положении к группе NO будет замещаться на гидроксид-ион из-за щелочной среды нитрита натрия. При этом аммиак замещаться не будет для выполнения условия электронейтральности (**D** состоит только из внутренней сферы). Но если вам не кажется это очевидным, можно использовать подсказку в условии о том, что *транс*- $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]$ с концентрированным раствором аммиака приводит к замене двух нитрит-ионов и образованию изомерного для **D** соединения – **D'**, что связано с сильным *транс*-влиянием координированных нитрит-ионов. То есть будет замещаться лиганд в *транс*-положении к нитрогруппе, что приведет к образованию *цис*- $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})]$ (**D'**). Тогда **D** – *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})]$. В таком ключе замена всех анионных лигандов (NO_2^- и OH^-) на NO_3^- приведет к образованию **E** – *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$.

В ходе термоллиза *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$ в инертной атмосфере образуется соединение **F**, состоящего из 3 элементов. При увеличении температуры **F** разлагается далее до наиболее устойчивого оксида рутения RuO_2 (**G**), который окисляется сильными окислителями до газообразного RuO_4 (**H**). Таким образом, RuO_2 и RuO_4 и есть те два соединения, не имеющие группу NO , а значит, эта группа

по-прежнему сохраняется в **F** – $(\text{RuNO})_2\text{O}_3$, который иногда называют оксидом нитрозорутения или нитрозооксид рутения, настолько фрагмент $(\text{RuNO})^{3+}$ устойчив и твердо закрепился в научной литературе. Подтвердим расчетом:

$$\frac{M[(\text{RuNO})_2\text{O}_3]}{2M[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]} = \frac{310.2 \text{ г/моль}}{2 \cdot 351.2 \text{ г/моль}} = 0.442 \text{ или } 44.2\%$$

$$\frac{M[\text{RuO}_2]}{M[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]} = \frac{133.1 \text{ г/моль}}{351.2 \text{ г/моль}} = 0.379 \text{ или } 37.9\%$$

Всё же RuO_4 является сильным окислителем и окисляет хлорид-ионы при взаимодействии с концентрированной соляной кислотой. В этих условиях образуются различные хлорокомплексы, поэтому необходимо снизить концентрацию хлорида, разбавив раствор, для образования $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$. При этом, как было сказано в начале решения задачи, эта формула не до конца отражает истинную природу получающегося соединения.

A – $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_3]$ или $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

B – $(\text{NH}_4)_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$

C – *транс, ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_3]$

D – *транс*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2(\text{OH})]$

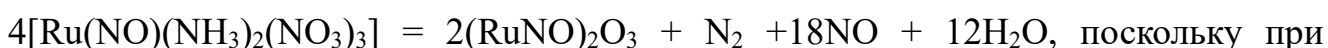
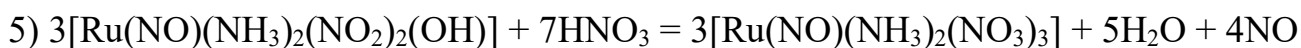
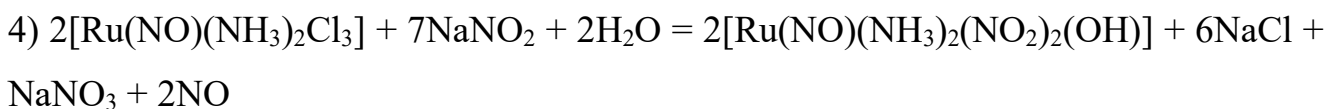
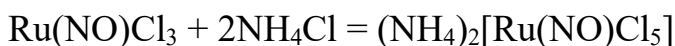
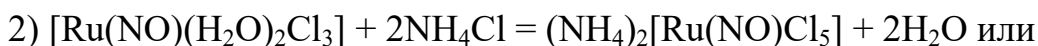
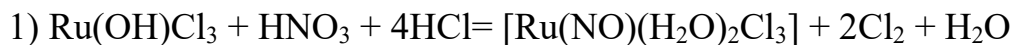
E – *ос*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_3)_3]$

F – $(\text{RuNO})_2\text{O}_3$

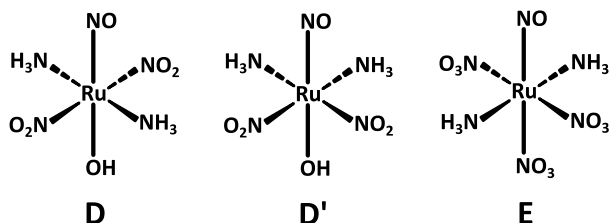
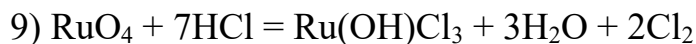
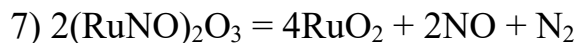
G – RuO_2

H – RuO_4

I – $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ (не оценивается, приведен для общего развития)



повышенной температуре протекает процесс разложения закиси азота:

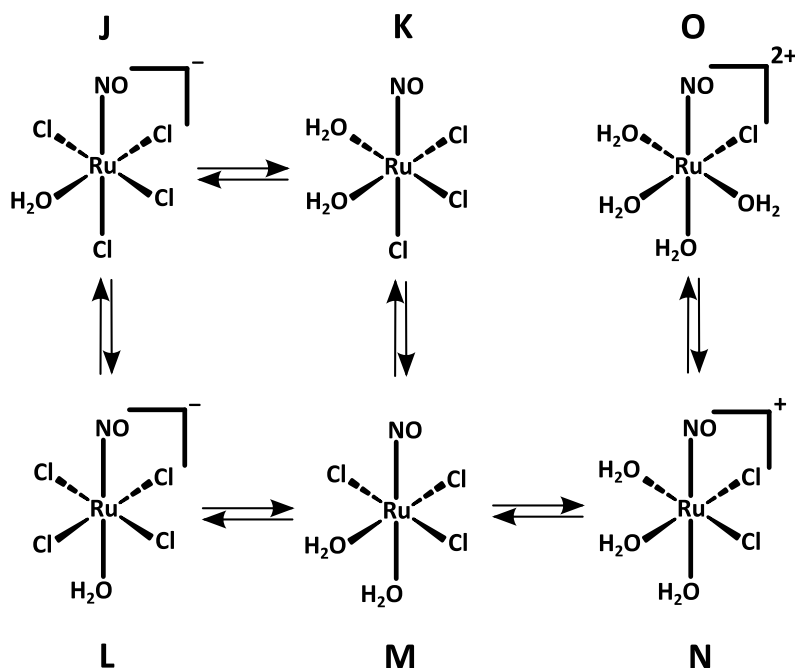


2. Изначально рутений находился в степени окисления +8. Если он полностью восстановится до +4 и перейдет в форму $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_3$, то хлорид-ионы окисляться уже не будут. Если же часть рутения останется в высоких степенях окисления (от +5 до +8), то он продолжит окислять хлорид-ионы и при пропускании CO_2 будет наблюдаться активное выделение хлора. Стоит отметить, что обсуждаемый процесс не быстрый и без дополнительного воздействия (пропускание CO_2) молекулярный хлор может не наблюдаться в количестве, необходимом для органолептического обнаружения.

3. В соединениях **I** – **K** есть общая координата с 4 атомами, которой нет в **L** – **O**. Фрагмент (RuNO) очень близок к линейному строению (угол $\text{Ru-N-O} \sim 178^\circ$) из-за π -сопряжения. В этом случае NO выступает не только σ -донором, но и π -акцептором, то есть оттягивает электронную плотность с d -орбитали рутения. Следовательно, координата из 4 атомов – это Cl-Ru-N-O , которая наблюдается в соединениях **I** – **K**. Тогда в **J** будет одна молекула воды в *цис*-положении к NO , а **L** будет изомером, где вода будет уже в *транс*-положении к NO . Переход из **L** в **M** протекает по любому из 4 хлорид-ионов, так как они эквивалентны.

В **K** должна сохраниться координата Cl-Ru-NO , значит вода будет замещать хлорид-ион в *цис*-положении к NO -группе и имеющий в *транс*-положении другой хлорид-ион, что обусловлено более сильным *транс*-эффектом хлорида по отношению к воде. Аналогичная ситуация при образовании **N** из **M**, а так как в **N** оба хлорид-иона эквивалентны, то замещение любого из них приводит к одинаковому продукту **O**. Стоит отметить, что *транс*-влияние NO -группы сильнее,

чем у хлорид-иона, что подтверждается константами K_{JL} и K_{KM} , значение которых больше единицы.



4. В этом пункте при написании концентраций имеется ввиду концентрация комплексной частицы.

$$K_{LM} = \frac{[M][Cl^-]}{[L]}; \quad K_{JL} = \frac{[L]}{[J]}; \quad K_{JK} = \frac{[K][Cl^-]}{[J]},$$

откуда можно выразить $[M]$ через $[K]$:

$$[M] = \frac{[K_{LM}][L]}{[Cl^-]} = \frac{[K_{LM}][K_{JL}][J]}{[Cl^-]} = \frac{[K_{LM}][K_{JL}][K][Cl^-]}{[Cl^-][K_{JK}]} = \frac{[K_{LM}][K_{JL}][K]}{[K_{JK}]}$$

$$\text{Тогда } K_{KM} = \frac{[M]}{[K]} = \frac{[K_{LM}][K_{JL}][K]}{[K_{JK}][K]} = \frac{[K_{LM}][K_{JL}]}{[K_{JK}]} = \frac{0.23 \cdot 83}{0.79} = 24.2$$

Иными словами, альтернативный путь из $K \rightarrow M$ это путь $K \rightarrow J \rightarrow L \rightarrow M$.

Для перехода из I в O с точки зрения термодинамики не важен путь (через K или через L). Рассмотрим путь $I \rightarrow J \rightarrow L \rightarrow M \rightarrow N \rightarrow O$,

$$\text{тогда } K_{IO} = K_{IJ} \cdot K_{JL} \cdot K_{LM} \cdot K_{MN} \cdot K_{NO} = 0.31 \cdot 83 \cdot 0.23 \cdot 0.072 \cdot 0.045 = 0.02.$$

Аналогичный ответ получится при пути $I \rightarrow J \rightarrow K \rightarrow M \rightarrow N \rightarrow O$:

$$K_{IO} = K_{IJ} \cdot K_{JK} \cdot K_{KM} \cdot K_{MN} \cdot K_{NO} = 0.31 \cdot 0.79 \cdot 24.2 \cdot 0.072 \cdot 0.045 = 0.02.$$

5. При постоянной концентрации $[Cl^-] = 1$ М легко определить какой формы больше всего, сравнив константы равновесия. Методом пристального взглядывания приведенных на схеме констант, можно заметить, что $K_{JL} = 83$ в разы больше всех остальных. И формы L в таком растворе будет больше всего.

Литература: Емельянов В.А. Образование и превращения нитрозокомплексов

рутения в хлоридных, нитритных, нитратных и аммиачных растворах: дис. д-ра хим. наук. Новосибирск, 2013.

Система оценивания

1	Металл X – 0.5 балла Соединения A – H по 1 баллу Реакции 1 – 9 по 1 баллу Структурные формулы D и E по 0.5 балла	0.5 балла 8 баллов 9 баллов 1 балл
2	Объяснение необходимости использования CO ₂ – 0.5 балла	0.5 балла
3	Структурные формулы J – O по 0.5 балла	3 балла
4	Расчет K _{KM} и K _Ю по 1 баллу	2 балла
5	Выбор L с обоснованием – 1 балл	1 балл
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи Н-8

Одним из способов идентификации простого вещества **X**, представленного в условии задачи, является расчёт его молярной массы исходя из кристаллографических данных. Однако ситуация осложнена тем, что в условии не дано число формульных единиц и плотность данного простого вещества. Последнюю можно вычислить исходя из содержания сплава и изменения объёма при его образовании. Предположим, что мы решили получить 100.00 г упомянутого сплава. Для этого необходимо взять 9.11 г **металла 1**, 53.92 г **металла 2** и 36.97 г простого вещества **X**. Вычислим объём сплава и суммарный объём простых веществ, взятых для сплавления:

$$V_{\text{сплава}} = \frac{m_{\text{сплава}}}{\rho} = \frac{100.00 \text{ г}}{8.80 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}} = 11.364 \text{ см}^3;$$

$$V_{\text{сумм}} = \frac{V_{\text{сплава}}}{1 - 0.05505} = \frac{11.364 \text{ см}^3}{0.94495} = 12.026 \text{ см}^3.$$

Для установления плотности **X** необходимо вычислить объём взятого простого вещества, используя данные о плотностях **металлов 1 и 2**:

$$V(\text{X}) = V_{\text{сумм}} - V_1 - V_2 = 12.026 \text{ см}^3 - \frac{9.11 \text{ г}}{8.90 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}} - \frac{53.92 \text{ г}}{5.90 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}} = 1.863 \text{ см}^3;$$

$$\rho(\text{X}) = \frac{m(\text{X})}{V(\text{X})} = \frac{36.97 \text{ г}}{1.863 \text{ см}^3} = 19.844 \frac{\text{г}}{\text{см}^3}.$$

Столь высокая плотность простого вещества обычно характерна для переходных металлов *5d*-ряда и актинидов. Исходя из кристаллографических данных и рассчитанной плотности простого вещества **X**, вероятно являющегося металлом, вычислим его молярную массу:

$$V = abc \cdot \sin \beta = 0.6183 \cdot 0.4822 \cdot 1.0964 \cdot \sin(101.79^\circ) \cdot 10^{-21} \text{ см}^3$$

$$= 3.200 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3;$$

$$M = \frac{\rho \cdot V \cdot N_a}{Z} = \frac{19.844 \frac{\text{г}}{\text{см}^3} \cdot 3.200 \cdot 10^{-22} \text{ см}^3 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}}{Z}$$

$$= \frac{3824.02}{Z} \frac{\text{г}}{\text{моль}}.$$

Согласно условию задачи, число формульных единиц в элементарной ячейке металла **X** равно некоторой степени двойки, поэтому рассмотрим возможные варианты:

x	$Z = 2^x$	$M(\text{X}), \frac{\text{г}}{\text{моль}}$	X	x	$Z = 2^x$	$M(\text{X}), \frac{\text{г}}{\text{моль}}$	x
4	16	239.00	U, Np, Pu	7	128	29.88	—
5	32	119.50	—	8	256	14.94	—
6	64	59.75	—	9	512	7.47	—

Поскольку для **урана, нептуния и плутония** в Периодической системе приведены молярные массы наиболее долгоживущих изотопов, то данный расчёт может указывать на любой из них. Элементы дальше плутония рассматривать не рационально, поскольку они не встречаются в природе. Более того, даже плутоний находится в основном в следовых количествах в урановых рудах, поскольку образуется при распаде ^{239}U .

Вещество **A**, в виде которого в основном применяется элемент **X**, образуется в ходе термического разложения соли **I** и при окислении кислородом воздуха бинарного вещества **C**. Логично предположить, что он представляет собой один из оксидов элемента **X**, который кристаллизуется в структурном типе флюорита CaF_2 , то есть представляет собой диоксид элемента **X**. Однако диоксиды известны для всех трёх упомянутых выше элементов – урана, нептуния и плутония.

В условии задачи сказано, что лишь в одном из веществ элемент **X** находится в своей максимальной степени окисления. Логичным кандидатом на эту роль

является вещество **K**, образующееся при длительной обработке смеси диоксида XO_2 и оксида лития с помощью кислорода. Оно содержит в своём составе атомы лития, **X** и кислорода, поэтому его простейшая формула может быть записана в виде Li_aXO_b . Определим высшую степень окисления этого элемента с помощью массовой доли лития в веществе **K**:

$$\omega(\text{Li}) = \frac{6.94a}{6.94a + 239 + 16.00b} = 0.0939;$$

$$6.94a + 239 + 16.00b = 73.91a;$$

$$66.97a - 16.00b = 239;$$

$$4.185a - b = 14.938.$$

Поскольку b является натуральным числом, дробная часть числа $4.185a$ должна быть записана в виде $**.938$ с учётом небольшой погрешности. Наименьший возможный вариант – $a = 5$, которому соответствует $b = 6$. Таким образом, состав вещества **K** описывается формулой Li_5XO_6 , то есть степень окисления **X** в нём равна $+7$. Данная степень окисления невозможна для урана, поэтому **X** может быть нептунием или плутонием.

Обратим внимание на бинарное соединение **C**, кристаллизующееся в структурном типе галита. Поскольку оно, согласно описанному механизму реакции, образуется при растворении полученного *in situ* мелкодисперсного **X** в жидком аммиаке, то помимо атома металла **X** вещество **C** может содержать один атом азота. Таким образом, формула вещества **C** может быть XN . Поскольку атом азота содержит нечётное число протонов, то в ядре **X** их должно быть чётное число. Этому условию соответствует **плутоний** ($Z = 94$). Поэтому **X** – **Pu**, **A** – PuO_2 , **K** – Li_5PuO_6 . Также на плутоний как элемент **X** в задаче указывает эпиграф, представляющий собой довольно известный диалог между Гленном Сиборгом, первооткрывателем плутония и научным советником президента США, и одним из сенаторов. Однажды во время жаркого спора последний спросил учёного: «Да что вы вообще знаете о плутонии?». Ответ был весьма прост: «Я открыл плутоний».

Поскольку вещество **В** образуется при обработке диоксида плутония с помощью иодида алюминия, оно может представлять собой бинарное соединение иода и плутония с формулой PuI_n , где $n \leq 3$ в силу ограничения молярной массы сверху. Поскольку **реакция 2** протекает без изменения степени окисления плутония, вещество **С** имеет состав **С** – PuN , тогда **В** – PuI_3 . Продукт растворения нитрида плутония в соляной кислоте представляет собой трихлорид **Д** – PuCl_3 . При добавлении к его раствору жёлтой кровавой соли образуется осадок гидрата гексацианоферрата(II) калия-плутония $\text{KPu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$, аналогичный берлинской лазури. Исходя из массовой доли азота определим, что $x = 7$, тогда **Е** – $\text{KPu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$.

Поскольку **реакция 9** протекает без изменения степени окисления плутония, а **реакция 8** представляет собой обычный ионный обмен, то **И** – $\text{Pu}(\text{IO}_3)_4$, а **Н** – $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$. При упаривании смеси нитратов таллия(I) и плутония(IV) из азотнокислого раствора образуется гексанитратоплутонат(IV) таллия(I) **Ж** – $\text{Tl}_2[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$, построенный аналогично церий-аммоний нитрату (CAN) $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$.

Вещество **Ф**, образующееся в ходе реакции ионного обмена, представляет собой комплекс плутония(III) с замещённым циклопентадиенил-анионом: **Ф** – PuCp^*_3 . Продукт его восстановления с помощью KC_8 содержит аналогичный анион двухвалентного плутония **Г** – $[\text{K}(\text{crypt-2.2.2})][\text{PuCp}^*_3]$.

X	A	B	C	D	E		
Pu	PuO_2	PuI_3	PuN	PuCl_3	$\text{KPu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O}$		
F	G			H	I	J	K
PuCp^*_3	$[\text{K}(\text{crypt-2.2.2})][\text{PuCp}^*_3]$			$\text{Pu}(\text{NO}_3)_4$	$\text{Pu}(\text{IO}_3)_4$	$\text{Tl}_2[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$	Li_5PuO_6

Уравнения реакций 1 – 11:

- 7) $6\text{PuO}_2 + 8\text{AlI}_3 \rightarrow 6\text{PuI}_3 + 3\text{I}_2 + 4\text{Al}_2\text{O}_3$
- 8) $2\text{PuI}_3 + 6\text{Na} + 2\text{NH}_3 \rightarrow 2\text{PuN} \downarrow + 6\text{NaI} + 3\text{H}_2 \uparrow$
- 9) $2\text{PuN} + 2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{PuO}_2 + \text{N}_2$
- 10) $\text{PuN} + 4\text{HCl} \rightarrow \text{PuCl}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$
- 11) $\text{PuCl}_3 + \text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{KPu}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 7\text{H}_2\text{O} \downarrow + 3\text{KCl}$
- 12) $\text{PuI}_3 + 3\text{KCp}^* \rightarrow \text{PuCp}^*_3 + 3\text{KI}$

- 13) $\text{PuCp}^*_3 + \text{KC}_8 + \text{crypt-2.2.2} \rightarrow [\text{K}(\text{crypt-2.2.2})][\text{PuCp}^*_3] + 8\text{C}$
- 14) $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 + 4\text{NaIO}_3 \rightarrow \text{Pu}(\text{IO}_3)_4\downarrow + 4\text{NaNO}_3$
- 15) $\text{Pu}(\text{IO}_3)_4 \rightarrow \text{PuO}_2 + 2\text{I}_2 + 5\text{O}_2$
- 16) $2\text{TlNO}_3 + \text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \rightarrow \text{Tl}_2[\text{Pu}(\text{NO}_3)_6]$
- 17) $10\text{Li}_2\text{O} + 4\text{PuO}_2 + 3\text{O}_2 \rightarrow 4\text{Li}_5\text{PuO}_6$

Плутоний получил своё название в честь карликовой планеты Плутон.
Англоязычная версия термина «карликовая планета» – “*dwarf planet*”.

Система оценивания:

1	Определение простого вещества X – 2 балла; Установление формул веществ A-K – по 1 баллу; <i>Если ответ не подтверждён логически или расчётом – 0 баллов.</i>	13 баллов
2	Уравнение реакций 1-11 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>	11 баллов
3	Заполнение пропуска в словосочетании – 1 балл.	1 балл
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи Н-9

1. Найдем функциональную зависимость плотности раствора (**SG**) от коэффициента преломления (**RI**), для этого возьмем крайние точки:

$$\begin{cases} 4.233 = k \cdot 1.6954 + b \\ 2.157 = k \cdot 1.4561 + b \end{cases}$$

$$k = 8.6753; b = -10.475$$

$$SG = 8.6753 \cdot RI - 10.475$$

Теперь по данным зависимости найдем плотности минералов **A-D**

$$A: SG = 8.6753 \cdot 1.7207 - 10.475 = 4.453 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$$

$$B: SG = 8.6753 \cdot 1.6318 - 10.475 = 3.681 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$$

$$C: SG = 8.6753 \cdot 1.5200 - 10.475 = 2.711 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$$

$$D: SG = 8.6753 \cdot 1.6133 - 10.475 = 3.520 \frac{\text{г}}{\text{мл}}$$

Посчитав Z для каждой ячейки (**A**: $Z = 4$, **B**: $Z = 2$, **C**: $Z = 6$, **D**: $Z = 8$), найдем молярные массы структурных единиц:

$$M_A = \frac{\rho \cdot V_{\text{яч}} \cdot N_A}{Z} = \frac{4.453 \cdot 8.306 \cdot 8.524 \cdot 6.043 \cdot 10^{-24} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{4} = 286.7 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$M_B = \frac{3.681 \cdot 6.643 \cdot 6.643 \cdot 9.766 \cdot 10^{-24} \cdot \sin 120^\circ \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{2} = 413.5 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

$$M_C = \frac{2.711 \cdot 4.990 \cdot 4.990 \cdot 17.06 \cdot 10^{-24} \cdot \sin 120^\circ \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{6} = 100.1 \text{ г/моль}$$

$$M_D = \frac{3.520 \cdot 3.567 \cdot 3.567 \cdot 3.567 \cdot 10^{-24} \cdot 6.02 \cdot 10^{23}}{8} = 12.0 \frac{\text{г}}{\text{моль}}$$

Проще всего определить **D** – простое вещество с молярной массой 12 г/моль – это **C (Diamond)**.

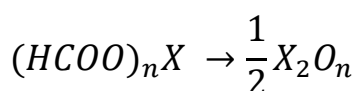
В **C** соотношение частиц (зеленых шариков и «треугольников» из серого шарика и трех атомов кислорода) 1:1. Частицы, содержащие кислород, имеют плоско-треугольную геометрию, подходит карбонат-анион (кремний обычно образует тетраэдр с атомами кислорода), тогда по молярной массе подходит **CaCO₃** (Calcite).

В минерале **B** найдем отношение атомов: $3\text{СТ}_3\text{O}_9$ (З – зеленый, С – серый, Т – телесный, О – кислород). Если вычесть массу атомов кислорода, то $M(3\text{СТ}_3) = 413.5 - 16 \cdot 9 = 269.5$ г/моль. Средняя молярная масса оставшихся атомов $269.5 / 3 = 89.8$ г/моль, суммарный заряд +18, то есть, хотя бы один из оставшихся атомов должен иметь заряд +4 или больше. Если учесть, что желто-зеленый цвет пламени придают обычно ионы бария, то расчет дополняется: суммарная молярная масса 4-х оставшихся атомов составляет $269.5 - 137.3 = 132.2$ г/моль. Средняя молярная масса оставшихся атомов $132.2 / 4 = 33.05$ г/моль, заряд +16. Подходят $\text{K}_2\text{P}_2\text{O}_7$, TiSi_3 . Наличие люминесценции и синего окраса (сапфир) указывает на титан. Поэтому, **B** – **BaTiSi₃O₉** (Benitoite).

В минерале **A** можно выделить тетраэдры фиолетовых (Ф) шаров с кислородом, столько же группировок ОН (красные и белые шары), в 2 раза больше серых (С) шаров, то есть $\text{C}_2(\text{FO}_4)\text{OH}$. Если из молярной массы **A** вычесть известные элементы, то останется $286.7 - 16 \cdot 5 - 1 = 205.7$ г/моль на 2 атома серого цвета и один атом фиолетового цвета. Суммарный заряд этих трех атомов должен быть +9 (+1,+1,+7; +2,+2,+5; +3,+3,+3; +4,+4,+1). Средняя молярная масса 3-х атомов

$205.7 / 3 = 68.57$ г/моль, значит, молярные массы этих элементов лежат в пределах от 54.8 до 82.3 г/моль ($\pm 20\%$). Единственным подходящим вариантом является Zn_2As , поэтому **A** – **$\text{Zn}_2\text{AsO}_4(\text{OH})$** (Adamite).

2. Данные ^1H -ЯМР указывают на то, что в **F** и **M** либо один атом водорода, либо их несколько, но они все эквивалентны. По химическому сдвигу можно сделать вывод, что водород в **F** соседствует с сильно электроотрицательной группой (группами) – альдегидной, карбоксильной, ароматическим фрагментом, а у **M** сдвиг не такой сильный, но больше, чем дает обычный метиловый или метиленовый углерод. Данные ^{13}C -ЯМР в **F** указывает на атом углерода карбоксильной или карбонильной групп, в **M** один атом карбоксильный/карбонильный, второй тип атомов – вторичный/третичный или спиртовой. Таким образом, в **F** и **M** есть углерод, водород, очень вероятно кислород, возможно, какие-то другие элементы. Данные ТГА указывают на то, что есть достаточно термостойкая часть в веществах **F** и **M**, например, металл. Это согласуется с ЯМР для углеродов с большим химическим сдвигом. Проще определить вещество **F** – в нем вероятен карбоксильный фрагмент, а наличие водорода со сдвигом 8.5 ppm указывает, что это формиат (учитывая, что все атомы углерода одинаковые). Проведем расчет по данным ТГА, вероятно, остаток после нагревания – это оксид металла, потеря массы составила 14.84 %.



$$\frac{1}{2}(2x + 16n) = 0.8516(x + 45n)$$

$$x = 204.4n$$

Ближе всего получается таллий. **F** – **$\text{Tl}(\text{HCOO})$** , формиат таллия (thallium Formate). Действительно, только один тип атомов углерода, один тип атомов водорода, подходят по химическому сдвигу.

Следовательно, **M** тоже состоит из атомов углерода, водорода, кислорода и таллия. Рассчитаем молярную массу **M** на один атом таллия, с учетом того, что при разложении **M**, остается оксид таллия(I):

$$\frac{204.4 \cdot 2 + 16}{0.8316 \cdot 2} = 255.4; \quad 255.4 - 204.4 = 51 \text{ г/моль}$$

Нечетная молярная масса остатка из углеродов, кислородов и водородов указывает на то, что либо водородов нечетное количество, либо надо взять четное количество атомов таллия. Например, 2 таллия дадут молярную массу остатка 102 г/моль, что соответствует малонат-иону. Проверим по данным ЯМР: действительно 2 типа атомов углерода, один из них карбоксильный, второй метиленовый, что соответствует величинам химических сдвигов. Типов атомов водорода только один, с несколько большим отклонением, чем у обычных водородов при вторичных атомах углерода из-за наличия рядом электроноакцепторных групп. **М** – **Tl₂(OOCCH₂COO)**, малонат таллия (thallium Malonate).

3. Так как нагревание происходит на воздухе (можно увидеть на графике), то логично предположить, что происходит частичное окисление оксида таллия(I) до оксида таллия (III).

4. По данным ТГА после 800 °С происходит резкая потеря массы, если учесть, что к этому моменту остаются только оксиды таллия, то можно сделать вывод, что начинается испарение оксидов с соответствующим уменьшением массы твердых/жидких веществ.

5. Рассчитаем молярную массу **Н** на 1 моль **М**:

$$510.8 \cdot 0.0901 = 46 \frac{\text{г}}{\text{моль}},$$

что соответствует молярной массе муравьиной кислоты. **Н** – **НСООН** (Hydrogencarboxylic acid). Тогда остается вещество **О** – **Tl₂(CO)₂** или **Tl₂C₂O₂**.

Источник: R. H. Jahns (1939). "Clerici solution for the specific gravity determination of small mineral grains" (PDF). American Mineralogist. 24: 116.

Система оценивания:

1.	Нахождение функциональной зависимости плотности раствора (<i>SG</i>) от коэффициента преломления (<i>RI</i>)	1 балл
	Расчет плотности минералов A – D по 1 баллу	4 балла
	Расчет молярных масс A – D по 2 балла	8 баллов
	Формула веществ A – D по 1 баллу	4 балла
2.	Формула веществ F и M по 2 балла	4 балла
3.	Указание на образование Tl ₂ O ₃	1 балл
4.	Указание на испарение	1 балл
5.	Формула вещества Н	1 балл
	Формула вещества О	1 балл
	Итого	25 баллов

Физическая химия

Решение задачи ФХ-1

1. Если все энергетические величины выражены в эВ, то χ_M также будет измеряться в эВ, χ_{II} будет иметь размерность эВ^{1/2}, а χ_O будет безразмерной.

2. При движении слева направо внутри периода электроотрицательность растёт, что можно связать с ростом заряда атомного ядра и, как результат, его способности притягивать электроны; при движении сверху вниз внутри группы – падает, потому что происходит существенное увеличение радиуса атома, сопровождающееся убылью энергии взаимодействия между ядром и валентными электронами.

3. Чтобы перевести кДж моль⁻¹ в эВ, необходимо умножить значение на 10³ и разделить на 1.602·10⁻¹⁹ и на число Авогадро:

$$IE(C) = 1086.4 \cdot 10^3 / (6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}) = 11.26 \text{ эВ};$$

$$EA(C) = 121.6 \cdot 10^3 / (6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}) = 1.26 \text{ эВ};$$

Тогда χ_M составит $(11.26 + 1.26)/2 = 6.26 \text{ эВ}$

4. Изменение энтальпии реакции может быть найдено как разность энергий разрывающихся и образующихся связей:

$$\Delta_r H^\circ(a) = E_{Cl-F} + E_{Br-I} - E_{I-F} - E_{Br-Cl}$$

Если выразить каждую энергию связи через формулу Полинга, то полусуммы, связанные с энергиями связи гомоядерных молекул E_{A-A} , сократятся, и останется только вклад, обусловленный электроотрицательностью атомов:

$$\Delta_r H^\circ(a) = (\chi_{II}(F) - \chi_{II}(Cl))^2 + (\chi_{II}(Br) - \chi_{II}(I))^2 - (\chi_{II}(F) - \chi_{II}(I))^2 - (\chi_{II}(Br) - \chi_{II}(Cl))^2$$

Заметим, что квадратичный характер члена $(\chi_{II}(A) - \chi_{II}(B))^2$ делает его вклад в энергетику незначительной при малой разнице в электроотрицательностях, однако он значительно возрастает, когда связь образуют заметно различающиеся по электроотрицательности элементы. Элементы-соседи (F и Cl, Br и I, Br и Cl) будут иметь не такую большую разницу в электроотрицательности, как далеко расположенные друг от друга F и I. Тогда вклад $(\chi_{II}(F) - \chi_{II}(I))^2$ в энтальпию реакции будет наибольшим, что сделает $\Delta_r H^\circ(a)$ отрицательной.

Аналогично стоит рассуждать и в оставшихся трёх случаях, учитывая следующий характер изменения электроотрицательностей:

б) $\chi_{\text{П}}(\text{F}) > \chi_{\text{П}}(\text{Cl}) > \chi_{\text{П}}(\text{Li}) > \chi_{\text{П}}(\text{Na})$, поэтому $\Delta_r H^\circ (\text{б}) > 0$;

в) $\chi_{\text{П}}(\text{F}) > \chi_{\text{П}}(\text{C}) > \chi_{\text{П}}(\text{H})$, поэтому $\Delta_r H^\circ (\text{в}) > 0$;

г) $\chi_{\text{П}}(\text{F}) > \chi_{\text{П}}(\text{I}) > \chi_{\text{П}}(\text{Ca}) > \chi_{\text{П}}(\text{K})$, поэтому $\Delta_r H^\circ (\text{б}) > 0$;

5. Энтальпия реакции в эВ составит:

$$\Delta_f H^\circ(\text{HF}) = -273.3 \cdot 10^3 / (6.022 \cdot 10^{23} \cdot 1.602 \cdot 10^{-19}) = -2.83 \text{ эВ}$$

Для процесса $1/2\text{H}_2 + 1/2\text{F}_2 = \text{HF}$ эта энтальпия может быть выражена через энергии связи:

$$\Delta_f H^\circ(\text{HF}) = 0.5E_{\text{H-H}} + 0.5E_{\text{F-F}} - E_{\text{H-F}}$$

Сопоставляя это выражение с уравнением 2, заметим, что это взятый с обратным знаком квадрат разности электроотрицательностей $(\chi_{\text{П}}(\text{F}) - \chi_{\text{П}}(\text{H}))^2$. Тогда $\chi_{\text{П}}(\text{F}) - \chi_{\text{П}}(\text{H}) = 1.68$, а $\chi_{\text{П}}(\text{H}) = 4.00 - 1.68 = 2.32 \text{ эВ}^{1/2}$.

6. Согласно уравнению 3:

$$E_{\text{H-F}} = \frac{E_{\text{F-F}} + E_{\text{H-H}}}{2} [1 + (4.00 - 3.04)^2] = 1.92 \frac{E_{\text{F-F}} + E_{\text{H-H}}}{2}$$

С другой стороны, из закона Гесса следует, что:

$$\frac{E_{\text{F-F}} + E_{\text{H-H}}}{2} - E_{\text{H-F}} = \Delta_r H^\circ = -2.83$$

Объединяя эти выражения, получим:

$$E_{\text{H-F}} = 0.92 \frac{E_{\text{F-F}} + E_{\text{H-H}}}{2} = 1.92(-2.83 + E_{\text{H-F}})$$

$$\text{Откуда } E_{\text{H-F}} = 5.91 \text{ эВ} = 570 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$$

7. Выразим k из уравнения и используем известные разности электроотрицательностей фтора и водорода ($1.68 \text{ эВ}^{1/2}$ для шкалы Полинга, 0.96 для шкалы Оганова):

$$k = - \frac{\ln(1 - \text{СИ}_{\text{H-F}} / 100\%)}{(\chi(\text{A}) - \chi(\text{B}))^2}$$

$$k_{\text{П}} = - \frac{\ln(1 - 50.71 / 100)}{1.68^2} = 0.25 \text{ эВ}^{-1}$$

$$k_{\text{О}} = - \frac{\ln(1 - 45.9 / 100)}{0.96^2} = 0.67$$

8. Рассчитаем разности электроотрицательностей элементов X и Y, а также Y и Z:

$$(\chi(X) - \chi(Y)) = \left[-\frac{\ln(1 - \text{СИ}_{X-Y} / 100\%)}{k_0} \right]^{1/2} = \pm 0.46$$

$$(\chi(Y) - \chi(Z)) = \left[-\frac{\ln(1 - \text{СИ}_{Y-Z} / 100\%)}{k_0} \right]^{1/2} = \pm 1.33$$

Сумма полученных значений есть разность $\chi(X) - \chi(Z)$, которая может равняться ± 1.79 или ± 0.87 . Первая величина довольно значительная и соответствует более полярному соединению, чем YZ. Тогда $\chi(X) - \chi(Z) = \pm 0.87$. Поскольку величина возводится в квадрат, знак не важен. Рассчитаем степень ионности:

$$\text{СИ}_{X-Z} = (1 - \exp[-0.67 \cdot (0.87)^2]) \cdot 100\% = 39.78\%$$

Использование неверного значения даёт результат 88.31%.

Система оценивания:

1	По 0.5 б за размерность в каждом случае	1.5 балла
2	По 0.5 б за характер изменения и по 0.5 б за объяснение в каждом случае	2 балла
3	Расчёт электроотрицательности	1.5 балла
4	Объяснение принципа оценки – 3 б Верный знак в каждом случае – по 0.5 б	5 баллов
5	Величина электроотрицательности	3 балла
6	Величина энергии связи (в эВ или кДж моль ⁻¹)	4 балла
7	Расчёт двух констант – по 2 б	4 балла
8	Расчёт степени ионности (их них расчёт модулей разностей электроотрицательностей – по 1 б)	4 балла
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи ФХ-2

1. Так как реакция лимитируется диффузией, которая прямо пропорциональна площади контакта двух фаз, найдем площади контакта двух фаз в явном виде. В неподвижном химическом стакане площадь контакта равна площади основания этого стакана:

$$S_1 = \pi R^2 = 3.14 \cdot \left(\frac{0.06}{2} \right)^2 = 2.826 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2.$$

При взбалтывании в воронке капли хлороформа образуют эмульсию, поэтому площадь контакта определяется суммарной площадью сферических капель хлороформа. Найдём количество капель:

$$V_{\text{капли}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 = \frac{4}{3} \cdot 3.14 \cdot \left(\frac{50 \cdot 10^{-6}}{2}\right)^3 = 6.541 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3.$$

$$N_{\text{капель}} = \frac{V_{\text{CHCl}_3}}{V_{\text{капли}}} = \frac{10 \cdot 10^{-6} \text{ м}^3}{6.541 \cdot 10^{-14} \text{ м}^3} = 1.529 \cdot 10^8.$$

Площадь поверхности одной капли:

$$S_{\text{капли}} = 4\pi R^2 = 4 \cdot 3.14 \cdot \left(\frac{50 \cdot 10^{-6}}{2}\right)^2 = 7.850 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2.$$

$$S_2 = S_{\text{капли}} \cdot N_{\text{капель}} = 1.200 \text{ м}^2.$$

Площадь контакта увеличилась в $1.2 / (2.826 \cdot 10^{-3}) = 425$ раз, поэтому начальная скорость реакции увеличилась в 425 раз.

2.

а) Начальная скорость реакции S_{N2} -замещения:

$$r_0 = k_2 [\text{NBu}_4^+ \text{CN}^-]_{(\text{орг.})} [\text{RBr}]_{(\text{орг.})},$$

где $[\text{NBu}_4^+ \text{CN}^-]_{(\text{орг.})}$ и $[\text{RBr}]_{(\text{орг.})}$ – концентрации составляющих после смешения двух фаз и установления межфазных равновесий, до того момента, как в заметной степени начинает протекать реакция S_{N2} -замещения. Таким образом, для расчёта начальной скорости нам необходимо найти эти концентрации.

Составим систему уравнений, основанную на приведённых константах равновесия и материальных балансах.

$$K_1 = \frac{[\text{NBu}_4^+ \text{CN}^-]_{(\text{орг.})}}{[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}}; K_3 = \frac{[\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-]_{(\text{орг.})}}{[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})}}$$

Материальный баланс по NBu_4^+ :

$$C_0^{\text{NBu}_4^+} = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} + [\text{NBu}_4^+ \text{CN}^-]_{(\text{орг.})} + [\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-]_{(\text{орг.})}$$

Материальный баланс по CN^- :

$$C_0^{\text{CN}^-} = [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} + [\text{NBu}_4^+ \text{CN}^-]_{(\text{орг.})}$$

Материальный баланс по Br^- :

$$C_0^{\text{Br}^-} = [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} + [\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-]_{(\text{орг.})}$$

Данные материальные балансы справедливы только для п. 2(а), так как объёмы двух фаз в этом случае равны.

$$\begin{cases} 0.02 = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} + K_1[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})}[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} + K_3[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}[\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} \\ 0.04 = [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} + K_1[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})}[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} \\ 0.02 = [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} + K_3[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}[\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} \end{cases}$$

$$\begin{cases} 0.02 = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}(1 + K_1[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} + K_3[\text{Br}^-]_{(\text{вод.})}) \\ [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.04}{1 + K_1[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} \\ [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.02}{1 + K_3[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} \end{cases}$$

Таким образом, получаем уравнение:

$$0.02 = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} \left(1 + \frac{0.04K_1}{1 + K_1[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} + \frac{0.02K_3}{1 + K_3[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} \right)$$

Откуда $[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} = 1.313 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, тогда $[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.04}{1 + K_1[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} = 0.02217 \text{ М}$

$$[\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})} = K_1[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})}[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} = 0.01784 \text{ М}$$

Так как алкилбромид в этот момент времени не успевает в заметной степени прореагировать, а в водную фазу он не переходит, его концентрация остается равной начальной. Таким образом:

$$r_0 = k_2[\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})}[\text{RBr}]_{(\text{орг.})} = 3.25 \cdot 10^{-2} \cdot 0.01784 \cdot 0.01 = 5.798 \cdot 10^{-6} \text{ М/с}$$

б) Разные объёмы органической и водной фаз вносят лишь небольшое изменение в материальные балансы:

$$n_0^{\text{NBu}_4^+} = n_{(\text{вод.})}^{\text{NBu}_4^+} + n_{(\text{орг.})}^{\text{NBu}_4^+\text{CN}^-} + n_{(\text{орг.})}^{\text{NBu}_4^+\text{Br}^-}$$

$$n_0^{\text{CN}^-} = n_{(\text{вод.})}^{\text{CN}^-} + n_{(\text{орг.})}^{\text{NBu}_4^+\text{CN}^-}$$

$$n_0^{\text{Br}^-} = n_{(\text{вод.})}^{\text{Br}^-} + n_{(\text{орг.})}^{\text{NBu}_4^+\text{Br}^-}$$

$$\begin{cases} C_0^{\text{NBu}_4^+} V_{(\text{вод.})} = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} V_{(\text{вод.})} + [\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})} V_{(\text{орг.})} + [\text{NBu}_4^+\text{Br}^-]_{(\text{орг.})} V_{(\text{орг.})} \\ C_0^{\text{CN}^-} V_{(\text{вод.})} = [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} V_{(\text{вод.})} + [\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})} V_{(\text{орг.})} \\ C_0^{\text{Br}^-} V_{(\text{вод.})} = [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} V_{(\text{вод.})} + [\text{NBu}_4^+\text{Br}^-]_{(\text{орг.})} V_{(\text{орг.})} \end{cases}$$

Учитывая, что $\frac{V_{(\text{орг.})}}{V_{(\text{вод.})}} = 3$, получим:

$$\begin{cases} 0.02 = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} (1 + 3K_1[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} + 3K_3[\text{Br}^-]_{(\text{вод.})}) \\ [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.04}{1 + 3K_1[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} \\ [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.02}{1 + 3K_3[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} \end{cases}$$

Откуда $[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} = 4.734 \cdot 10^{-4} \text{ M}$, тогда $[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.04}{1 + 3K_1[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} = 0.02139 \text{ M}$

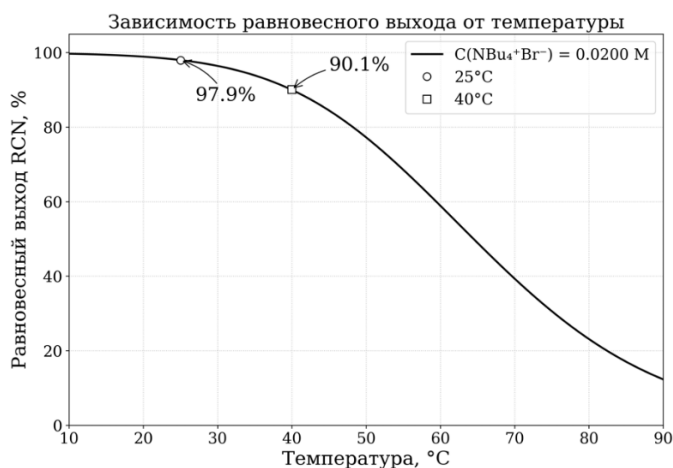
$$[\text{NBu}_4^+ \text{CN}^-]_{(\text{орг.})} = K_1[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})}[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} = 6.204 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Тогда:

$$\begin{aligned} r_0 &= k_2[\text{NBu}_4^+ \text{CN}^-]_{(\text{орг.})}[\text{RBr}]_{(\text{орг.})} = 3.25 \cdot 10^{-2} \cdot 6.204 \cdot 10^{-3} \cdot 0.01 = \\ &= 2.016 \cdot 10^{-6} \text{ M/c} \end{aligned}$$

В сравнении с п. 2(а) начальное относительное количество нуклеофила уменьшилось в 3 раза. Так как в п. 2(а) объёмы фаз относились как 1 : 1, а в п. 2(б) как 1 : 3, следовательно, можно было ожидать понижения начальной скорости примерно в 3 раза, то есть до $\frac{5.798}{3} \cdot 10^{-6} = 1.933 \cdot 10^{-6} \text{ M/c}$. Такая оценка скорости реакции оценивается только половиной баллов, так как она не учитывает изменения положения равновесий.

3. Процесс межфазного переноса цианид-иона происходит в большей степени при повышенной температуре, так как реакция эндотермическая. Тем не менее, несмотря на более эффективный перенос цианид-иона, равновесный выход реакции нуклеофильного замещения понижается, что указывает на экзотермический характер реакции $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещения. Зависимость равновесного выхода RCN от температуры представлена на графике:



4. Известно, что реакция S_N2-замещения в данных условиях приходит в равновесное состояние спустя 40 минут интенсивного перемешивания, поэтому через полторы минуты после смешения степень превращения алкилбромидов всё ещё незначительна. В таком случае концентрация продукта реакции пренебрежимо мала, как и скорость обратной реакции, которую при малых степенях превращения алкилбромидов можно не учитывать. Таким образом, для расчёта концентрации алкилбромидов через полторы минуты будем учитывать только прямую реакцию:

$$-\frac{d[\text{RBr}]_{(\text{орг.})}}{dt} = k_2[\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})}[\text{RBr}]_{(\text{орг.})}$$

Ввиду быстрых равновесий межфазного переноса, концентрация $[\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})}$ в ходе реакции остаётся постоянной, поэтому в данном случае S_N2-замещение подчиняется кинетике 1-го порядка. Тогда:

$$[\text{RBr}]_{(\text{орг.})} = [\text{RBr}]_{(\text{орг.}),0} \cdot e^{-k_2[\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})}t}$$

$$[\text{RBr}]_{(\text{орг.})} = 0.01 \cdot e^{-3.25 \cdot 10^{-2} \cdot 0.01784 \cdot 90} = 9.491 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Таким образом, степень превращения алкилбромидов составила 5 %. Если для расчёта использовать значение $[\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})} = 0.01 \text{ М}$, степень превращения составит 2.9 %.

5. Для определения k_{-2} необходимо рассчитать константу равновесия реакции S_N2-замещения:

$$K_2 = \frac{[\text{NBu}_4^+\text{Br}^-]_{(\text{орг.})}[\text{RCN}]_{(\text{орг.})}}{[\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})}[\text{RBr}]_{(\text{орг.})}} = \frac{k_2}{k_{-2}}$$

Поэтому необходимо узнать равновесные концентрации участников данной реакции. Так как равновесная степень превращения алкилбромидов в данных условиях составила 98 %, то:

$$[\text{RBr}]_{(\text{орг.})} = 0.01 \cdot 0.02 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

$$[\text{RCN}]_{(\text{орг.})} = 0.01 \cdot 0.98 = 9.8 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

Для нахождения остальных равновесных концентраций необходимо решить систему уравнений, похожую на использованную в п. 2, но с учётом произошедшей реакции:

$$\begin{cases} C_0^{\text{NBu}_4^+} = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} + [\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})} + [\text{NBu}_4^+\text{Br}^-]_{(\text{орг.})} \\ C_0^{\text{CN}^-} = [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} + [\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})} + [\text{RCN}]_{(\text{орг.})} \\ C_0^{\text{Br}^-} = [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} + [\text{NBu}_4^+\text{Br}^-]_{(\text{орг.})} + [\text{RBr}]_{(\text{орг.})} \end{cases}$$

Также изменяется начальное количество бромид-иона, для которого теперь нужно учитывать то, что он также поступает из алкилбромида в ходе реакции.

$$\begin{cases} 0.02 = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} (1 + K_1 [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} + K_3 [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})}) \\ 0.04 = [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} + K_1 [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} + 9.8 \cdot 10^{-3} \\ 0.02 + 0.01 = [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} + K_3 [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} + 2 \cdot 10^{-4} \end{cases}$$

$$\begin{cases} 0.02 = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} (1 + K_1 [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} + K_3 [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})}) \\ [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.0302}{1 + K_1 [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} \\ [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.0298}{1 + K_3 [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} \end{cases}$$

Откуда $[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} = 1.910 \cdot 10^{-3} \text{ М}$, $[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} = 0.01392 \text{ М}$, $[\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} = 0.02799 \text{ М}$, тогда

$$[\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-]_{(\text{орг.})} = K_3 [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} = 1.807 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$[\text{NBu}_4^+ \text{CN}^-]_{(\text{орг.})} = K_1 [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} = 0.01629 \text{ М}$$

$$K_2 = \frac{[\text{NBu}_4^+ \text{Br}^-]_{(\text{орг.})} [\text{RCN}]_{(\text{орг.})}}{[\text{NBu}_4^+ \text{CN}^-]_{(\text{орг.})} [\text{RBr}]_{(\text{орг.})}} = \frac{k_2}{k_{-2}} = \frac{1.807 \cdot 10^{-3} \cdot 9.8 \cdot 10^{-3}}{0.01629 \cdot 2 \cdot 10^{-4}} = 5.435$$

$$k_{-2} = \frac{k_2}{5.435} = \frac{3.25 \cdot 10^{-2}}{5.435} = 5.980 \cdot 10^{-3} \text{ М}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$$

Для определения энергии активации нам нужно определить тепловой эффект реакции $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещения, так как:

$$\Delta_r H_{\text{S}_{\text{N}}2}^0 = E_{a,2} - E_{a,-2}$$

Сперва пересчитаем все константы равновесия на 40°С . В целом, для K_1 и K_3 это не обязательно, потому что тепловые эффекты соответствующих реакций малы по модулю, а значит, значения K почти не зависят от температуры в малом диапазоне. Такое решение (с обоснованием) засчитывается полным баллом. Тем не менее:

$$K_{1,40^\circ\text{С}} = 642.4; \quad K_{3,40^\circ\text{С}} = 37.4$$

Для определения теплового эффекта реакции $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещения необходимо найти константу равновесия K_2 при 40°С . Так как изменился лишь равновесный выход:

$$[\text{RBr}]_{(\text{орг.})} = 0.01 \cdot 0.1 = 1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$[\text{RCN}]_{(\text{орг.})} = 0.01 \cdot 0.9 = 9 \cdot 10^{-3} \text{ М}$$

$$\begin{cases} 0.02 = [\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}(1 + K_1[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} + K_3[\text{Br}^-]_{(\text{вод.})}) \\ [\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.031}{1 + K_1[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} \\ [\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} = \frac{0.029}{1 + K_3[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}} \end{cases}$$

Откуда $[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} = 1.760 \cdot 10^{-3}$, $[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})} = 0.01455 \text{ M}$, $[\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} = 0.02721 \text{ M}$, тогда

$$[\text{NBu}_4^+\text{Br}^-]_{(\text{орг.})} = K_3[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})}[\text{Br}^-]_{(\text{вод.})} = 1.791 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})} = K_1[\text{CN}^-]_{(\text{вод.})}[\text{NBu}_4^+]_{(\text{вод.})} = 0.01645 \text{ M}$$

$$K_{2,40^\circ\text{C}} = \frac{[\text{NBu}_4^+\text{Br}^-]_{(\text{орг.})}[\text{RCN}]_{(\text{орг.})}}{[\text{NBu}_4^+\text{CN}^-]_{(\text{орг.})}[\text{RBr}]_{(\text{орг.})}} = 0.98$$

Таким образом,

$$\Delta_r H_{S_{N2}}^0 = \frac{R \cdot \ln\left(\frac{K_{2,40^\circ\text{C}}}{K_{2,25^\circ\text{C}}}\right)}{\frac{1}{298} - \frac{1}{313}} = -88.56 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

$$E_{a,-2} = E_{a,2} - \Delta_r H_{S_{N2}}^0 = 74.26 + 88.56 = 162.82 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

6. Катализатор межфазного переноса $\text{NBu}_4^+\text{Br}^-$ является полноценным участником обратной реакции (2) и расходуется в её ходе. Таким образом, изменение его концентрации будет влиять на $\Delta_r G$ (не $\Delta_r G^\circ$). В зависимости от положения равновесий, выход реакции может как повышаться с увеличением концентрации $\text{NBu}_4^+\text{Br}^-$ (более эффективный перенос цианид-иона), так и уменьшаться (смещение равновесия K_2). Ответ “не влияет на положение равновесия” без аргументации не засчитывается.

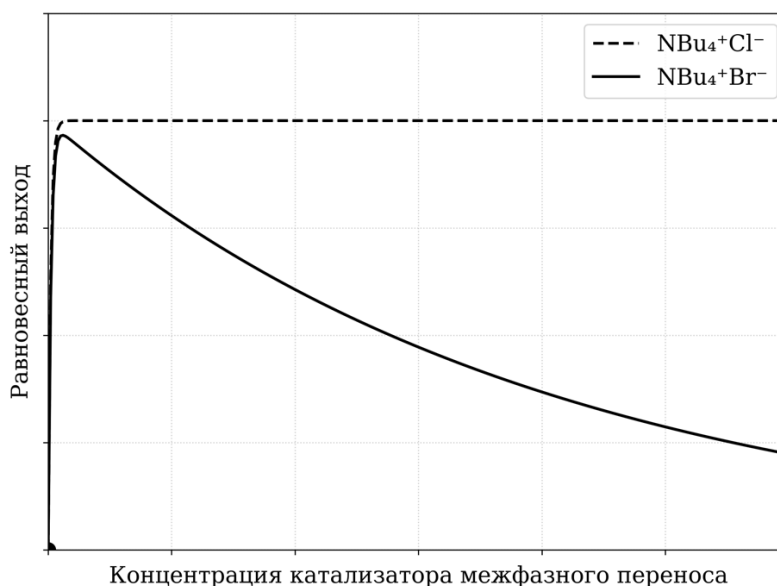
Замена катализатора на $\text{NBu}_4^+\text{Cl}^-$ аналогичной концентрации будет повышать выход реакции за счёт того, что изначально в водной фазе Br^- будет отсутствовать, поэтому равновесие будет более смещено в сторону переноса $\text{NBu}_4^+\text{Br}^-$ из органической фазы в водную. Ответ “не влияет на положение равновесия” без аргументации не засчитывается.

В отсутствие межфазного катализатора реакция практически не протекает, поэтому выход реакции стремится к нулю. При повышении концентрации $\text{NBu}_4^+\text{Br}^-$ равновесный выход реакции повышается за счет того, что начинает происходить межфазный перенос цианид-иона и почти сразу достигает максимума. При большой концентрации $\text{NBu}_4^+\text{Br}^-$ выход будет понижаться, потому что $\text{NBu}_4^+\text{Br}^-$ является

участником обратной реакции (2) и будет смещать равновесие в сторону реагентов. Количество цианид-иона в органической фазе при этом не может превысить его начальное количество в воде, поэтому эффект улучшенного переноса цианида ограничен, а эффект смещения равновесия влево за счёт увеличения концентрации $\text{NBu}_4^+\text{Br}^-$ при этом ограничен лишь его растворимостью. **Зависимость с экстремумом. Величина экстремума зависит от температуры и концентраций других составляющих.**

При замене катализатора на $\text{NBu}_4^+\text{Cl}^-$ равной концентрации равновесный выход реакции будет выше, так как изначально в водной фазе Br^- будет отсутствовать, поэтому равновесие будет более смещено в сторону переноса $\text{NBu}_4^+\text{Br}^-$ из органической фазы в водную. Максимальное количество образующегося в ходе реакции $\text{NBu}_4^+\text{Br}^-$ при этом не превысит начального количества алкилбромиды, поэтому дальнейшее увеличение концентрации $\text{NBu}_4^+\text{Cl}^-$ будет сказываться лишь на улучшенной эффективности переноса цианид-иона, что будет повышать равновесный выход. **Монотонно возрастающая зависимость, на всей области лежащая выше зависимости для $\text{NBu}_4^+\text{Br}^-$, асимптотически приближающаяся к некоторому предельному значению, зависящему от температуры и концентрации других составляющих.**

Таким образом, зависимость равновесного выхода от концентрации катализатора межфазного переноса имеет следующий вид:



Система оценивания:

1	Верный расчёт отношения скоростей реакций – 2 балла. (арифметические ошибки – штраф 1 балл, но не меньше 0 баллов за пункт)	2 балла
2	Расчёт начальной скорости реакции в пункте (а) – 3 балла, из которых: материальный баланс по NBU_4^+ – 0.5 балла, материальный баланс по CN^- – 0.5 балла, материальный баланс по Br^- – 0.5 балла, решение системы уравнений – 1 балл, начальная скорость реакции – 0.5 балла. Расчёт начальной скорости реакции в пункте (б) – 2.5 балла, из которых: верный учёт соотношения объёмов фаз в материальном балансе – 1 балл, решение системы уравнений – 1 балл, начальная скорость реакции – 0.5 балла. (арифметические ошибки – штраф 1 балл, логические ошибки – штраф 2 балла, но не меньше 0 баллов за пункт)	5.5 баллов
3	Вывод о повышении эффективности переноса цианид-иона при повышенной температуре (с упоминанием эндотермического характера реакции) – 1 балл. Объяснение снижения равновесного выхода с указанием на экзотермический характер реакции замещения или бóльшую величину $E_{a,-2}$ – 2 балла.	3 балла
4	Степень превращения алкилбромиды (%) – 4 балла, из которых: Обоснование применимости уравнения для реакции псевдопервого порядка – 1 балл, пренебрежение обратной реакцией ввиду малой степени превращения – 1 балл, расчёт степени превращения – 2 балла. (арифметические ошибки – штраф 1 балл, логические ошибки – штраф 2 балла, неправильные единицы измерения ответа (не %) – 1 балл, но не меньше 0 баллов за пункт)	4 балла
5	Расчёт k_{-2} – 3 балла, из которых: расчёт равновесных концентраций составляющих системы – 2 балла, использование K_2 для расчёта k_{-2} – 1 балл. Расчёт $E_{a,-2}$ – 3.5 балла, из которых пересчёт $K_{1,40^\circ\text{C}}$ и $K_{3,40^\circ\text{C}}$ – 1 балл (отсутствие пересчёта без обоснования – штраф 1 балл), расчёт равновесных концентраций – 1 балл, расчёт $K_{2,40^\circ\text{C}}$ – 0.5 балла и расчёт $E_{a,-2}$ – 1 балл. (арифметические ошибки – штраф 1 балл, логические ошибки – штраф 2 балла, но не меньше 0 баллов за пункт)	6.5 баллов
6	Объяснение влияния концентрации катализаторов на равновесный выход – по 1 баллу, правильный вид графика – 2 балла.	4 балла
Итого: 25 баллов		

Решение задачи ФХ-3

1. Исходя из условия задачи, интермедиатами, к которым необходимо применить принцип стационарных концентраций, являются все вещества, кроме четырех перечисленных продуктов, а также, очевидно, исходных реагентов – алкена и озона. По условию стационарности скорость образования таких интермедиатов должна быть равна скорости их расходования. Запишем данные условия для всех интермедиатов:

Озонид A	$r_1 = r_{-1} + r_2$
Цвиттер-ион B	$r_2 = r_3 + r_4 + r_5$
C_3H_5OOH	$r_5 = r_6$
$AcCH_2 \cdot$	$r_6 = r_8 + r_9$
$HO \cdot$	$r_6 = r_7 + r_8$
$H \cdot$	$r_7 = r_9$

Выразим концентрацию **B** через концентрации других веществ. По условию квазистационарности концентрации **B**, получаем:

$$k_2 \cdot [A] = [B] \cdot (k_3 \cdot [\text{ацетон}] + k_4 + k_5)$$

Так как требуется получить начальную скорость образования гидроксиацетона, начальная концентрация ацетона $[\text{ацетон}]_0 \approx 0$, тогда

$$[B] = \frac{k_2 \cdot [A]}{k_3 \cdot [\text{ацетон}] + k_4 + k_5}$$

Концентрацию озонида **A** также можно выразить с помощью условия $\frac{d[A]}{dt} = 0$:

$$k_1 \cdot [\text{алкен}] \cdot [O_3] = (k_{-1} + k_2) \cdot [A]$$

$$[A] = \frac{k_1 \cdot [\text{алкен}] \cdot [O_3]}{k_{-1} + k_2}$$

Начальная скорость образования всех стабильных продуктов озонлиза дается выражением:

$$\begin{aligned} r_c &= r_2 - r_3 + r_3 + r_4 - r_7 + r_7 + r_8 + r_9 = r_2 + r_4 + r_8 + r_9 = r_2 + r_4 + r_6 \\ &= r_2 + r_4 + r_5 = k_2 \cdot [A] + (k_4 + k_5) \cdot [B] \end{aligned}$$

Подставляя выражения для концентраций **A** и **B**, полученные ранее, получаем:

$$r = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{алкен}] \cdot [O_3] (k_3 \cdot [\text{ацетон}] + 2k_4 + 2k_5)}{(k_{-1} + k_2)(k_3 \cdot [\text{ацетон}] + k_4 + k_5)}.$$

На скорость реакции не влияют концентрации диметилдиоксирана, гидроксиацетона, озонида С.

2. В приближении [ацетон] = 0:

$$r = \frac{2 \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot [\text{алкен}] \cdot [\text{O}_3]}{k_{-1} + k_2}$$

Реакция имеет **первый порядок по алкену и первый по озону**.

3. Согласно приведенной кинетической схеме, смесь ацетона и интермедиата В, образующаяся из моль-озонида А, частично превращается в озонид С, а оставшаяся часть идет на образование прочих продуктов, причем ацетон в данных превращениях, согласно схеме, формально не расходуется. Тогда суммарное количество вещества гидроксиацетона и диметилдиоксирана численно равно количеству вещества ацетона. Тогда, если обозначить количество вещества диметилдиоксирана за x , 1 моль продуктов будет соответствовать суммарному количеству ацетона и озонида С, т.е. $61x$. Следовательно, $n(\text{ацетон}) = 11/61 = 0.18$ моль, $n(\text{С}) = 50/61 = 0.82$ моль, $n(\text{гидроксиацетон}) = 0.18 \cdot (10/11) = 0.164$ моль, $n(\text{диоксиран}) = 0.18 \cdot (1/11) = 0.016$ моль.

Оценивается и иное решение с верным ответом (например, с записью материальных балансов по углероду и кислороду).

4. Простейшим способом оценки радиуса внешней сферы r_3 является расчет длины проекции связи С–Н на высоту тетраэдра, суммируемой с длиной связи С–С и половиной длины связи С=С:

$$r_3 = 1.09 \cdot \cos(70.5^\circ) + 1.54 + \frac{1.34}{2} = 2.574 \text{ \AA}$$

Точное значение, полученное с помощью квантовомеханической оптимизации геометрии молекулы, составляет около $2.65 \text{ \AA}$. Таким образом, полученное ранее значение можно считать достаточно близким к истинному. Тогда объем внешней сферы:

$$V_{\text{внеш}} = \frac{4}{3} \pi r_3^3 = 71.423 \text{ \AA}^3$$

Радиус внутренней сферы рассчитывается аналогичным образом ($r_1 = \frac{1}{2} l(\text{C}=\text{C}) = 0.67 \text{ \AA}$):

$$V_{\text{внутр}} = \frac{4}{3} \pi r_1^3 = 1.260 \text{ \AA}^3$$

Тогда общий стерический фактор S равен:

$$S = 4s = \frac{4}{\Delta V} = \frac{4}{70.163} = 0.057$$

Общий индуктивный эффект, согласно условию, равен $I = 4i = 0.196$.

Тогда $\chi = I - S = 0.196 - 0.057 = 0.139$.

*Примечание: при решении оценивается любой **разумный** вариант оценки внешнего радиуса, приводящий к значению, близкому к истинному.*

5. Согласно значениям i и s , добавление каждой новой метильной группы к кратной связи увеличивает скорость реакции присоединения озона к кратной связи, поскольку электронный фактор доминирует над стерическим.

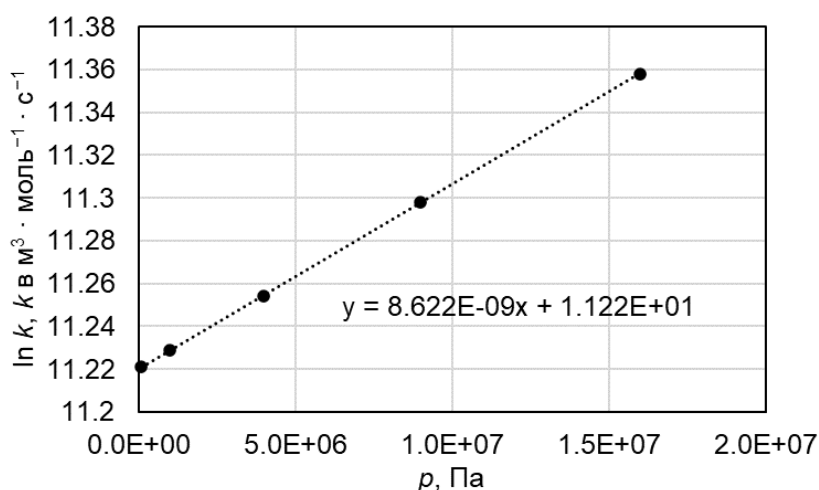
6. Поскольку перед частной производной в формуле для расчета объема активации стоит знак «-», можно сделать вывод, что при отрицательных значениях объема активации реакция будет ускоряться с ростом давления и наоборот; для процессов с положительным объемом активации будет наблюдаться обратное влияние.

7. Для начала пересчитаем значения скорости реакции в величины логарифмов констант скоростей, используя единицы СИ:

r_0 , моль $\cdot$ м ⁻³ $\cdot$ с ⁻¹	$1.244 \cdot 10^8$	$1.254 \cdot 10^8$	$1.286 \cdot 10^8$	$1.343 \cdot 10^8$	$1.426 \cdot 10^8$
$\ln k$, k в м ³ $\cdot$ моль ⁻¹ $\cdot$ с ⁻¹	11.221	11.229	11.254	11.298	11.358
p , Па	$1 \cdot 10^5$	$1 \cdot 10^6$	$4 \cdot 10^6$	$9 \cdot 10^6$	$16 \cdot 10^6$

Величины k получены как $k = r/[O_3][\text{алкен}]$, при этом $[O_3] = 0.196$ моль/м³, $[\text{алкен}] = 8500$ моль/м³.

Построим график зависимости в координатах $\ln k - p$ и найдем значение тангенса угла наклона:



Полученное значение, согласно уравнению для расчета объема активации, соответствует величине $-\frac{\Delta V^\ddagger}{RT}$, откуда

$$\begin{aligned}\Delta V^\ddagger &= -(8.3145 \cdot 298.15) \cdot 8.622 \cdot 10^{-9} = -2.137 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \\ &= -21.37 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}\end{aligned}$$

8. При введении в систему дихлорметана объем активации будет уменьшаться (увеличиваться по модулю), поскольку дихлорметан обладает свойствами полярного растворителя и стабилизирует переходное состояние диполярного циклоприсоединения; данное явление также известно как *эффект электрострикции*.

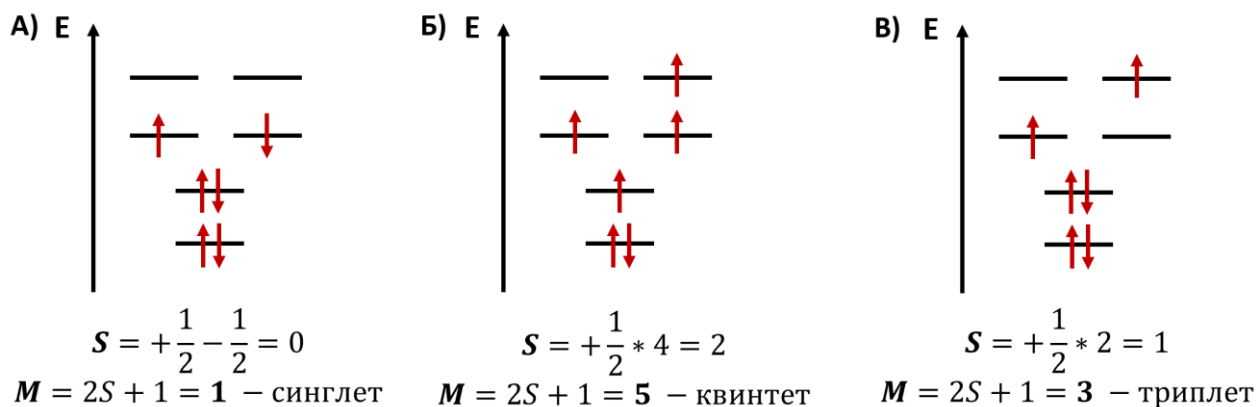
Добавление к алкену гексана, напротив, приведет к увеличению объема активации, поскольку он является неполярным растворителем, не обладает специфической сольватацией по отношению к реагентам и переходному состоянию и действует исключительно как разбавитель.

Система оценивания:

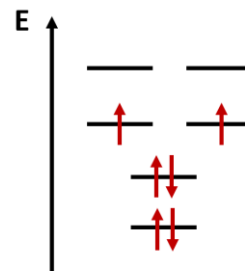
1	Выражение для скорости – 3 балла Концентрации, не влияющие на скорость – 1 балл	4 балла
2	Упрощенное выражение – 2 балла Порядки реакции – 1 балл	3 балла
3	Верный расчет – 3 балла	3 балла
4	Оценка внешнего радиуса адекватным способом – 3 балла Значения S и x – по 0.5 баллу	4 балла
5	Ответ с объяснением – 1 балл	1 балл
6	Ответ с объяснением – 2 балла	2 балла
7	Верный переход к единицам СИ в скорости – 1 балл Учет верных концентраций озона и алкена – по 1 баллу Построение графика или использование МНК – 1 балл Значение объема активации – 2 балла	6 баллов
8	Ответ с объяснением для каждого из растворителей – по 1 баллу	2 баллов
ИТОГО: 25 баллов		

Решение задачи ФХ-4

1. Для начала необходимо определить суммарный спин S каждого из состояний (с учетом проекций), после чего рассчитать мультиплетность по формуле $2S + 1$. Спаренные электроны в расчете можно автоматически не учитывать, поскольку их суммарный вклад в спин равен 0.



Для изображения основного состояния необходимо придерживаться правил минимума энергии – электроны должны лежать как можно ниже на орбиталях, а в спорных ситуациях выбирается состояние с максимальным спином (правило Хунда), имеющее наибольшую обменную энергию. Данным условиям удовлетворяет распределение электронов, изображенное справа.



2. Общий способ поиска ответа на вопрос «разрешена или запрещена реакция» представлен в условии на примере взаимодействия $\text{CH}_3\cdot$ и $\text{OH}\cdot$: необходимо рассмотреть не изолированные спиновые состояния взаимодействующих молекул, а общее состояние в момент взаимодействия – в так называемой контактной радикальной паре. Если в рамках этой пары мы можем согласовать спины реагентов и продуктов, то реакция является разрешенной.

${}^T\text{O}_2 + \text{Xe} \equiv [\uparrow\uparrow + \uparrow\downarrow];$ ${}^S\text{O}_2 + \text{Xe} \equiv [\uparrow\downarrow + \uparrow\downarrow]$	Все электроны ксенона спарены, то есть он свое состояние не меняет, поэтому мультиплетность кислорода за время протекания реакции тоже не должна поменяться. Реакция запрещена.
---	---

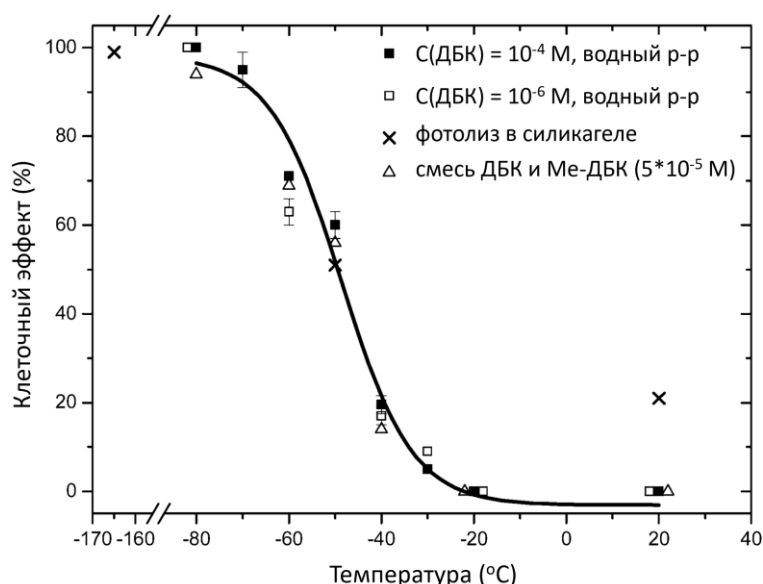
$\text{N}_2\text{O} \equiv [\uparrow\downarrow]$ $\text{N}_2 + \text{O} \equiv [\uparrow\downarrow + \uparrow\uparrow]$	В молекуле N_2O все электроны спарены (синглетное состояние). В основном состоянии атома кислорода два электрона на 2р орбитали не спарены и имеют одинаковые проекции (по правилу Хунда) – триплетное состояние; наличие азота на триплетное состояние не влияет. Реакция запрещена.
$2\text{CH}_3 \cdot \equiv [\uparrow + \downarrow];$ $\text{C}_2\text{H}_6 \equiv [\uparrow\downarrow]$	У этана все электроны спарены; если мы возьмем спины метильных радикалов с противоположными проекциями, то они так же будут давать синглетное состояние. Реакция разрешена.
$^s\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{Cyclopropane}$	В продукте все электроны спарены, состояние синглетное. В обоих реагентах все электроны так же спарены, поэтому состояние тоже синглетное. Реакция разрешена и идет именно с синглетным карбеном.
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{H} + ^T\text{O}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O-OH}$	В продукте все электроны спарены, состояние синглетное. Реагент состоит из комбинации синглетного и триплетного реагента $[\uparrow\downarrow + \uparrow\uparrow]$, которые не могут дать синглетного состояния. Реакция запрещена.

3. Доля синглетного кислорода по определению рассчитывается как отношение количества атомов синглетного кислорода N_S к количеству всех молекул кислорода (синглетных N_S и триплетных N_T):

$$\frac{N_S}{N_S + N_T} = \frac{\text{const} \cdot M_S \cdot e^{-\frac{E_S}{kT}}}{\text{const} \cdot M_S \cdot e^{-\frac{E_S}{kT}} + \text{const} \cdot M_T \cdot e^{-\frac{E_T}{kT}}} = \frac{M_S \cdot e^{\frac{E_T - E_S}{kT}}}{M_S \cdot e^{\frac{E_T - E_S}{kT}} + M_T} \approx \frac{M_S \cdot e^{\frac{-\Delta E}{kT}}}{M_T}$$

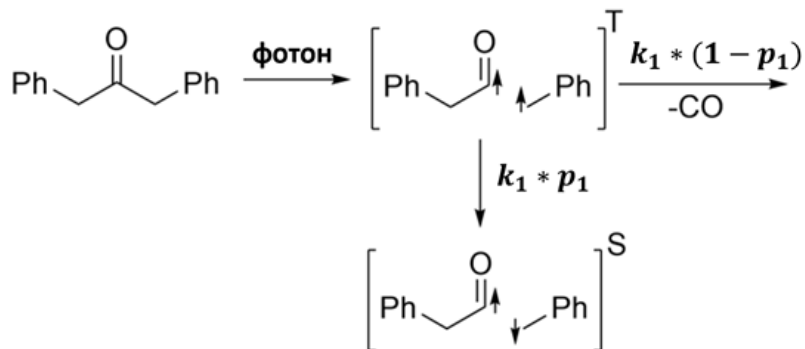
$$\frac{N_S}{N_S + N_T} = \frac{(2 \cdot 0 + 1) \cdot \exp\left(\frac{-0.96 \cdot 1.6 \cdot 10^{-19}}{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}\right)}{2 \cdot 1 + 1} = 2.0 \cdot 10^{-17} \equiv 2.0 \cdot 10^{-15} \%$$

4. При высокой температуре молекулы растворителя являются достаточно подвижными, поэтому «клетка» быстро разрушается, то есть образующиеся радикалы будут быстро расходиться в разные стороны, «расталкивая» молекулы растворителя. Клеточный эффект при этом будет стремиться к нулю. При очень низкой температуре, наоборот, растворитель (матрица) будет находиться в твердом состоянии и тепловой энергии будет недостаточно, чтобы «разрушить» клетку, поэтому радикалы будут по большей степени превращаться в рамках клетки. То есть, клеточный эффект при низких температурах будет стремиться к единице. Падение клеточного эффекта при увеличении температуры в первом приближении можно считать монотонным. Теоретическая кривая, являющаяся ответом на данный вопрос, приведена на картинке ниже сплошной черной линией, нанесенные точки – результаты экспериментов в разных условиях.



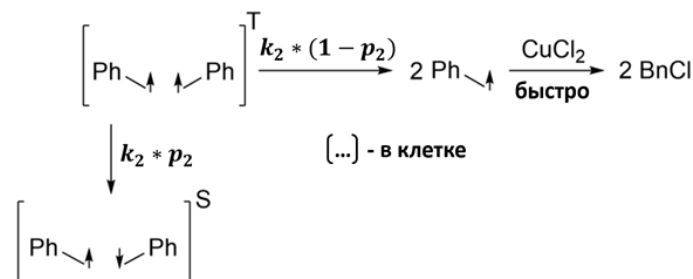
5. Поглощенная энергия, а точнее количество поглощенных фотонов, позволяет оценить количество первичных триплетных радикальных пар, которые получают при облучении. Далее они могут превратиться по трем параллельным путям – вернуться в ДБК, потерять СО и димеризоваться (до BnBn) либо потерять СО и выйти из клетки, окисляясь до BnCl. Можно считать все синглетные и триплетные радикальные пары достаточно реакционноспособными, а значит к ним можно применить квазистационарное приближение. Тогда на любом этапе реакции соотношение продуктов будет просто равно соотношению соответствующих

констант скорости, поскольку все ключевые реакции являются мономолекулярными.



Первая развилка:

$$\frac{\text{вернулось в ДБК}}{\text{BnCl} + \text{BnBn}} = \frac{p_1}{1 - p_1}$$



Вторая развилка:

$$\frac{\text{BnCl}}{\text{BnBn}} = \frac{1 - p_2}{p_2}$$

Это предположение необходимо проверить. Вторая часть проверяется напрямую с помощью данных в таблице при разном количестве поглощенных фотонов:

C(BnCl), mM	0.045	0.090	0.135	0.360
C(BnBn), mM	0.068	0.135	0.203	0.540
Отношение BnCl : BnBn	0.662	0.666	0.665	0.667

Отношение сходится, значит, предположение (по крайней мере, для превращения вторичной триплетной радикальной пары) верное. Усреднение отношения дает 0.665, и тогда:

$$0.665 = \frac{1 - p_2}{p_2}$$

$$p_2 = \frac{1}{1 + 0.665} = 0.60$$

Для проверки первой развилки необходимо найти количество образующихся первичных триплетных радикальных пар. Зная энергию одного фотона

$$\frac{hc}{\lambda} = \frac{6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8}{300 \cdot 10^{-9}} = 6.626 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$$

и суммарное количество поглощенной энергии, можно найти количество молей образующихся триплетных радикальных пар с учетом квантового выхода:

$$n(\text{BnCO} \uparrow \uparrow \text{Bn}) = \frac{E}{6.626 \cdot 10^{-19} \cdot N_A} \cdot \varphi = 1.328 \cdot 10^{-6} \cdot E$$

Разделив на объем раствора (0.01 л) и переведя концентрацию в мМ, запишем в таблицу:

Поглощенная энергия, Дж	1.89	3.77	5.66	15.09
$C(\text{BnCO} \uparrow \uparrow \text{Bn})$, мМ	0.251	0.501	0.752	2.004
$C(\text{BnBn} + \text{BnCl})$, мМ	0.113	0.230	0.340	0.900
$\frac{C(\text{BnCO} \uparrow \uparrow \text{Bn})}{C(\text{BnBn} + \text{BnCl})}$	2.22	2.18	2.21	2.23

Предположение о параллельных путях для первой развилки также хорошо работает. Полученное отношение, в свою очередь, можно связать с p_1 :

$$\frac{C(\text{BnCO} \uparrow \uparrow \text{Bn})}{C(\text{BnBn} + \text{BnCl})} = 2.21 = \frac{1}{1 - p_1}$$

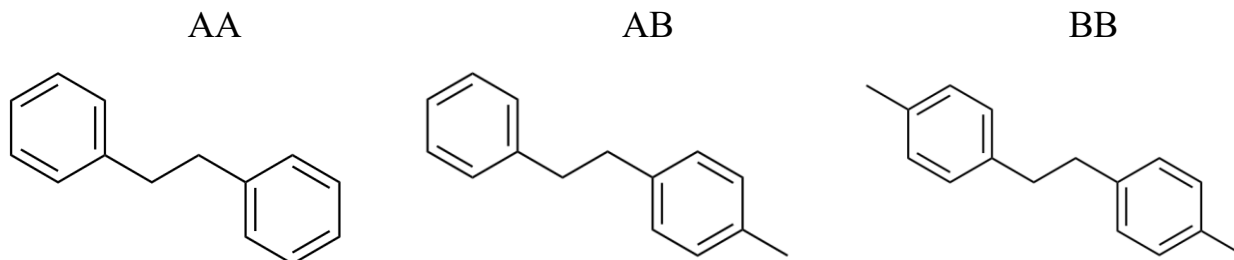
$$p_1 = 0.548 \approx 0.55$$

6. Ответ на этот пункт напрямую связан с пунктом 4 – при низкой температуре в пределе можно считать, что все реакции протекают в «клетке», в то время как при высокой температуре все радикалы быстро выходят в раствор и перемешиваются. При длительном облучении можно считать, что все молекулы метил-ДБК превратились в продукты.

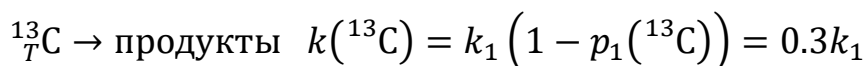
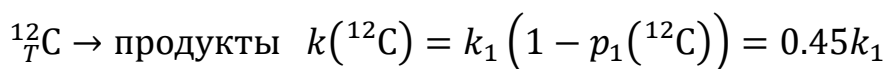
При низкой температуре образовавшиеся в рамках клетки $\text{Bn} \cdot$ (А) и $(p\text{-Me})\text{Bn}$ (В) рекомбинируют, давая **несимметричный продукт АВ и только его**.

При высокой температуре в растворе возникают равные концентрации частиц А и В, при этом возможны как симметричные, так и несимметричные продукты. Поскольку наличие метильной группы не влияет на константу скорости взаимодействия радикалов, будет образовываться просто **статистическая смесь с**

соотношением $AA : AB : BB = 1 : 2 : 1$. Откуда взялась 2? С точки зрения статистики возможны 4 набора взаимодействующих частиц (AA, AB, BA, BB) с одинаковыми константами скорости образования, пары AB и BA приводят к одному и тому же продукту.



7. Изотопное обогащение происходит на стадии разложения триплетной радикальной пары $[BnCO \uparrow \uparrow Bn]^T$, дальнейшие превращения необратимы. Схематически процесс превращения радикальной пары в продукты можно описать следующей схемой:



Разложение ДБК с разными изотопами протекает неравномерно, поэтому необходим учет интегральных уравнений распада, которые по схеме описываются кинетикой реакции 1-ого порядка. Зависимость относительно содержания изотопов от времени:

$$\begin{cases} N(^{12}C) = N_0(^{12}C) \cdot e^{-0.45k_1t} = 0.99 \cdot e^{-0.45k_1t} \\ N(^{13}C) = N_0(^{13}C) \cdot e^{-0.30k_1t} = 0.01 \cdot e^{-0.30k_1t} \end{cases}$$

Конверсия 90% будет соответствовать следующему моменту времени:

$$0.1 = N(^{12}C) + N(^{13}C) = 0.99 \cdot e^{-0.45k_1t} + 0.01 \cdot e^{-0.30k_1t} = 0.99 \cdot x^{1.5} + 0.01 \cdot x$$

Приближенное решение дает величину $x = \exp(-0.30k_1t)$ примерно равной 0.214. Поскольку функция монотонно падает с уменьшением x , подобрать x не составляет большой проблемы даже без прямой подстановки уравнения в калькулятор.

Соотношение изотопов в этот момент времени составит

$$\frac{N(^{13}C)}{N(^{12}C)} = \frac{0.01 \cdot e^{-0.30k_1t}}{0.99 \cdot e^{-0.45k_1t}} = \frac{1}{99} \cdot \frac{x}{x^{1.5}} = 0.0218$$

Доля атомов ^{13}C в таком случае получается 2.1 %. Для более точного расчета необходимо учитывать, что атомы ^{13}C находятся в том числе в альфа-положении по отношению к карбонильной группе и также могут влиять на скорость превращения триплетной радикальной пары в синглетную.

Система оценивания:

1	Определение мультиплетности (3 значения) – 0.5 балла <i>Названия мультиплетов приводить не обязательно</i> Изображение распределения для основного состояния – 0.5 балла	2 балла
2	Вывод для реакции (5 штук) – 1 балл <i>неточное объяснение с правильным ответом – 0.5 балла</i> <i>отсутствие объяснения – 0 баллов</i>	5 баллов
3	Расчет доли синглетных молекул – 3 балла	3 балла
4	Правильное поведение графика при высоких и низких температурах – по 0.5 балла Общий вид графика (поведение в центре, оформление) – 1 балл	2 балла
5	Применение подхода для параллельных реакций одинакового порядка – 2 балла Расчет p_1 – 2 балла Расчет p_2 – 2 балла	6 баллов
6	Состав продуктов при низкой температуре – 2 балла Состав продуктов при высокой температуре – 2 балла <i>(при соотношении 1 : 1 : 1 ставится 1 балл)</i>	4 балла
7	Расчет доли ^{13}C – 3 балла	3 балла
	ИТОГО:	25 баллов

Органическая химия

Решение задачи ОХ-1

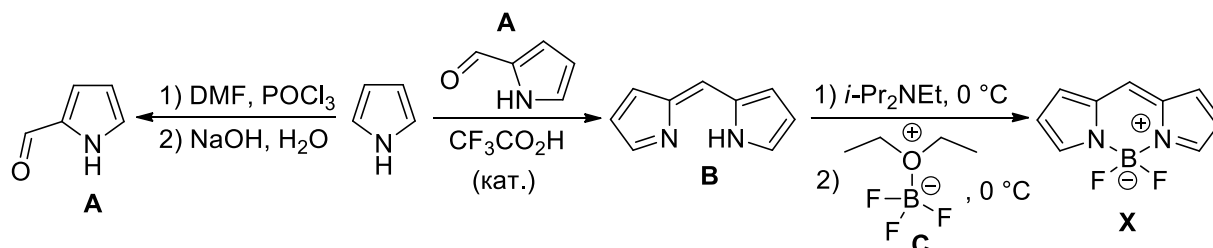
Полный переБОР

1. Так как вещество **С** горит зелёным пламенем, оно может содержать бор, медь или барий. С учётом образования бинарного газа **С₁** с правильным треугольным строением, подходит только бор. Кроме того, в названии задачи приводится подсказка на этот элемент. Тогда с учётом треугольного строения газ **С₁** имеет формулу BZ_3 (**Z** – галоген). Учитывая способность соединений трёхвалентного бора к координации с донорами пары электронов, можно предположить, что таким донором в **С** выступает кислород. То есть **С** можно представить как $BZ_3 \cdot O \dots$. Если предположить, что присутствует только один атом кислорода, то $M(C) = 15.999/0.1127 = 141.96$ г/моль. Если отсюда вычесть массу атомов бора и кислорода, остаётся 115.15 г/моль. Из галогенов под такую массу подходит только F. Тогда кроме трёх атомов фтора остаётся 58.16 г/моль, что соответствует C_4H_{10} (две этильные группы). Вещество **С** – $BF_3 \cdot OEt_2$.

Вещество **А** получается формилированием пиррола по Вильсмайеру-Хааку. Электрофильное замещение в пирроле в первую очередь идёт в α -положение, значит, **А** – 2-формилпиррол. Затем происходит кислотно-катализируемая конденсация **А** с пирролом с образованием **В**. Молекула **В** должна содержать 9 атомов углерода. Тогда $M(B) = 12.011 \cdot 9/0.7498 = 144.17$ г/моль. Если вычесть массу 9 атомов С и 2 атомов N, остаётся 8.06 г/моль (8 атомов H). Вещество **В** – $C_9H_8N_2$. Его формальная степень неопределённости (сумма числа кратных связей и циклов) равна $9 + 2/2 - 8/2 + 1 = 7$, что соответствует 2 циклам и 5 двойным связям. Отсюда можно получить структуру 2,2'-дипиррометена **В**. Механизм его образования – электрофильное замещение в α -положении пиррола катионом, полученным при протонировании карбонильной группы 2-формилпиррола, с последующей дегидратацией. Молекула **Х** также должна содержать 9 атомов углерода и 2 атома азота. Если вычесть их массы, остаётся:

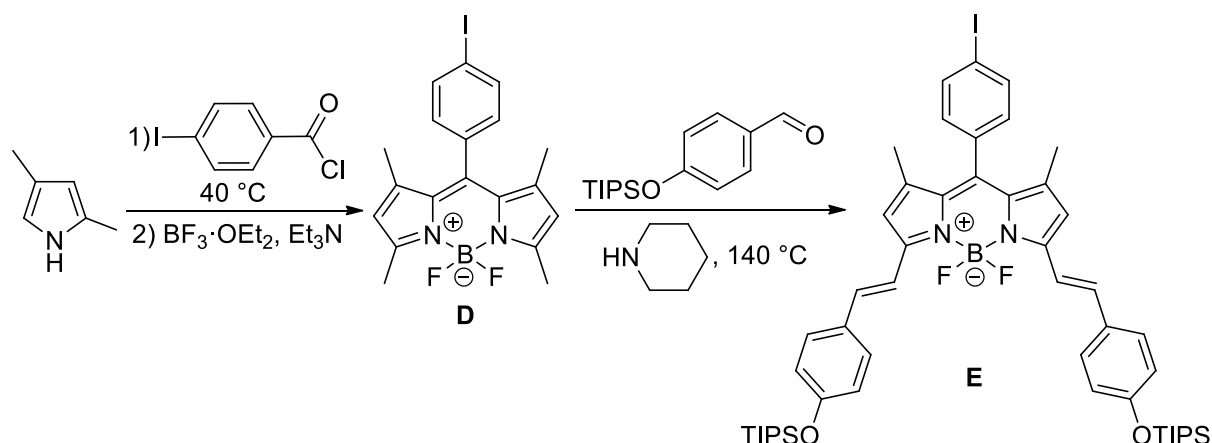
$$12.011 \cdot 9/0.5631 - 12.011 \cdot 9 - 14.007 \cdot 2 = 55.86 \text{ г/моль.}$$

По дробной части понятно, что в **X** есть один атом бора и не более двух атомов фтора, тогда остаётся лишь $55.86 - 10.811 - 18.998 \cdot 2 = 7.05$ г/моль, что отвечает 7 атомам водорода. Значит, **X** – $C_9H_7BF_2N_2$. Из этой брутто-формулы видно, что в реакции синтеза **X** атом водорода заменяется на BF_2 . Исходя из хелатного строения **X** можно сделать вывод о координации бора ко второму атому азота. **X** имеет тривиальное название BODIPY, из-за чего и все остальные красители этого семейства тоже называют BODIPY-красителями.

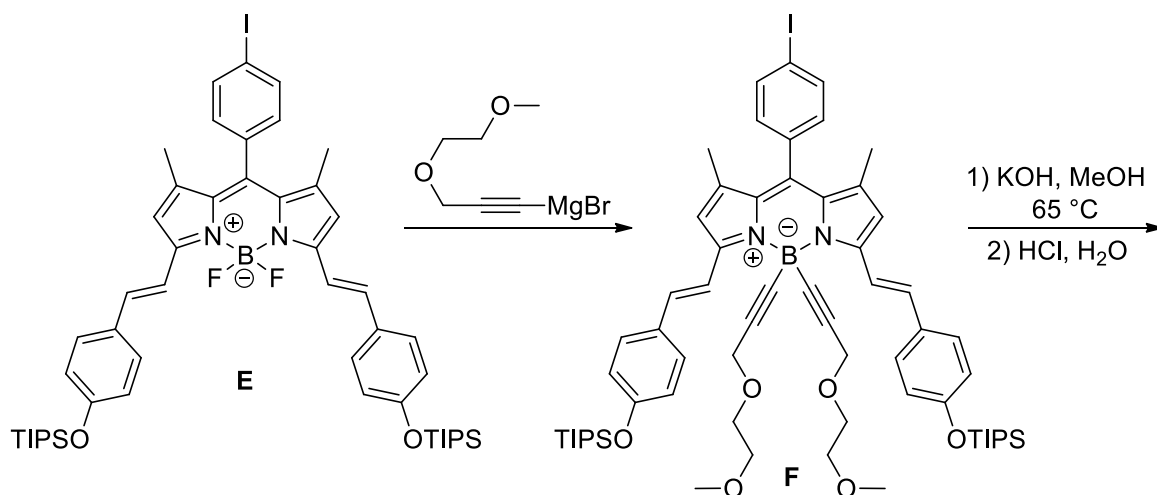


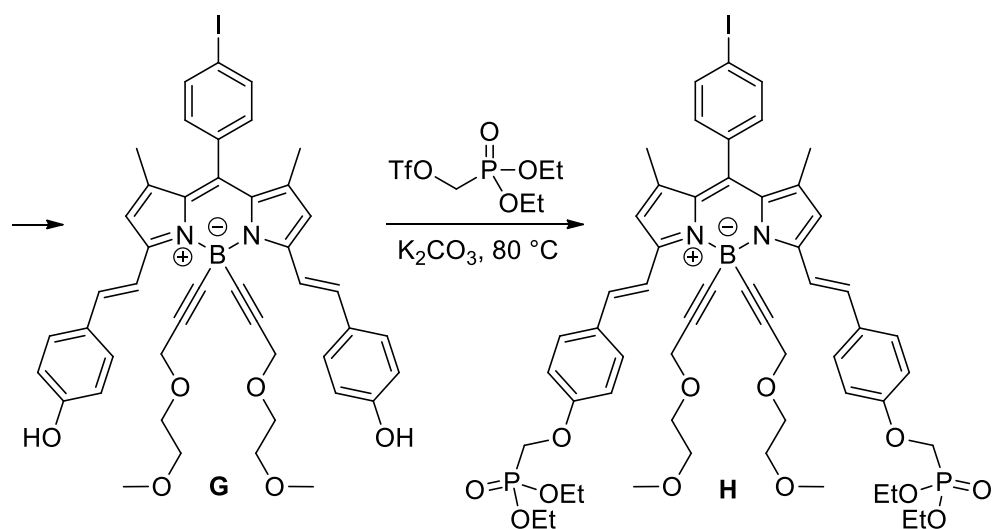
2. Синтез **D** похож на получение **X** в п. 1. Только в этом случае хлорангидрид вначале ацилирует одну молекулу 2,4-диметилпиррола, а затем полученный кетон конденсируется со второй молекулой гетероцикла. В обоих случаях реакции электрофильного замещения идут по α -положению. Из данных ЯМР 1H для **E** ясно, что реакция **D** с альдегидом идёт в соотношении 1 : 2 (так, сигнал от 36H при 1.14 м.д. явно соответствует шести изопропильным группам). Можно заметить, что в спектре есть только один сигнал от метильных заместителей в пиррольных циклах (синглет 6H при 1.52 м.д.). Значит, две из четырёх метильных групп прореагировали с альдегидом. С учётом использования основания пиперидина можно сделать вывод о протекании конденсации кротонового типа (так как в спектре нет иных алифатических сигналов, кроме групп TIPS и CH₃-групп в пиррольных циклах). Большая константа спин-спиновой взаимодействия ($J = 16.2$ Гц) для сигнала при 7.47 м.д. указывает на *транс*-конфигурацию двойных связей (что логично и с точки зрения термодинамической устойчивости стереоизомеров алкенов). Второй сигнал от протонов при C=C связях, по-видимому, перекрывается с частью ароматических сигналов и входит в состав мультиплета при 7.63–7.57 м.д. Осталось понять, какая из двух пар метильных групп **D** будет вступать в реакцию конденсации. Метильные группы второго

положения ближе к электроотрицательному атому азота, значит, они будут более кислые.

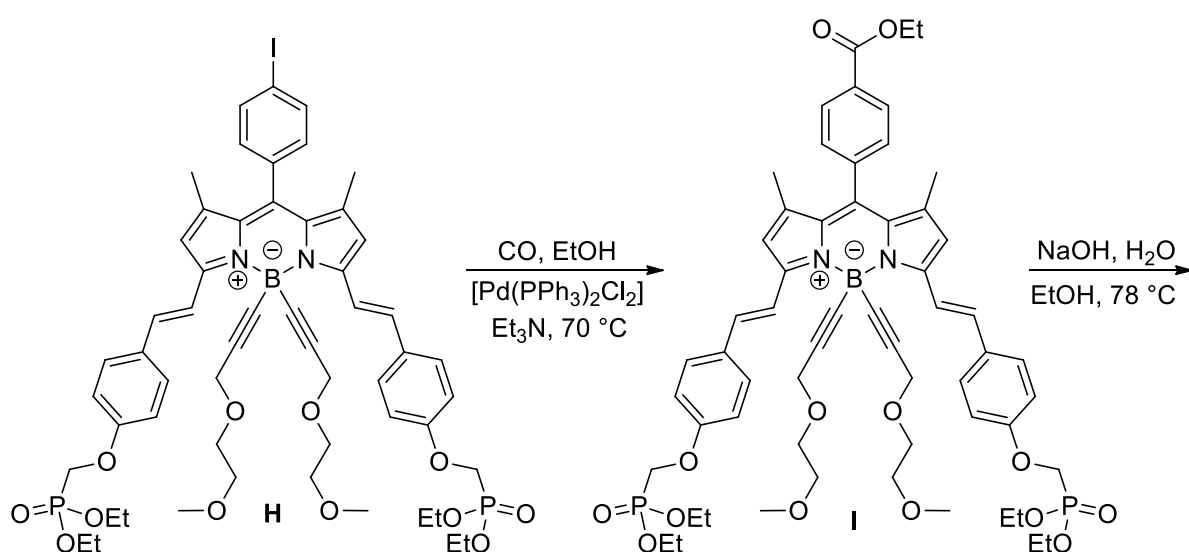


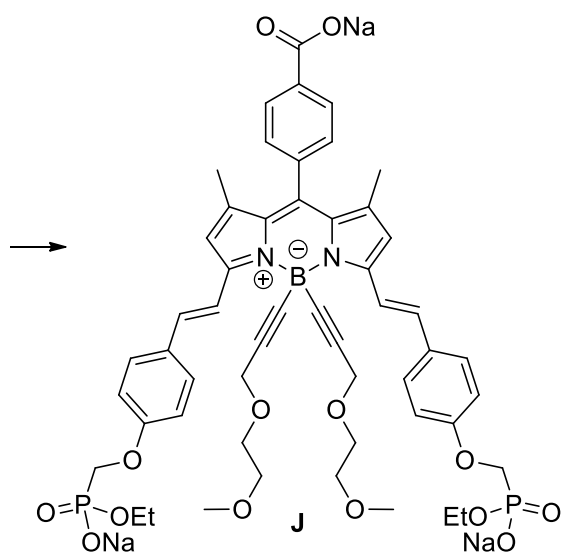
В реакции **E** с магнийорганическим соединением можно предположить нуклеофильное замещение атомов фтора (замещение иода в ароматическом кольце в таких условиях идти не может). Если предположить, что заместится только один атом F, то полученный конечный продукт **J** будет иметь иную молярную массу, чем задано в условии. Значит, идёт замещение обоих атомов F. На стадии получения **G** снимаются TIPS-защиты с OH-групп. На следующей стадии карбонат депротонирует фенольные группы, полученные анионы нуклеофильно замещают OTf в фосфонате, то есть по итогу за две стадии TIPS-группы заменяются на $\text{CH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$.



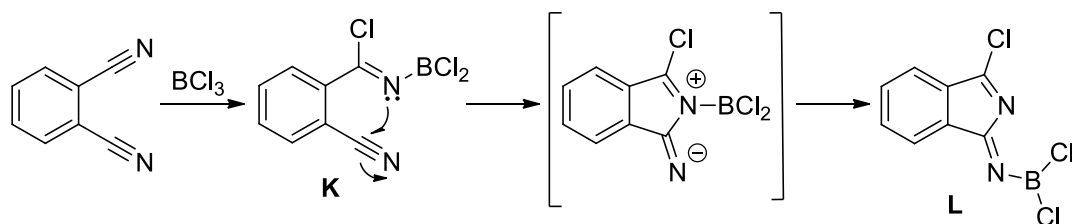


Реакция превращения **H** в **I** представляет собой Pd^{II} -катализируемое карбэтоксилирование, в результате чего атом иода заменяется на группу CO_2Et . Затем происходит щелочной гидролиз сложноэфирных групп. Исходя из молярной массы **J**, а также данных ЯМР ^1H , можно установить, что в гидролизе участвовали три сложноэфирные группы. Оставшиеся две группы эквивалентны по данным ЯМР ^1H (один триплет от 6H при 1.28 м.д.), значит, при гидролизе отщепилась группа OEt при карбонильном атоме углерода и по одной из групп OEt при каждом атоме фосфора (два этила также могут быть эквивалентными, если они останутся при одном атоме фосфора, однако негидролизованный атом фосфора является более предпочтительным электрофильным центром для гидролиза по сравнению с моногидролизованным).

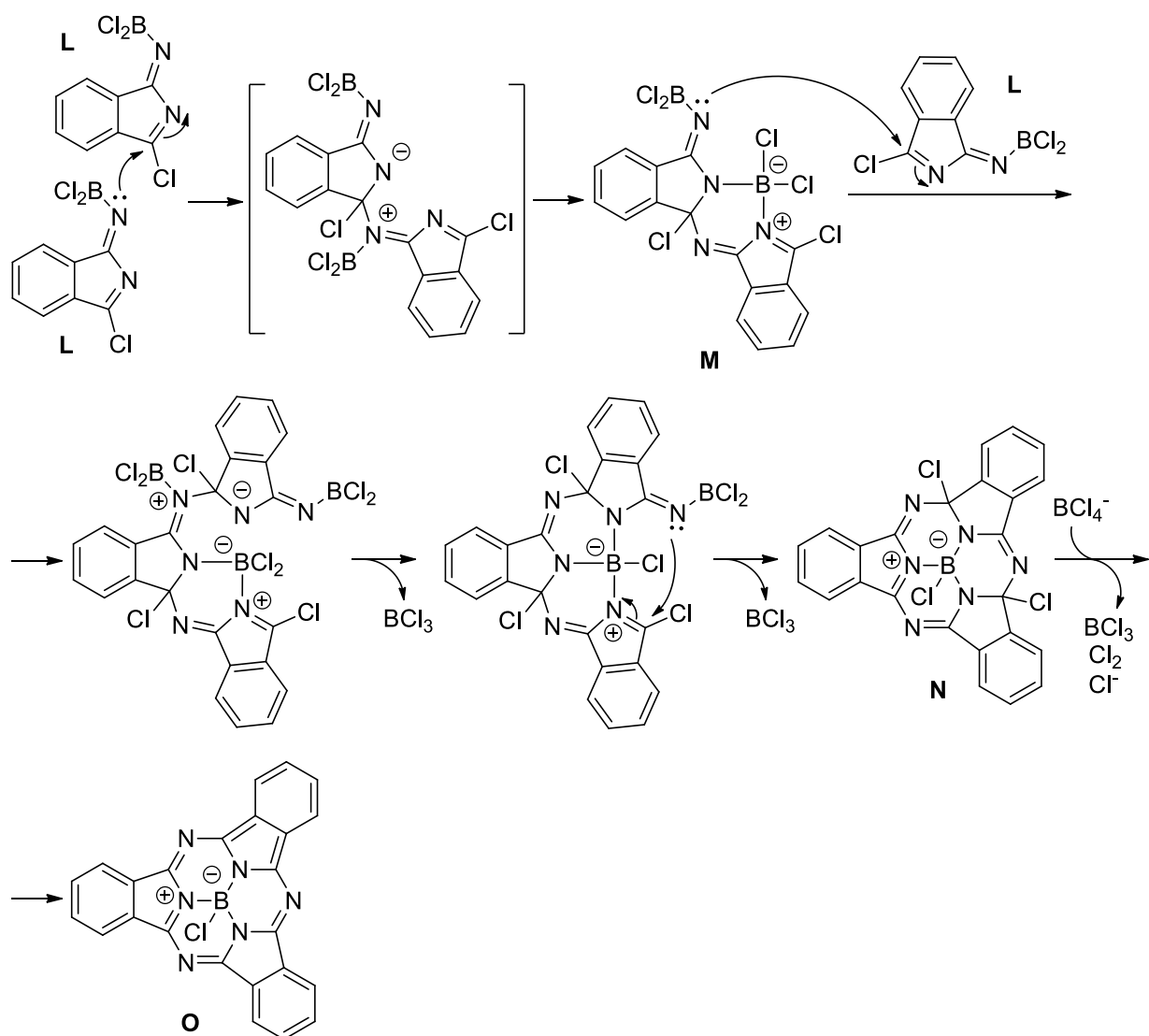




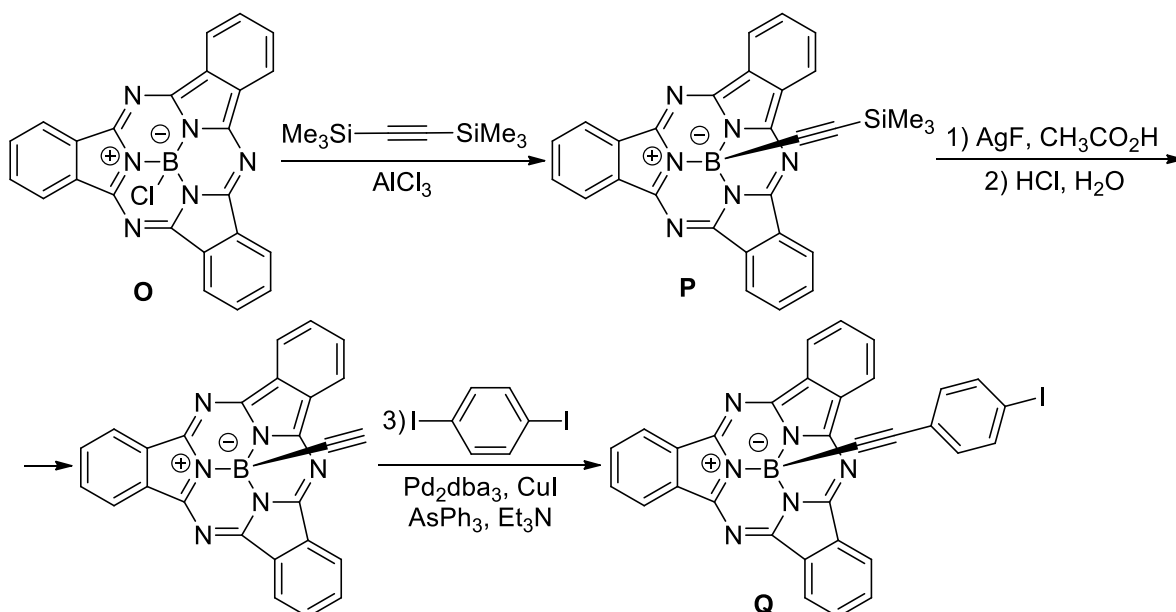
3. Так как **M** теряет BCl_3 при превращении в незашифрованный интермедиат, который образуется при тримеризации **L**, то **L** и **K** — продукты присоединения одной молекулы BCl_3 к фталонитрилу. Заметим, что незашифрованный интермедиат содержит 3 схожих индольных фрагмента, а, значит, **L** содержит один из них, следовательно стадия **K** $\rightarrow$ **L** — циклизация.



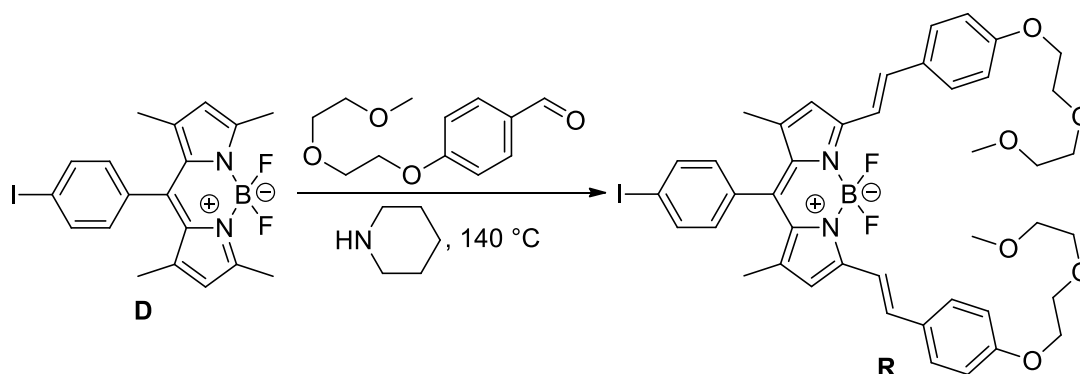
Далее происходит тримеризация **L**, в результате чего вокруг атома бора формируется окружение из атомов азота. При этом образуются связи $\text{N}-\text{C}$ по механизму нуклеофильного присоединения атомов азота, связанных с BCl_2 , по связям $\text{C}=\text{N}$. Так как **O** имеет ось симметрии 3 порядка, то каждый азот, с которым связан атом бора, эквивалентен, а значит и остальные 3 атома азота тоже эквивалентны (т.к. в **O** всего 2 типа атомов азота). Симметрия **O** также указывает на то, что единственный атом хлора в нём связан с атомом бора в центре молекулы.



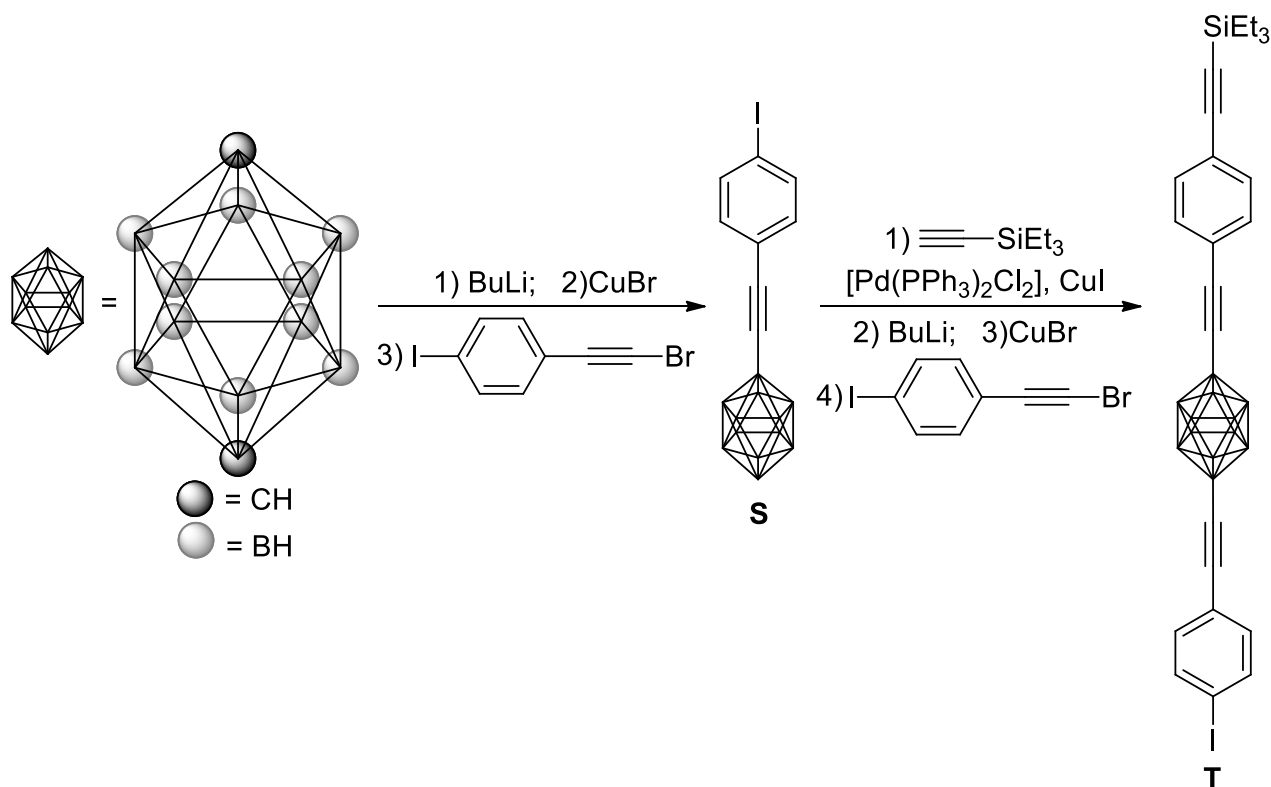
4. На первой стадии хлорид субфталоцианината бора **O** обрабатывают 1,2-бис(триметилсилил)ацетиленом в присутствии AlCl_3 . Поскольку продукт **P** даёт только три сигнала в спектре ЯМР ^1H , то логично предположить, что ароматические циклы в ходе реакции не затрагиваются, а происходит замещение атома хлора у бора на группу $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiMe}_3$. Механизм этого превращения, по-видимому, включает отщепление хлорид-иона кислотой Льюиса AlCl_3 , электрофильное присоединение атома бора по связи $\text{C}\equiv\text{C}$ и затем нуклеофильное замещение хлорид-ионом при атоме кремния, которое снова создаёт в молекуле $\text{C}\equiv\text{C}$ связь. Для получения **Q** из **P** сначала под действием фторида серебра снимается триметилсилильная группа, затем проводится нейтрализация водным раствором HCl и кросс-сочетание по Соногашире. При этом в реакции кросс-сочетания замещается только один атом иода, поскольку иначе **Q** не сможет реагировать с **U** в последующей части синтеза.



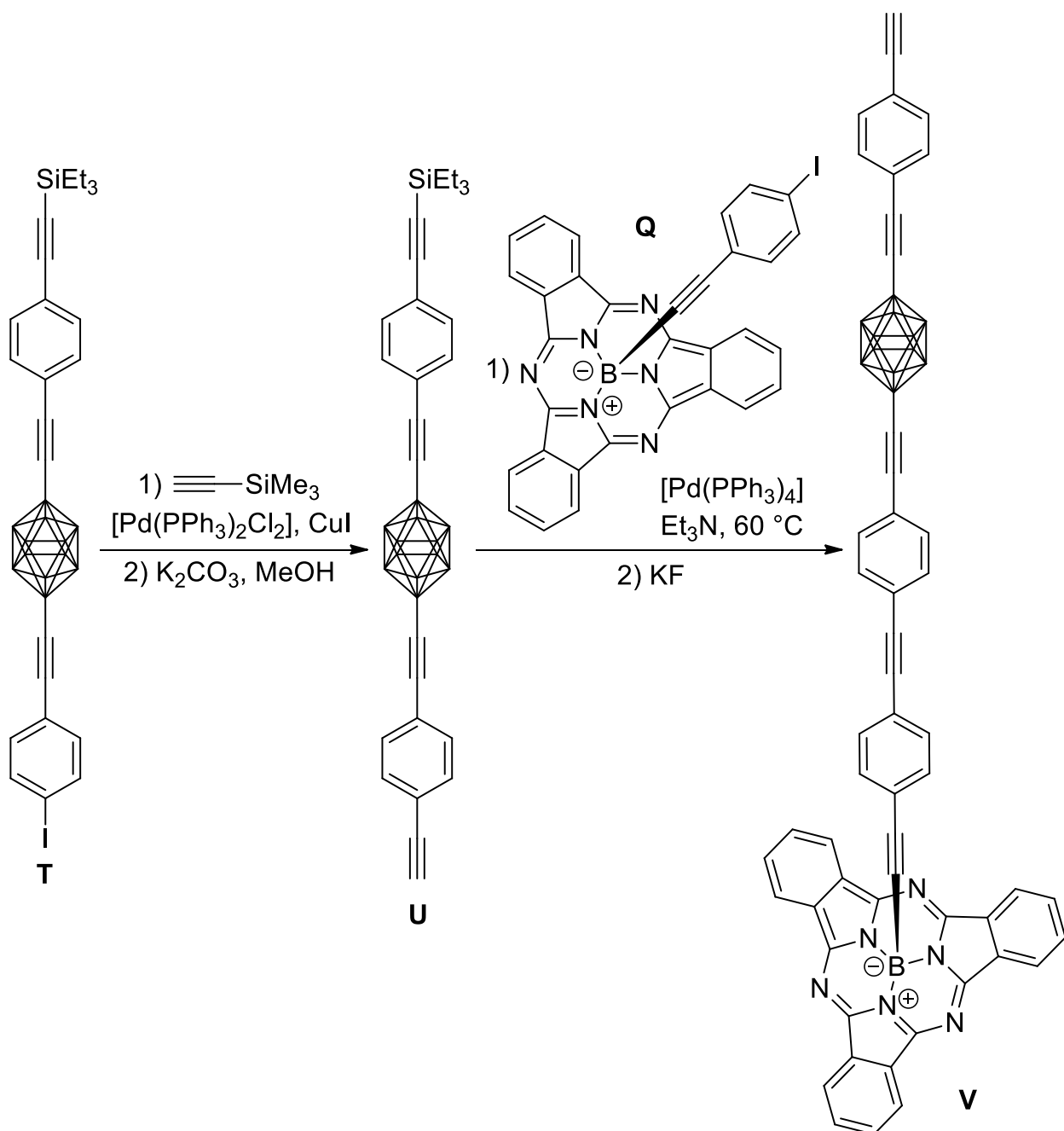
Стадия получения **R** из **D** полностью аналогична получению вещества **E**.



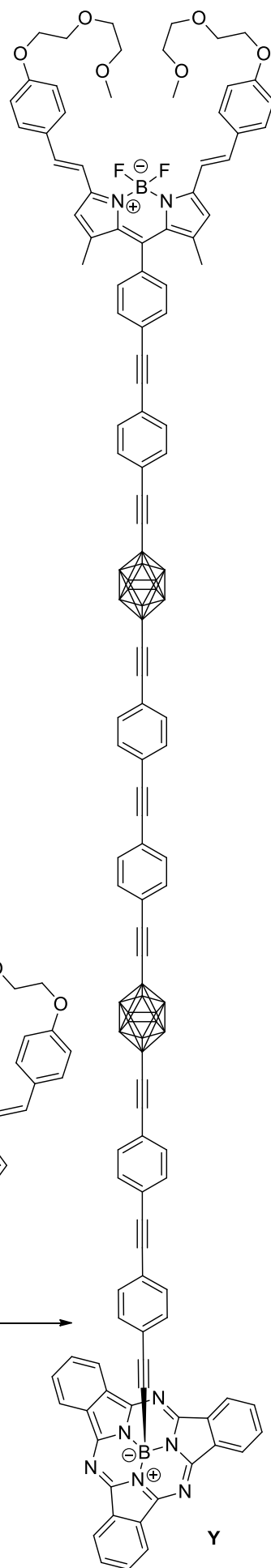
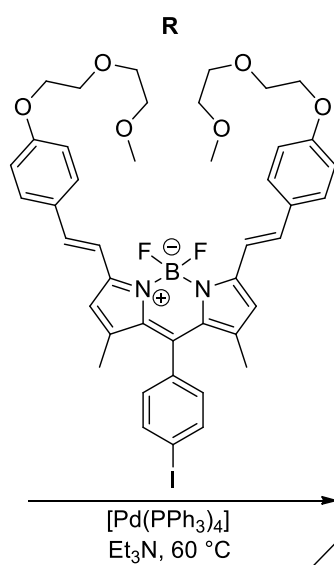
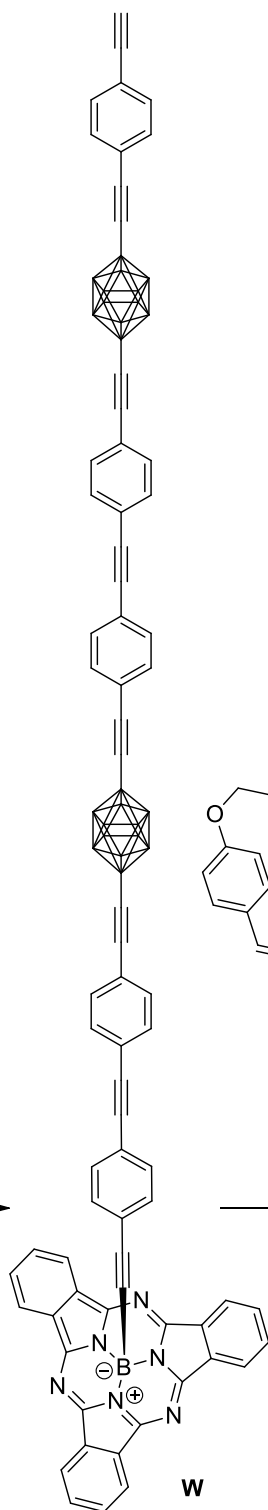
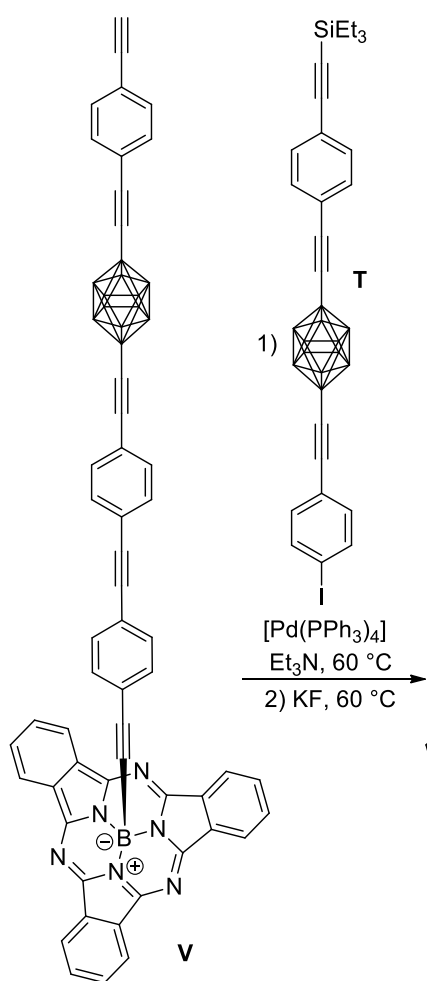
Теперь можем переходить к последней части синтеза. BuLi депротонирует *para*-карборан, после чего образующееся литийорганическое соединение при взаимодействии с CuBr даёт купрат. Далее он вступает в кросс-сочетание с 1-(бромэтинил)-4-иодбензолом. Поскольку в конечном продукте **Y** линкер линейный, то на первой стадии идёт депротонирование атома углерода, а не атома бора (в каркасе *para*-карборана атомы углерода как раз находятся друг напротив друга). Далее продукт **S** вступает в реакцию Соногаширы с триэтилсилил-ацетиленом (что также указывает на то, что на предыдущей стадии произошло замещение брома, а не иода), после чего проводят кросс-сочетание карборана с бромалкином, аналогичное предыдущей стадии.



Далее **T** вступает в кросс-сочетание по Соногашире, после чего при действии карбоната калия в метаноле снимается только SiMe_3 группа – наиболее лабильная из защитных групп силильного типа. Полученный терминальный алкин **U** вступает в кросс-сочетание с **Q**, после чего при действии KF снимается триэтилсилильная защита.



Далее **V** вступает в кросс-сочетание с ещё одной молекулой **T**, после чего вновь снимается триэтилсилильная защита. Наконец, завершающая стадия кросс-сочетания **W** с **R** даёт конечный продукт **Y**.



Литература:

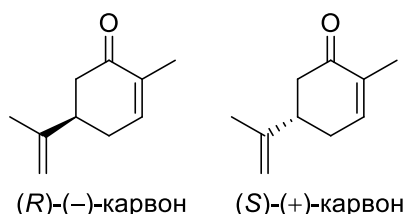
- 1) A. Schmitt, B. Hinkeldey, M. Wild, G. Jung, *J. Fluoresc.*, **2009**, 19, 755–758.
- 2) T. Bura, R. Ziessel, *Org. Lett.*, **2011**, 13, 3072–3075.
- 3) J. Ordóñez-Hernández, J. G. Planas, R. Núñez, *Front. Chem.*, **2024**, 12, 1485301.
- 4) C. G. Claessens, D. González-Rodríguez, C. M. McCallum, R. S. Nohr, H.-P. Schuchmann, T. Torres, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, **2007**, 11, 181–188.
- 5) H. Gotfredsen, M. Jevric, S. L. Broman, A. U. Petersen, M. B. Nielsen, *J. Org. Chem.*, **2016**, 81, 1–5.
- 6) E. Bukuroshi, A. U. Petersen, L. Broløs, T. P. Bender, M. B. Nielsen, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2020**, 3481–3495.
- 7) D. Hablot, A. Sutter, P. Retailleau, R. Ziessel, *Chem. – Eur. J.*, **2012**, 18, 1890–1895.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы A–C и X – по 1 баллу	4 балла
2.	Структурные формулы D–J – по 1 баллу	7 баллов
3.	Структурные формулы K–N и O – по 1 баллу	5 баллов
4.	Структурные формулы P–W и Y – по 1 баллу	9 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

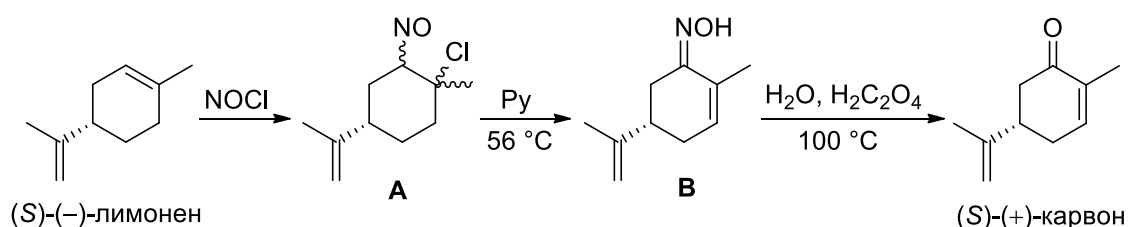
Решение задачи ОХ-2

1. Структуры энантиомеров карвона несложно изобразить исходя из его систематического названия (2-метил-5-(проп-1-ен-2-ил)циклогекс-2-енон), правил *R,S*-номенклатуры для асимметрических атомов углерода, а также структур предшественников в синтезах карвона – лимонена и 2-метилциклогексанона.

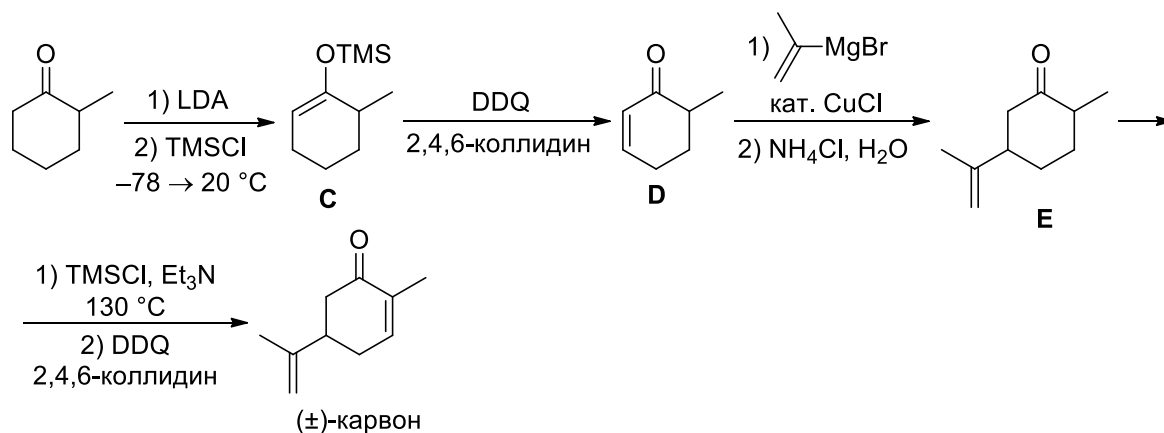


2. На первой стадии происходит электрофильное присоединение нитрозилхлорида к связи C=C в шестичленном цикле с образованием продукта **A**. Экзоциклическая связь C=C при этом не затрагивается, поскольку изопропенильный (проп-1-ен-2-

ильный) фрагмент присутствует как в исходном лимонене, так и в конечном продукте карвоне. На следующей стадии при действии пиридина происходит дегидрогалогенирование, а также таутомеризация нитрозосоединения в оксим **B**, на что указывает наличие полосы при 3300 см^{-1} в ИК-спектре, характерной для валентных колебаний связей O–H или N–H. На последней стадии кислотный гидролиз оксимной группы даёт карвон.



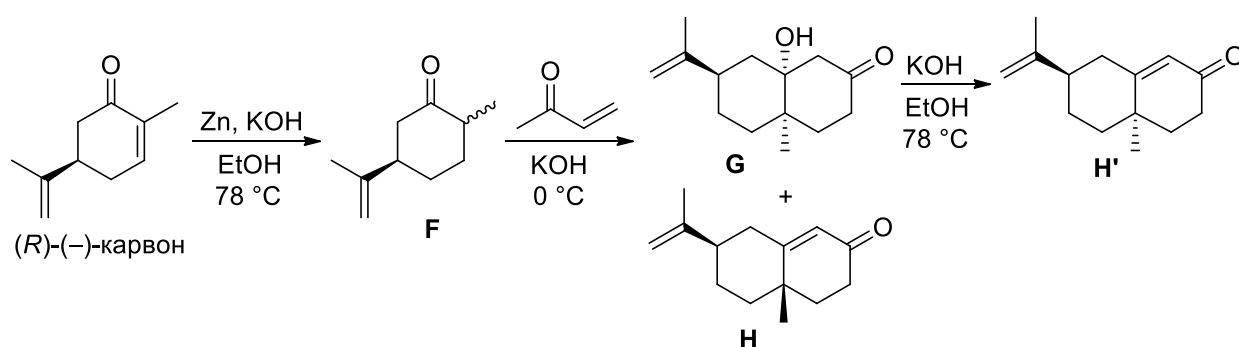
3. Первая стадия – образование енолят-иона под действием сильного ненуклеофильного основания (LDA) в условиях кинетического контроля. В этом случае образуется менее замещённый енолят-ион, который затем переводят в триметилсилильный енолят **C** (на направление енолизации исходного карбонильного соединения помимо природы реагентов указывает и структура конечного продукта карвона). Следующая стадия, по-видимому, является окислением (DDQ – довольно распространённый в органическом синтезе окислитель). Исходя из того, что продукт окисления **D** затем вступает в реакцию с образующимся из изопропенилмагнийбромида и CuCl медьорганическим соединением, можно предположить, что **D** – α,β -непредельный кетон. Тогда следующая стадия является сопряжённым присоединением медьорганического соединения по связи C=C (это классическая сфера применения таких реактивов). Следующая стадия похожа на первую стадию синтеза (енолизацию кетона), однако здесь используются более слабое основание (триэтиламин вместо LDA) и существенно более высокая температура. Эти условия соответствуют термодинамическому контролю, приводящему к образованию более замещённого енолят-иона. Его силилирование с последующим окислением DDQ даёт карвон в виде рацемической смеси.



4. Добавка каталитических количеств соли Cu(I) приводит к образованию *in situ* медьорганического соединения, которое является более мягким нуклеофилом, чем реактив Гриньяра, и поэтому селективно атакует более мягкий электрофильный центр π -системы субстрата – β -атом углерода (относительно карбонильной группы). Если же использовать реактив Гриньяра без добавок соли Cu(I) (более жёсткий нуклеофил), то могут идти оба конкурирующих процесса присоединения нуклеофила: по связи C=C и по связи C=O, при этом второй процесс будет преобладающим.

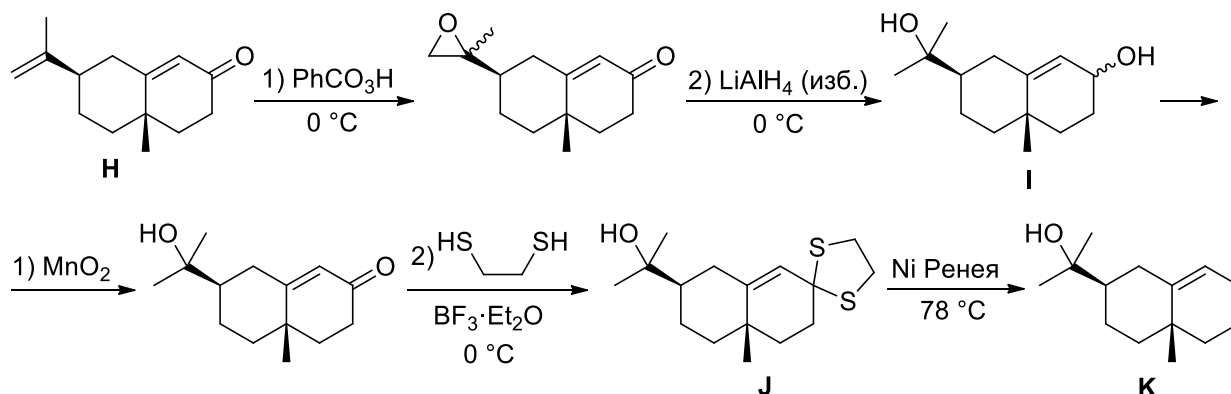
5–6. При действии цинком в спиртовом растворе щёлочи на (*R*)-(-)-карвон происходит восстановление связи C=C, сопряжённой с карбонильной группой, с образованием (+)-дигидрокарвона **F** в виде смеси диастереомеров. Вариант восстановления других функциональных групп не подходит, поскольку в этом случае последующие стадии не приведут к (+)- β -эвдесмолу (а именно, потенциальный продукт восстановления карбонильной группы не будет реагировать с винилметилкетонem, а при восстановлении экзоциклической связи C=C не получится ввести в соответствующее положение гидроксильную группу). Реакция **F** с винилметилкетонem в щелочной среде представляет собой аннелирование по Робинсону (комбинацию присоединения по Михаэлю с последующей альдольно-кетоновой конденсацией с замыканием шестичленного цикла). На это указывает наличие декалинового фрагмента в углеродном скелете (+)- β -эвдесмола, из которого также можно установить региоселективность реакции. Полоса при 3700 см^{-1} в ИК-спектре продукта **G** соответствует валентным колебаниям связи O–H. Из возможных продуктов аннелирования по Робинсону

гидроксильная группа содержится только в продукте альдольной конденсации. Значит, **G** – это альдоль, который при кипячении в спиртовом растворе щёлочи дегидратируется в непредельный кетон **H'** (структура которого дополнительно подтверждается данными спектра ЯМР ^1H). Структура продукта **H** идентична **H'**, за исключением конфигурации атома углерода (стереоцентра), подвергавшегося депротонированию на первой стадии аннелирования. Соотнесение стереохимии в **H** и **H'** устанавливается исходя из конфигурации стереоцентров в (+)- β -эвдесмоле. Конфигурация третьего хирального центра (спиртового атома углерода) в **G** дана в условии задачи.

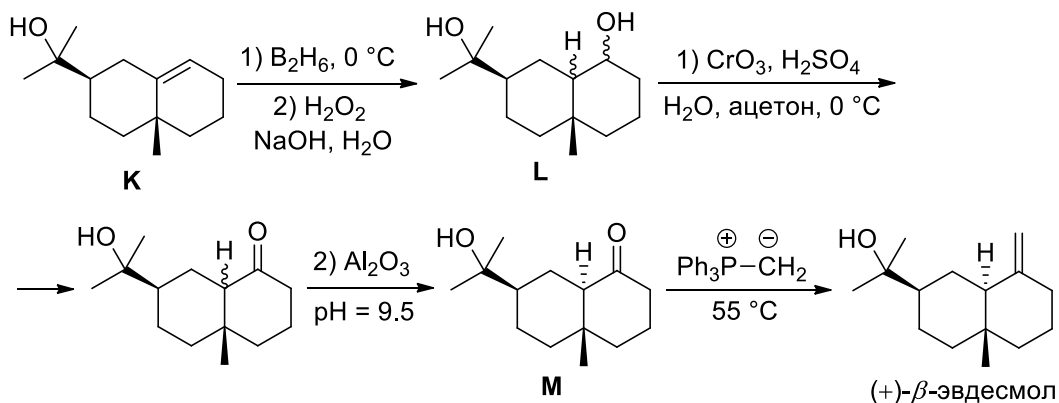


При действии на **H** пероксобензойной кислоты гипотетически может происходить эпексидирование одной из двух (либо обеих) связей $\text{C}=\text{C}$, либо реакция Байера-Виллигера с карбонильной группой. Последний вариант не подходит, так как при этом разрушится присутствующий в (+)- β -эвдесмоле декалиновый фрагмент. Вариант эпексидирования эндоциклической связи $\text{C}=\text{C}$ тоже не приведёт к нужному конечному продукту. В то же время эпексидирование экзоциклической связи $\text{C}=\text{C}$ в дальнейшем позволит ввести в структуру гидроксильную группу, присутствующую в (+)- β -эвдесмоле. Также предпочтительное эпексидирование экзоциклической двойной связи объясняется и исходя из электронных эффектов заместителей: донорно-замещённая связь $\text{C}=\text{C}$ будет реагировать быстрее, чем акцепторно-замещённая, поскольку данная реакция является электрофильным присоединением. На следующей стадии при действии избытка алюмогидрида лития происходит восстановление как эпексидной, так и карбонильной группы с образованием диола **I** в виде смеси диастереомеров. Далее аллильная спиртовая группа окисляется диоксидом

марганца до карбонильной. Полученный кетон при взаимодействии с этан-1,2-дитиолом даёт дитиолан **J**. Дальнейшая десульфуризация с помощью никеля Ренея приводит к продукту **K**.

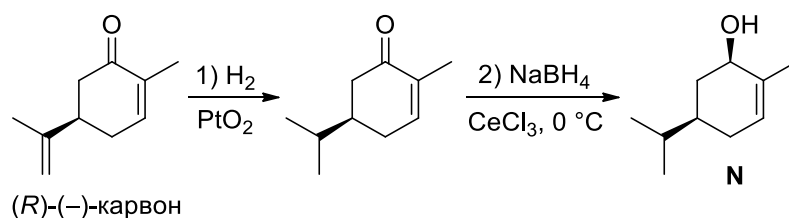


Соединение **K** подвергается гидроборированию, идущему региоселективно таким образом, что бор связывается со стерически более доступным атомом углерода. Дальнейшее окисление по Брауну даёт диол **L** в виде смеси диастереомеров. На следующей стадии вторичная спиртовая группа окисляется в карбонильную реагентом Джонса. Полученному продукту для превращения в (+)- β -эвдесмол не хватает замены карбонильной группы на $C=CH_2$ по реакции Виттига (происходит на последней стадии) и эпимеризации α -атома углерода относительно карбонильной группы (происходит при хроматографировании через слой основной окиси алюминия).

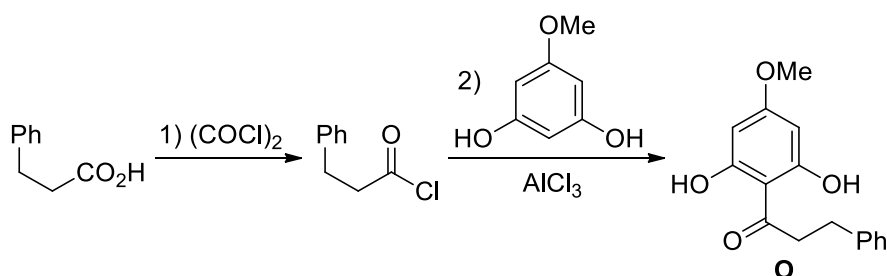


7. Гидрирование (*R*)-(-)-карвона на PtO_2 (катализаторе Адамса) приводит к восстановлению экзоциклической связи $C=C$, что можно установить исходя из наличия изопропильной группы в структуре ($\pm$)-адунктина **B** (других стадий восстановления $C=C$ связей в этом синтезе нет). Вариант восстановления на этой стадии обеих связей $C=C$ не подходит, поскольку в этом случае последующие

реакции не позволят прийти к нужному конечному продукту. На следующей стадии происходит восстановление карбонильной группы α,β -ненасыщенного кетона борогидридом натрия в присутствии CeCl_3 (по Луше) с образованием продукта **N**. Стереохимия восстановления следует из условия (*R*-конфигурация обоих хиральных центров).

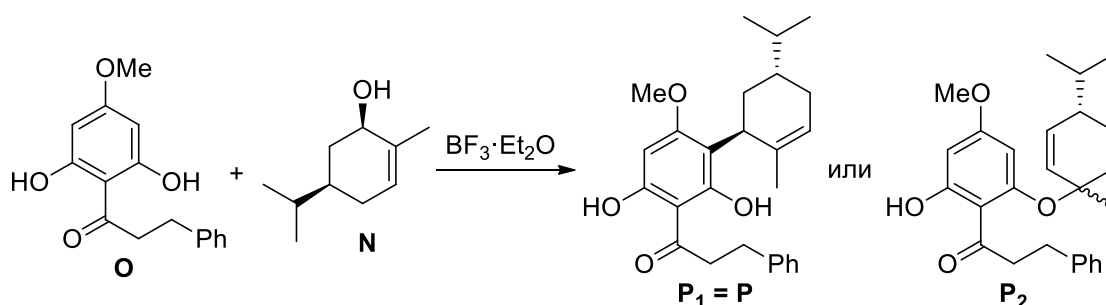


При действии на 3-фенилпропионовую кислоту оксалилхлоридом образуется соответствующий хлорангидрид, который затем ацилирует 5-метоксирезорцин по Фриделю-Крафтсу с образованием продукта **O**. Ацилирование именно ароматического кольца (а не фенольных групп) однозначно устанавливается исходя из структуры ($\pm$)-адунктина **B**, а также подтверждается данными спектроскопии ЯМР ^1H .



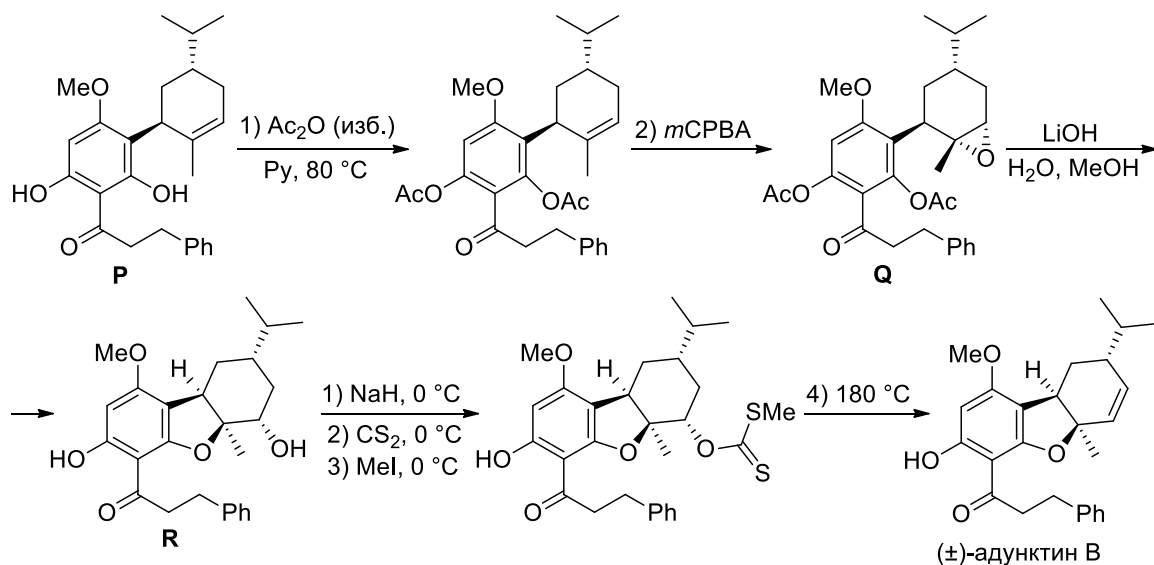
Соединение **P** содержит 76.44% углерода по массе. Исходя из структур предшественников **N** и **O** логично предположить, что оно содержит 26 атомов углерода, тогда его молярная масса $M(\text{P}) = 26 \cdot 12.01 / 0.7644 = 408.5$ г моль, что соответствует брутто-формуле $\text{C}_{26}\text{H}_{32}\text{O}_4$. Значит, реакция **N** ($\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$) и **O** ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4$) сопровождается выделением 1 молекулы воды. С учётом структуры ($\pm$)-адунктина **B** и условий реакции (катализ кислотой Льюиса BF_3) можно предположить алкилирование соединения **O** карбокатионом, образующимся из **N**, при этом алкилирование может идти либо по ароматическому кольцу, либо по фенольному атому кислорода. Учитывая расположение заместителей в ($\pm$)-адунктине **B**, для этих двух вариантов можно предложить структуры **P**₁ и **P**₂, соответственно. Структура **P**₁ полностью соответствует данным спектроскопии

ЯМР ^1H : мультиплет при 7.36–7.13 м.д. относится к протонам фенильной группы, синглеты при 13.79 и 7.98 м.д. – фенольным группам, синглет при 6.07 м.д. – единственному протону в замещённом ароматическом кольце, уширенный синглет при 5.93 м.д. – протону при тризамещённой связи $\text{C}=\text{C}$ (здесь, кроме общих знаний о типичных химических сдвигах в спектрах ЯМР ^1H полезно также сопоставить сигналы в спектре **P** и **O**). Что касается структуры **P**₂, то для неё в области химических сдвигов выше 4 м.д. должно быть на один сигнал больше (так как по сравнению с **P**₁ добавляется ещё два сигнала от ароматического кольца и от протона при связи $\text{C}=\text{C}$, при этом исчезает сигнал от одной из OH групп). Более того, химические сдвиги хуже соотносятся с таковыми для соединения **O**. Наконец, с точки зрения механизма реакции образование **P**₁ выглядит более логично, чем **P**₂, и, как будет показано ниже, этот механизм объясняет рацемизацию в ходе реакции. Таким образом, **P** представляет собой продукт алкилирования **O** по ароматическому кольцу аллильным катионом, образующимся из **N** при отщеплении OH -группы в результате электрофильной атаки кислотой Льюиса.

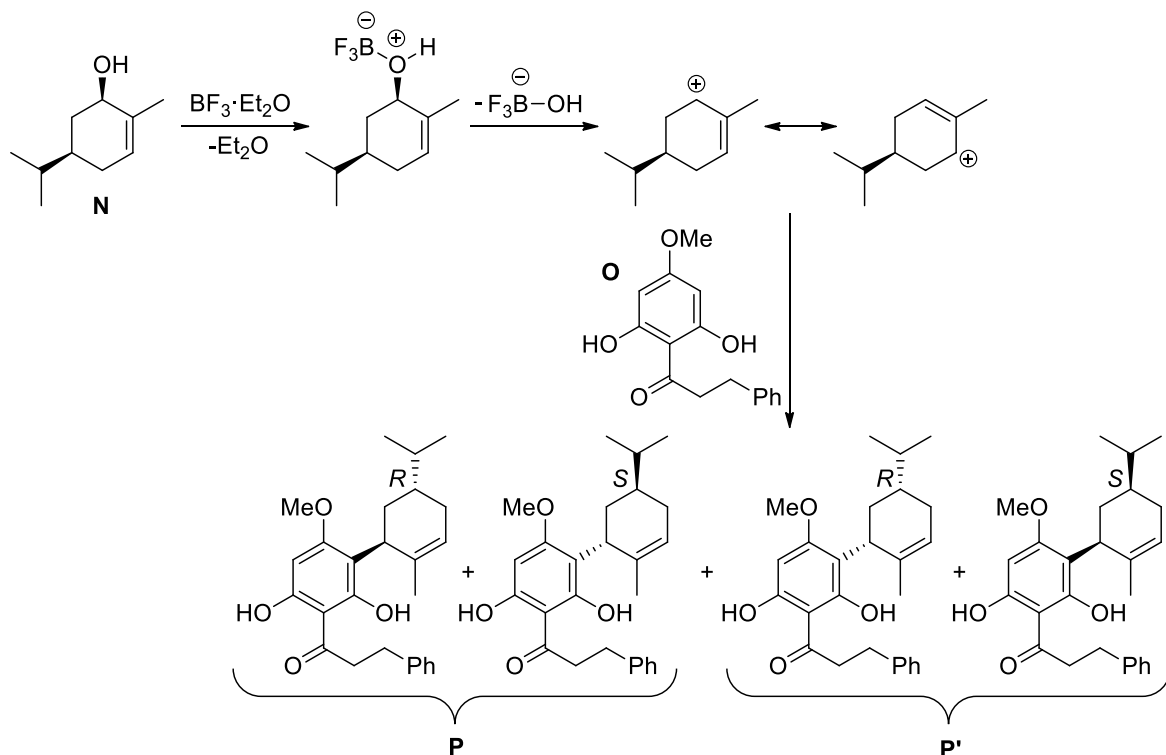


При действии на **P** уксусного ангидрида в присутствии избытка пиридина происходит ацилирование обеих фенольных групп. Далее проводят эпексидирование связи $\text{C}=\text{C}$ с помощью *m*CPBA. Конфигурация эпоксида **Q** устанавливается исходя из конфигурации хирального центра в (±)-адунктине **B** (связанного с атомом кислорода, см. далее). При действии на **Q** гидроксида лития в смеси вода/метанол вначале происходит гидролиз сложноэфирных групп, после чего фенолят-ион нуклеофильно раскрывает эпексид с замыканием пятичленного цикла. Эта реакция идёт по механизму $\text{S}_{\text{N}}2$, что позволяет соотнести конфигурации эпоксида **Q** и (±)-адунктина **B**. Наконец, последняя стадия представляет собой

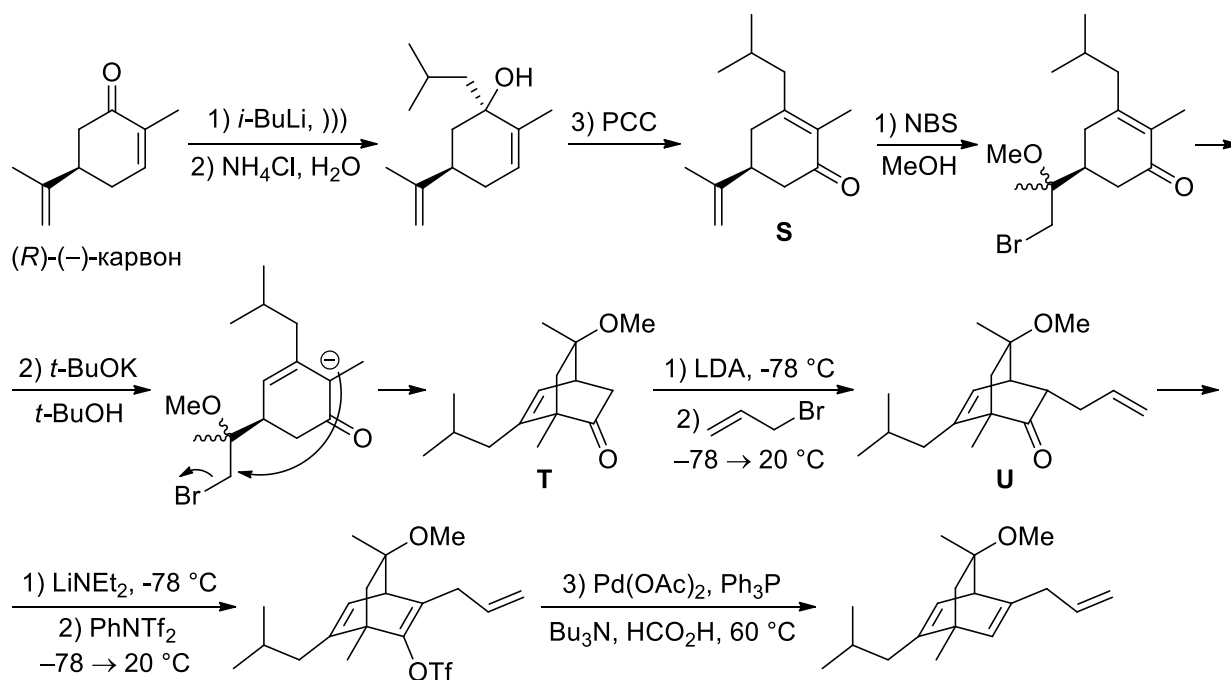
реакцию Чугаева, которая приводит к формальной дегидратации спирта **R** с образованием ($\pm$)-адунктина **B**.



8. Механизм образования **P** начинается с активации спирта **N** кислотой Льюиса. Отщепление $[\text{BF}_3(\text{OH})]^-$ даёт симметричный катион аллильного типа, который может с равной вероятностью электрофильно атаковать ароматическое кольцо в **O** любым из положительно заряженных атомов углерода. Можно условно сказать, что изображённая слева резонансная структура катиона «даёт» энантиомеры **P** и **P'** с *R*-конфигурацией атома углерода с изопропильной группой, а изображённая справа – энантиомеры с *S*-конфигурацией (см. схему ниже).



9. Первая стадия – 1,2-присоединение изобутиллития к карбонильной группе (R)-(-)-карвона, приводящее после гидролиза к третичному аллильному спирту. Хлорхромат пиридиния (PCC) – классический реагент для окисления спиртов в карбонильные соединения. Однако у третичного спирта нет возможности для такого окисления! Это противоречие можно объяснить протеканием в кислой среде аллильной перегруппировки третичного спирта во вторичный, который уже может окисляться PCC до енона **S**. Структура **S** подтверждается данными ЯМР ^1H (только два протона при связях $\text{C}=\text{C}$, причём в метиленовой группе $=\text{CH}_2$). При действии *N*-бромсукцинимиды в метаноле на **S** происходит электрофильное присоединение Br^+ к экзоциклической связи $\text{C}=\text{C}$, после чего образующийся бромониевый ион нуклеофильно раскрывается метанолом со стороны более замещённого атома углерода, имеющего больший положительный заряд. При действии на продукт этой реакции *трет*-бутилата калия происходит енолизация еноновой системы по γ -положению с последующей нуклеофильной атакой α -атома углерода енолята по атому углерода, связанному с бромом. В результате замыкается бициклический каркас, присутствующий в конечном продукте. Стоит отметить, что эта реакция является весьма нетривиальной, и структура продукта **T** устанавливается в первую очередь исходя из структуры бициклической системы в конечном продукте (впрочем, с привлечением разумных соображений о механизме реакции). Следующая стадия – енолизация кетона **T** с дальнейшим алкилированием аллилбромидом. При действии на полученный продукт **U** LiNEt_2 и затем PhNTf_2 образуется винилтрифлат. Наконец, на последней стадии происходит каталитическое восстановление, формально приводящее к замещению трифлата на атом водорода. Данная реакция совсем не очевидна, однако её разгадывать не требуется, так как структура конечного продукта задана в условии.



Литература:

- 1) O. S. Rothenberger, S. B. Krasnoff, R. B. Rollins, *J. Chem. Educ.*, **1980**, 57, 741–742.
- 2) I. Fleming, I. Paterson, *Synthesis*, **1979**, 736–738.
- 3) D. C. Humber, A. R. Pinder, R. A. Williams, *J. Org. Chem.*, **1967**, 32, 2335–2340.
- 4) D. H. Dethe, B. D. Dherange, *J. Org. Chem.*, **2018**, 83, 3392–3396.
- 5) C. Defieber, J.-F. Paquin, S. Serna, E. M. Carreira, *Org. Lett.*, **2004**, 6, 3873–3876.

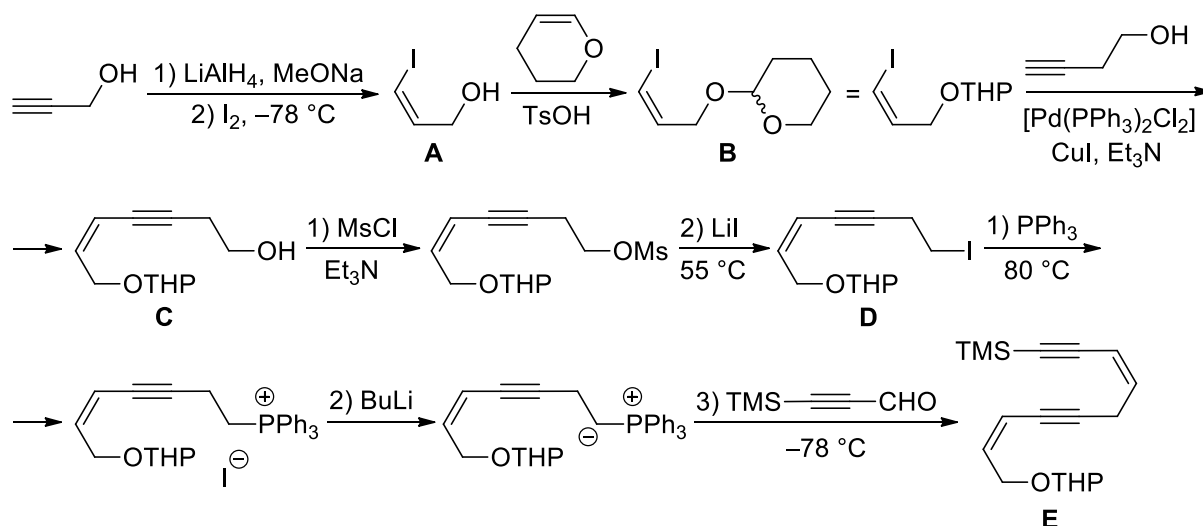
Система оценивания:

1.	Структуры энантиомеров карвона – 1 балл <i>Если перепутаны энантиомеры при правильной структуре – 0.5 балла. Если структура неверна, но правильно соотношены R- и S-энантиомеры – 0.5 балла.</i>	1 балл
2.	Структурные формулы веществ А и В – по 1 баллу	2 балла
3.	Структурные формулы веществ С–Е – по 1 баллу	3 балла
4.	Объяснение роли соли меди(I) – 1 балл	1 балл
5.	Структурные формулы веществ F–M – по 1 баллу	8 баллов
6.	Роль хроматографирования через слой основной окиси алюминия – 1 балл	1 балл
7.	Структурные формулы веществ N–R – по 1 баллу	5 баллов
8.	Объяснение образования Р в виде рацемата – 1 балл	1 балл
9.	Структурные формулы веществ S–U – по 1 баллу	3 балла
ИТОГО:		25 баллов

При неверной или отсутствующей стереохимии в п. 5 и 7 – однократный штраф 0.25 балла за каждое вещество с ошибкой в конфигурации возникших на стадии его образования хиральных центров, либо за неправильный перенос конфигурации хиральных центров из предшественника. Указание определённой конфигурации для всех стереоцентров в соединениях F, I и L нарушает условие о том, что они представляют собой смесь диастереомеров, и также считается ошибкой.

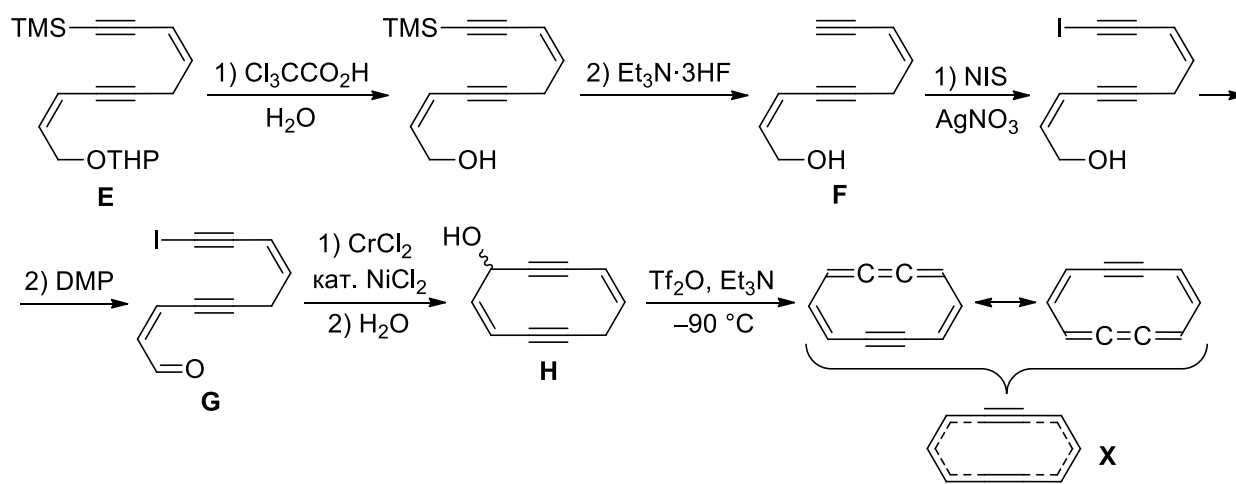
Решение задачи ОХ-3

1. На первой стадии на пропаргиловый спирт действуют алюмогидридом лития в присутствии метилата натрия, а затем иодом. В спектре ЯМР ^1H полученного при этом продукта **A** присутствуют сигналы от 5 протонов. Нечётное количество протонов, а также использование иода позволяют сделать вывод о том, что **A** содержит 1 атом иода. С учётом того, что в пропаргиловом спирте 4 протона, можно предположить присоединение алюмогидрида к связи $\text{C}\equiv\text{C}$ с последующим замещением алюминия на иод, что в совокупности соответствует формальному присоединению HI . Осталось выяснить региоселективность и стереоселективность присоединения. Все три возможных продукта будут давать одинаковое количество сигналов в спектре ЯМР ^1H , однако константы спин-спинового взаимодействия (J) будут разные. Из данных ЯМР ясно, что между двумя протонами при $\text{C}=\text{C}$ связи (сигналы при 6.49 и 6.36 м.д.) $J = 7.6$ Гц. Эта величина находится в диапазоне типичных значений для вицинальной константы между *цис*-протонами (см. справочную информацию в условии задачи), таким образом, **A** – это *цис*-3-иодпроп-2-ен-1-ол. Следующая стадия – постановка тетрагидропиранильной (THP) защиты на спиртовую группу. Затем полученный винилиодид **B** вступает в реакцию Соногаширы (палладий-катализируемое кросс-сочетание) с 3-бутин-1-олом. Далее проводится мезилирование свободной спиртовой группы **C**, после чего мезилат замещается иодидом по $\text{S}_{\text{N}}2$ -механизму. В полученном продукте **D** иод нуклеофильно замещают трифенилфосфином (ещё одна $\text{S}_{\text{N}}2$ -реакция). Фосфониевая соль при действии сильного основания превращается в илид фосфора – субстрат, необходимый для дальнейшей реакции Виттига, приводящей к продукту **E**. Образовавшаяся при этом связь $\text{C}=\text{C}$ также имеет *цис*-конфигурацию, как будет показано ниже исходя из данных ЯМР ^1H для соединения **F** (стоит отметить, что это общая закономерность для реакции Виттига – в случае, когда илид фосфора не стабилизирован акцепторными заместителями, преимущественно образуются *цис*-продукты).

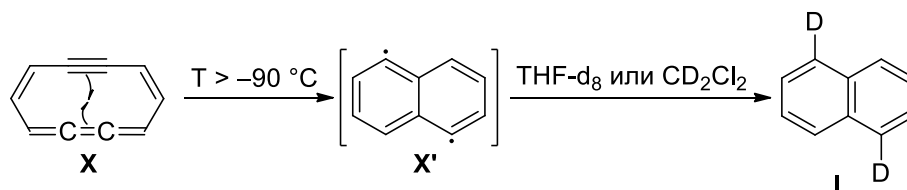


Далее в соединении **E** последовательно удаляют защитные группы: вначале тетрагидропиранильную группу при действии трихлоруксусной кислоты в воде, а затем триметилсилильную группу при действии фторид-ионов. Проинтерпретируем данные ЯМР ^1H для полученного продукта **F**. В спектре присутствуют 4 сигнала от протонов при связях $\text{C}=\text{C}$, образующих две пары в соответствии со своими константами спин-спинового взаимодействия ($J = 10.9$ Гц в паре сигналов при 5.84 и 5.43 м.д. и $J = 10.5$ Гц в паре сигналов при 5.70 и 5.29 м.д). Обе константы соответствуют *цис*-вицинальным протонам, что позволяет сделать вывод о стереоселективности реакции Виттига. Остальные данные ЯМР ^1H могут быть использованы для дополнительного подтверждения структуры. При действии на алкин **F** *N*-иодсукцинимид и нитрата серебра происходит иодирование терминального атома углерода при тройной связи. Далее окисляют спиртовую группу до альдегидной под действием периодинана Десса-Мартина (DMP). Следующая стадия более сложна, однако для установления структуры продукта **H** можно воспользоваться массовым содержанием углерода. Очевидно, **H** содержит 10 атомов углерода, тогда $M(\text{H}) = 10 \cdot 12.01 / 0.8331 = 144.16$ г/моль, что соответствует брутто-формуле $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}$. Брутто-формула предшественника – $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{IO}$, т.е. формально произошла замена I на H. С учётом того, что в итоге мы должны прийти к циклической системе, логично предположить на этой стадии циклизацию с получением спирта **H** (вероятный механизм – образование хроморганического соединения и его нуклеофильное присоединение по карбонильной группе с последующей нейтрализацией в ходе

стандартной обработки). Образовавшийся спирт при действии ангидрида трифторметансульфокислоты даёт трифлат, который сразу же подвергается элиминированию триэтиламино. В результате получается 1,6-дидегидро-[10]аннулен **X**. Молекулу **X** можно представить в виде комбинации двух резонансных структур, либо в виде структуры с делокализованными π -связями (см. схему).

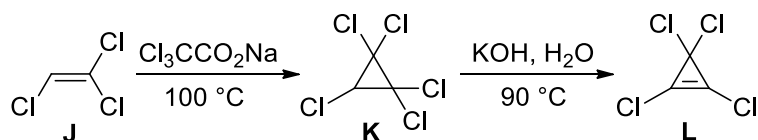


2. Молярная масса **X** – 126.15 г/моль; таким образом, в результате превращения **X** в **I** она увеличилась на 4 г/моль. С учётом того, что реакция проводится в дейтерированном растворителе, можно предположить, что **X** присоединяет два атома дейтерия из растворителя, давая продукт состава $C_{10}H_6D_2$. Устойчивое соединение такого состава – это дидейтеронафталин. С учётом радикальной природы интермедиата **X'** можно предложить механизм циклизации и бирадикальную структуру **X'**, из которой следует, что ядра дейтерия в продукте **I** оказываются в положениях 1 и 5 нафталинового цикла.



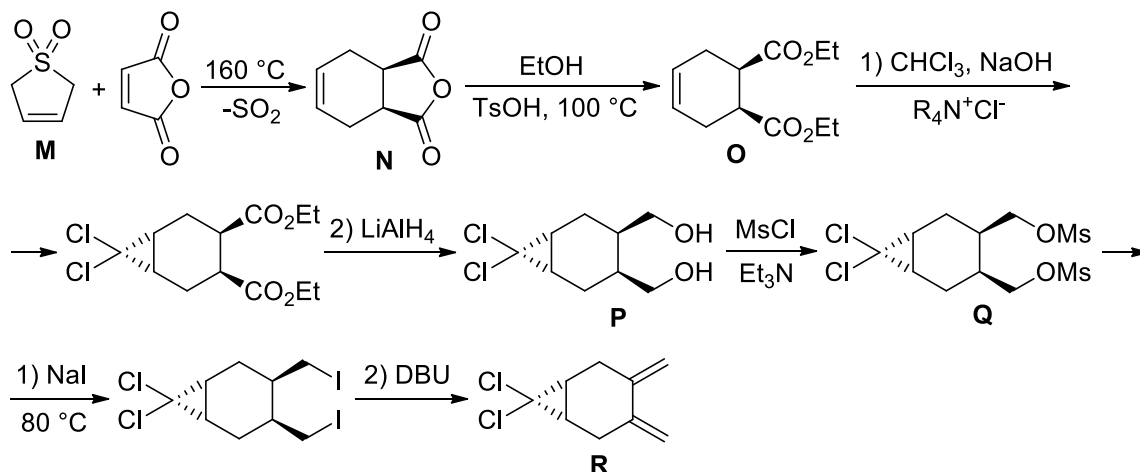
3. Исходя из схемы получения бинарного соединения **L**, вторым элементом в его составе может быть хлор. Обозначим формулу **L** как C_xCl_y , тогда можно составить уравнение $\frac{12.01x}{12.01x+35.45y} = 0.2026$, откуда $y = 1.333x$, т.е. простейшая формула **L** – C_3Cl_4 . Теперь рассмотрим масс-спектрометрические данные для **J**. Хлор в природе присутствует в виде изотопов ^{35}Cl и ^{37}Cl в соотношении примерно 3 : 1. Тогда

наблюдаемый набор пиков молекулярного иона можно объяснить наличием трёх атомов хлора. В самом деле, вероятности нахождения четырёх комбинаций изотопов $[^{35}\text{Cl}_3]$, $[^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}]$, $[^{35}\text{Cl}^{37}\text{Cl}_2]$ и $[^{37}\text{Cl}_3]$ относятся как $0.75^3 : 3 \cdot 0.75^2 \cdot 0.25 : 3 \cdot 0.75 \cdot 0.25^2 : 0.25^3 = 0.422 : 0.422 : 0.1406 : 0.0156 = 100 : 100 : 33.3 : 3.7$, что близко к данным из условия для пиков с $m/z = 130, 132, 134$ и 136 . Слабоинтенсивные пики с $m/z = 131$ и 133 можно отнести к молекулам с одним изотопом ^{13}C (природное содержание 1.1%) и изотопным набором атомов хлора $[^{35}\text{Cl}_3]$ и $[^{35}\text{Cl}_2^{37}\text{Cl}]$, соответственно. Из интенсивности этих двух пиков можно сделать вывод о том, что **J** содержит 2 атома углерода (тогда отношение интенсивностей пиков M и $M+1$ следующее: $0.989^2 : 2 \cdot 0.989 \cdot 0.011 = 0.978 : 0.0218 = 100 : 2.23$, что хорошо сходится с условием). Также можно воспользоваться массой молекулярного иона: 130 г/моль соответствует брутто-формуле $^{12}\text{C}_2^1\text{H}^{35}\text{Cl}_3$. Таким образом, **J** – трихлорэтилен. Далее логично предположить, что нагревание трихлорацетата натрия может дать дихлоркарбен (по реакции $\text{Cl}_3\text{CCO}_2\text{Na} \rightarrow :\text{CCl}_2 + \text{CO}_2 + \text{NaCl}$), который будет вступать в реакцию [2+1]циклоприсоединения с трихлорэтиленом, давая пентахлорциклопропан **K**. При его нагревании с щёлочью идёт дегидрогалогенирование с образованием тетрахлорциклопропена **L**.

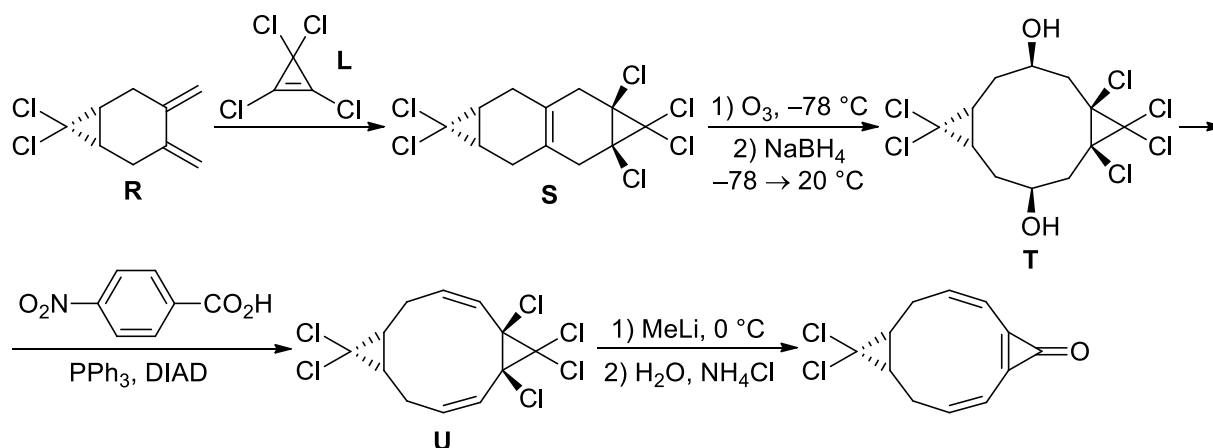


Соединение **M** содержит 27.14 масс. % серы, тогда $M(\text{M}) = 32.07/0.2714 = 118.2$ г/моль в расчёте на один атом серы. Поскольку в ходе реакции **M** с малеиновым ангидридом выделяется SO_2 , логично предположить, что **M** содержит такой фрагмент. Тогда на остальные атомы приходится 54.10 г/моль, что соответствует формуле C_4H_6 . Отсюда несложно догадаться, что **M** – это бутадиенсульфон (сульфолен). При нагревании он подвергается экструзии SO_2 с образованием бутадиена-1,3, который вступает в реакцию Дильса-Альдера с малеиновым ангидридом. Полученный аддукт **N** вводят в реакцию этерификации с этанолом с образованием диэфира **O**. На следующей стадии хлороформ в щелочной среде даёт дихлоркарбен, вступающий в реакцию циклопропанирования связи $\text{C}=\text{C}$. Восстановление сложноэфирных групп LiAlH_4

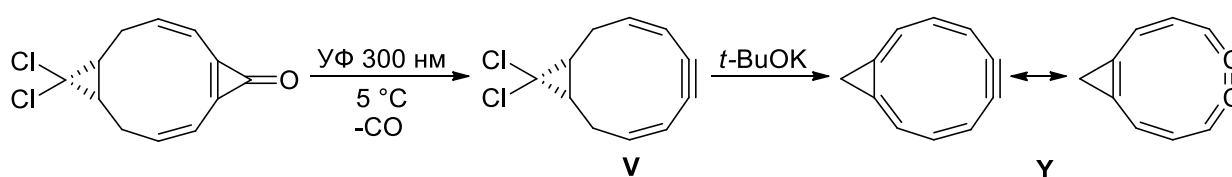
даёт диол **P**, который подвергают мезилированию в **Q** с последующим нуклеофильным замещением мезилатных групп на иод. Далее происходит элиминирование двух молекул HI под действием основания DBU с образованием диена **R**.



Взаимодействие **R** с **L** представляет собой реакцию Дильса-Альдера. Продукт **S** образуется в виде смеси диастереомеров, из которых только один (изображённый на схеме) вступает в дальнейшую реакцию озонолиза (впрочем, анализ стереохимии в этой задаче не требуется). Озонолиз **S** с восстановительной обработкой озонида борогидридом натрия даёт диол **T**. Судя по используемым реагентам, следующая стадия – реакция Мицунобу, которая должна приводить к замещению гидроксильных групп на 4-нитробензоатные. Однако из данных ЯМР ^1H для продукта **U** ясно, что это не так. Исходя из химических сдвигов, сигналы при 5.90 и 5.77 м.д. могут соответствовать протонам при связи $\text{C}=\text{C}$. Тогда можно предположить, что продукт реакции Мицунобу сразу же подвергается элиминированию 4-нитробензойной кислоты. Положение образовавшихся связей $\text{C}=\text{C}$ определяется из структуры приведённого в условии продукта следующей стадии. Сама эта стадия весьма нетривиальна: при действии метиллития тетрахлорциклопропановый фрагмент подвергается 1,2-дехлорированию, после чего при обработке водным раствором NH_4Cl идёт гидролиз 1,1-дихлорциклопропена до циклопропенона.



Проанализируем спектроскопические данные для **Y**. Можно заметить, что **Y** содержит 6 типов атомов углерода, в то время как известный из условия циклопропенон – 7 типов. Это можно объяснить декарбонилированием под воздействием УФ-излучения. Тогда в продукте **V** возникает тройная связь $C\equiv C$. В реакции с *трет*-бутилатом калия можно предположить элиминирование HCl . При этом в **Y** должна возникать π -система типа [10]аннулена, а ещё в продукте должно быть три группы ароматических и одна группа алифатических атомов водорода (исходя из данных ЯМР 1H). Этим условиям будет удовлетворять вариант дегидрогалогенирования с изомеризацией двойной связи (повторённых дважды), что даст ароматическую структуру с сохранением циклопропанового фрагмента, обеспечивающего большие валентные углы между связями и, как следствие, большую стабильность плоской геометрии.



Литература:

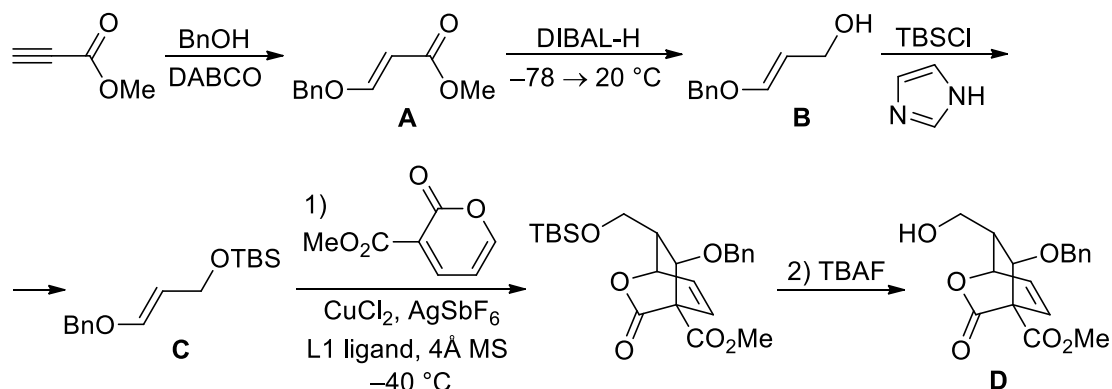
- 1) A. G. Myers, N. S. Finney, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 10986–10987.
- 2) K. Parmar, C. S. Blaquiere, B. E. Lukan, S. N. Gengler, M. Gravel, *Nat. Synth*, **2022**, 1, 696–700.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы A–H и X – по 1 баллу	9 баллов
2.	Структурные формулы X' и I – по 1 баллу	2 балла
3.	Структурные формулы J–V и Y – по 1 баллу	14 баллов
	ИТОГО:	25 баллов

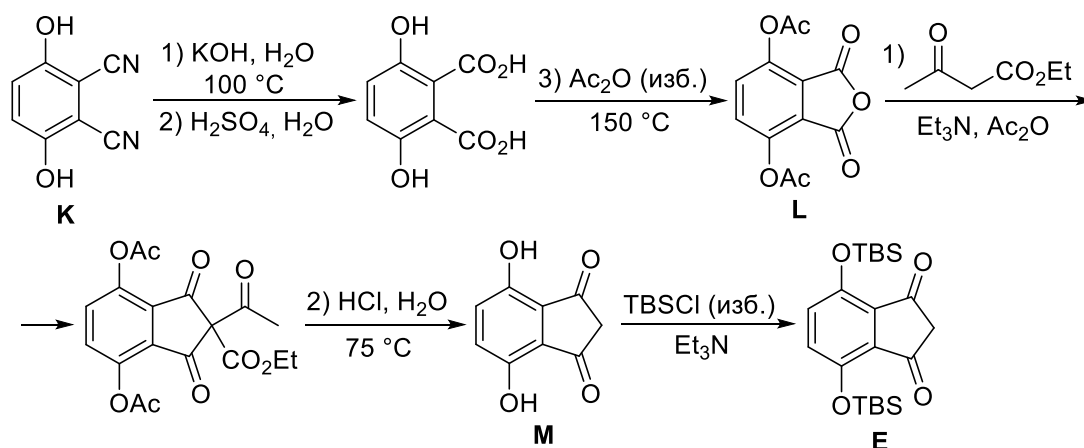
Решение задачи ОХ-4

1. На первой стадии синтеза происходит катализируемое третичным амином DABCO присоединение бензилового спирта к активированной сложноэфирной группой тройной связи с образованием енолового эфира **A**. Это превращение нельзя назвать очевидным, однако его можно разгадать исходя из положения бензилокси-группы в приведённом в условии промежуточном соединении. Сложный эфир **A** затем восстанавливается до спирта **B** при действии диизобутилалюминий гидроксида. Восстановление с помощью DIBAL-H до спиртов (а не до альдегидов) как раз характерно для α,β -ненасыщенных сложных эфиров. На образование спирта также указывает следующая стадия, на которой проводится постановка силильной защиты на спиртовую группу с образованием **C**. Полученное соединение **C** вступает в реакцию Дильса-Альдера с 3-карбометокси-2-пироном с образованием бициклического лактона. Факт протекания на этой стадии реакции Дильса-Альдера, а также её регио- и стереоселективность следуют из структуры заданного в условии промежуточного соединения. Дальнейшее снятие силильной защиты фторидом тетрабутиламмония приводит к спирту **D**.



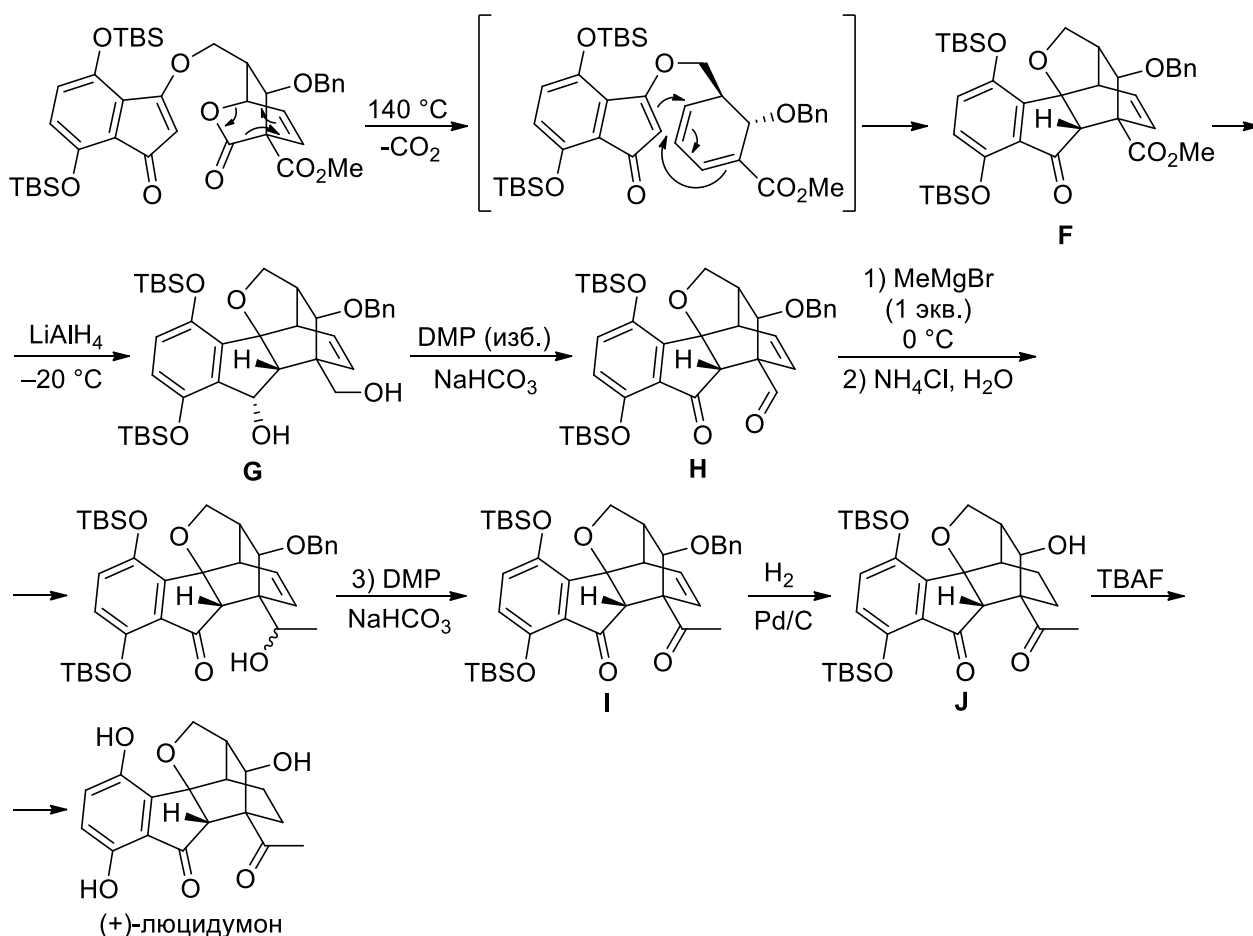
Далее происходит образование связи C–O путём соединения **D** и **E** посредством реакции Мицунобу. Структуру **E** можно определить из данной в условии структуры продукта этой реакции (с учётом кето-енольной таутомерии фрагмента 1,3-индандиона). Несложно заметить, что предыдущая стадия является постановкой *tert*-бутилдиметилсилильной защиты. Таким образом, нетрудно определить строение **M**. Стадия $\text{L} \rightarrow \text{M}$ является нетривиальной. Можно воспользоваться данными ЯМР ^1H для **L**. Сигнал при 7.55 м.д. соответствует ароматическим протонам. С учётом использования на стадии получения **L**

уксусного ангидрида, синглет при 2.42 м.д. можно отнести к двум ацетильным группам. Отсутствие сигналов, характерных для протонов фенольных групп говорит о том, что именно эти группы были проацилированы при получении **L**. Также в спектре ЯМР ^1H соединения **L** можно заметить отсутствие сигнала метиленовой компоненты между двумя карбонильными группами, которая присутствует в **M**. В таком случае, обращая внимание на условия реакции **K** $\rightarrow$ **L**, наиболее вероятно, что соединение **L** — замещённый фталевый ангидрид. Он вступает в реакцию конденсации с ацетоуксусным эфиром в присутствии триэтиламина и уксусного ангидрида. Последующий кислотный гидролиз продукта конденсации сопровождается декарбоксилированием и деацетилированием, давая замещённый 1,3-индандион **M**. А на первой стадии перед замыканием ангидрида и ацилированием происходит гидролиз нитрильных групп до карбоксильных. Таким образом, можно окончательно идентифицировать структуры **K** и **L**.



Сопоставляя структуры приведённого в условии промежуточного соединения и (+)-люцидумона, несложно заметить потерю фрагмента CO_2 из бициклической системы промежуточного соединения и образование новой бициклической системы с участием связи $\text{C}=\text{C}$ в пятичленном цикле. Просмотрев условия реакций, можно установить, что эти два процесса происходят на стадии нагревания промежуточного соединения при 140 °C (кипячения в хлорбензоле). Сначала происходит ретро-реакция Дильса-Альдера с декарбоксилированием, а затем — замыкание нового цикла по реакции Дильса-Альдера с образованием соединения **F**. При обработке вещества **F** алюмогидридом лития происходит восстановление

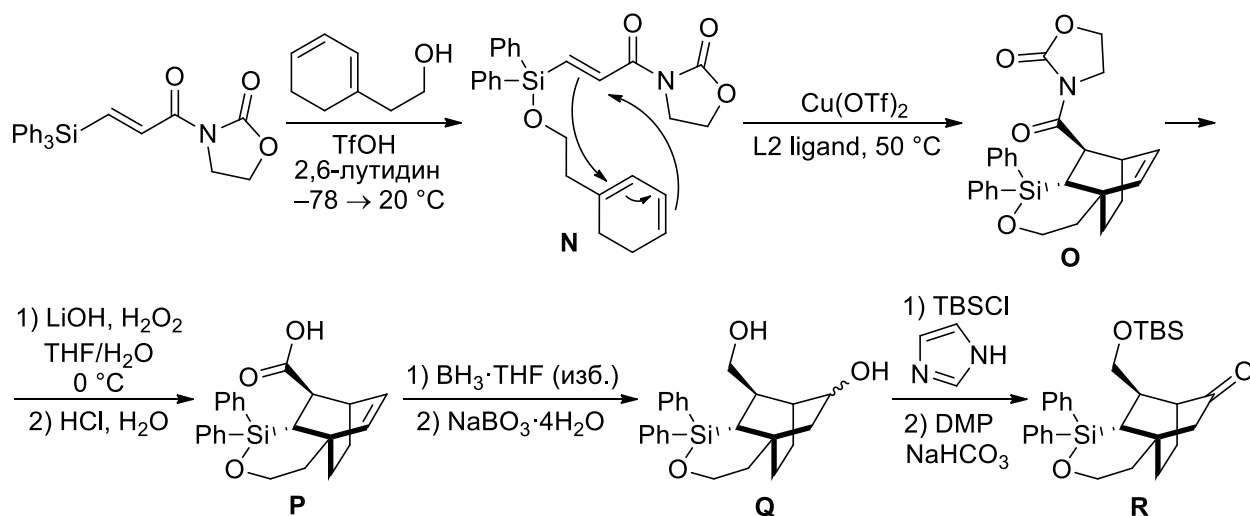
сложноэфирной и карбонильной групп до спиртовых. Полученный диол **G** окисляется при помощи периодинана Десса-Мартина до дикарбонильного соединения **H**, которое превращается в дикетон **I** через образование вторичного спирта в результате обработки реактивом Гриньяра с последующим окислением всё тем же периодинаном Десса-Мартина. Две финальные стадии представляют собой гидрирование связи C=C с одновременным снятием бензильной защиты, а затем удаление силильных защит в соединении **J** при помощи фторида тетрабутиламмония с образованием целевого продукта (+)-люцидумона.



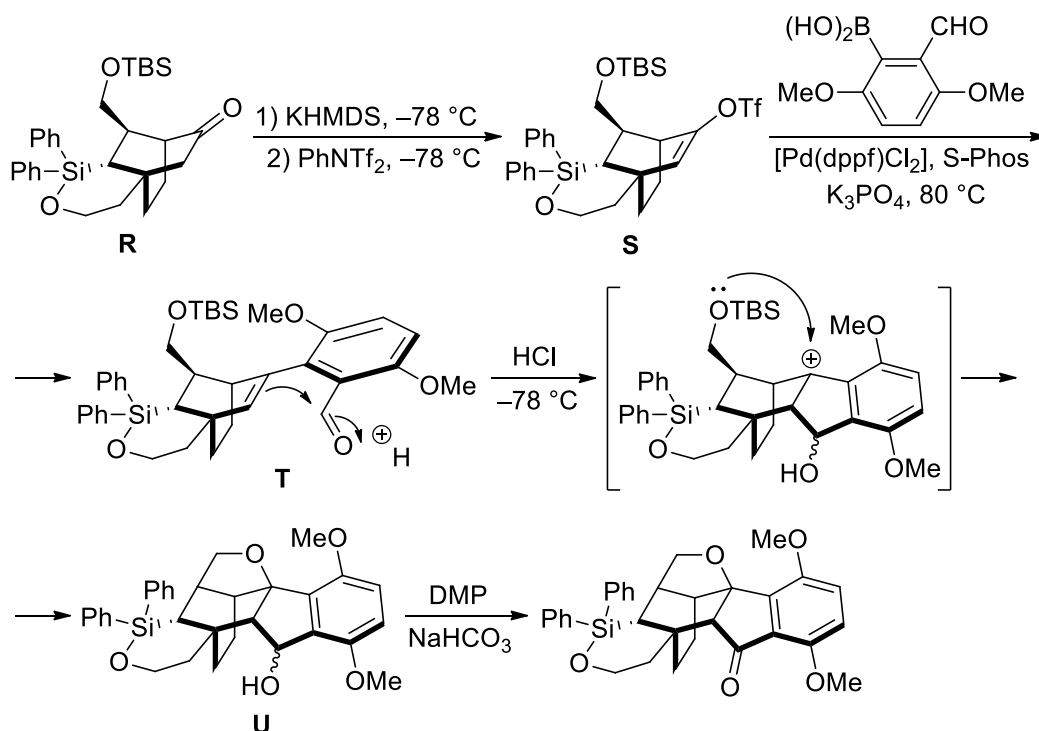
2. Первая стадия синтеза весьма нетривиальна, поэтому обратимся к данным спектроскопии ЯМР ¹H. Для начала можно заметить, что общее количество протонов в продукте **N** равно 27, в то время как в реагентах суммарно содержится 33 протона. Отсюда можно предположить, что произошло формальное замещение одной из фенильных групп при атоме кремния на спиртовой остаток. Это можно подтвердить и более детальным анализом данных ЯМР. В алифатической области спектра мы видим сигналы при 2.38, 2.16–2.08 и 2.08–1.99 м.д. (суммарно 6H),

которые соответствуют трём метиленовым группам в спиртовом остатке, находящимся в α -положениях к $C=C$ связям. Сигнал при 3.88 м.д. соответствует группе CH_2O спиртового остатка, сигналы при 4.42 и 4.08 м.д. (исходя из совпадения константы спин-спинового взаимодействия для них) – оксазолидиноновому фрагменту. Сигналы при 5.90–5.81 и 5.66 м.д. (суммарно 3H) относятся к протонам при связях $C=C$ в спиртовом остатке. Исходя из большого значения константы спин-спинового взаимодействия, сигнал при 7.82 м.д. соответствует одному из протонов при связи $C=C$, сопряжённой с амидной группой (а конкретно, протону в β -положении относительно неё). Оставшиеся сигналы общей интенсивностью 11H включают в себя второй протон при этой $C=C$ связи и 10 протонов фенильных групп. На следующей стадии соединение **N** вступает во внутримолекулярную стереоселективную реакцию Дильса-Альдера с образованием **O**. О протекании именно такого превращения можно догадаться исходя из реакционных условий, очень похожих на таковые для первой стадии превращения **C** $\rightarrow$ **D**, а также сопоставив структуры **N** и открытого в условии промежуточного соединения (что также помогает подтвердить ожидаемую из стерических соображений региоселективность реакции). В результате дальнейшего гидролиза амида с использованием гидроксида лития и пероксида водорода образуется карбоновая кислота **P**. Затем при действии $BH_3 \cdot THF$ на соединение **P** происходит восстановление карбоксильной группы до спиртовой, а также присоединение борана по связи $C=C$; после обработки перборатом натрия (вариант реакции Брауна) образуется диол **Q**. На протекание обоих этих превращений (а не какого-то одного из них) указывают условия следующей стадии: постановка TBS-защиты на более стерически доступную первичную гидроксильную группу и затем окисление вторичной гидроксильной группы в карбонильную с помощью периодинана Десса-Мартина. Региоселективность гидроборирования определяется исходя из структуры приведённого в условии промежуточного соединения. *Для интересующихся: по результатам экспериментальных данных региоселективность гидроборирования здесь контролируется именно карбоксильной группой. Так, если вначале восстановить*

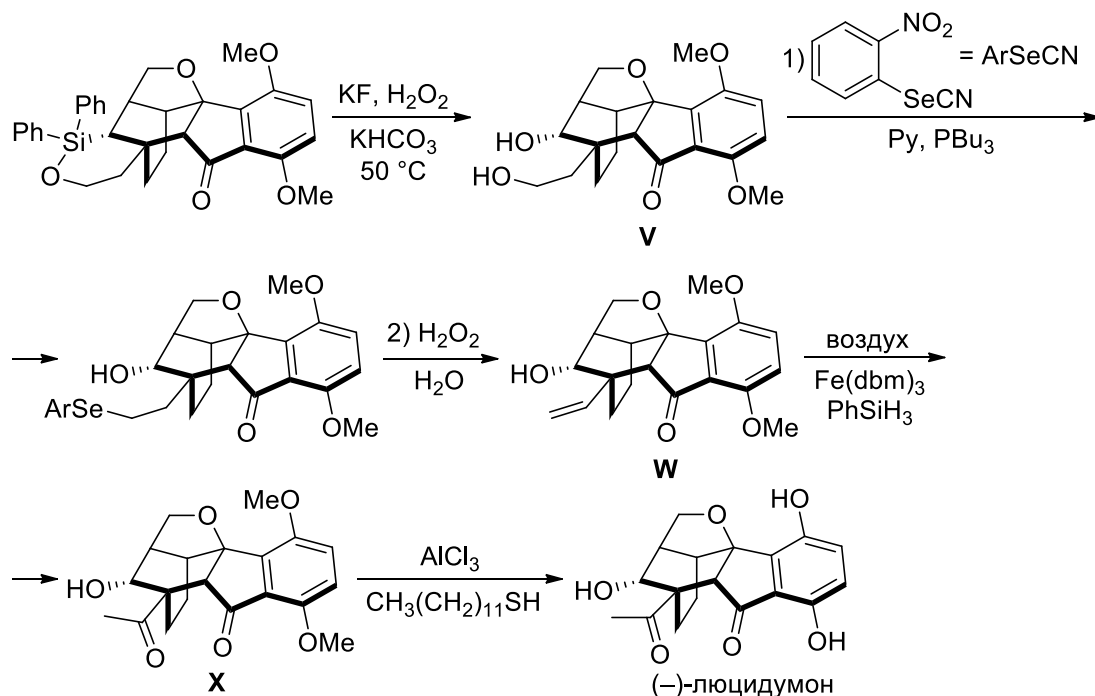
О с помощью LiBH_4 до спирта, а затем провести гидроборирование, то получается смесь региоизомерных диолов в соотношении 1 : 1.



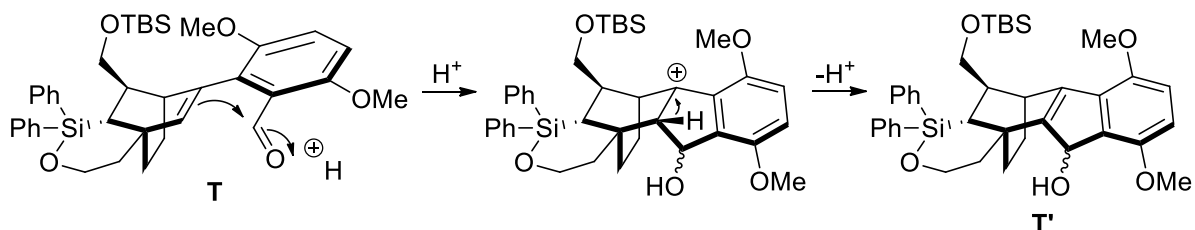
Обработка **R** сильным основанием KHMDS с последующим добавлением PhNTf_2 приводит к образованию винилтрифлата **S**, из которого в результате реакции кросс-сочетания по Сузуки получается соединение **T**. При действии HCl на **T** происходит внутримолекулярная циклизация Принса; образующийся промежуточный карбокатион далее циклизуется в простой эфир, что сопровождается снятием *tert*-бутилдиметилсилильной защиты. На следующей стадии гидроксильная группа в **U** окисляется периодином Десса-Мартина с образованием приведённого в условии продукта.



Последние 4 стадии синтеза достаточно неочевидны, однако их расшифровке сильно помогает знание структур промежуточного продукта и конечного соединения. Судя по использованию на первой стадии KF, можно предположить удаление кремнийсодержащей группы. А именно, KF и H₂O₂ приводят к окислительному разрыву связи C–Si с образованием диола **V** (реакция Флеминга-Тамао). На следующей стадии на **V** действуют вначале соединением вида ArSeCN, а затем перекисью водорода. Известно, что селениды при окислении H₂O₂ или пероксикарбоновыми кислотами дают нестабильные селеноксиды, которые легко распадаются с отщеплением RSeOH и образованием C=C связи. Отсюда можно предположить, что при действии ArSeCN с добавлением пиридина и трибутилфосфина первичная гидроксильная группа **V** формально замещается на фрагмент ArSe. Вероятный механизм этого превращения в основных чертах напоминает реакцию Мицунобу: сначала трибутилфосфин нуклеофильно замещает цианид при атоме селена, затем алкоколят-ион замещает группу ArSe при атоме фосфора, и, наконец, арилселенид замещает трибутилфосфиноксид при атоме углерода. Последующее окисление H₂O₂, как уже было сказано выше, даёт селеноксид, распадающийся с образованием связи C=C. *Последовательность этих двух превращений называется элиминированием по Грико.* На оставшихся двух стадиях необходимо превратить винильную группу в метилкетон и расщепить метиловые эфиры гидрохинонового фрагмента. Первое превращение обычно осуществляют по реакции Вакера-Цудзи (окисление кислородом в присутствии PdCl₂ и CuCl). Логично предположить, что аналогичное превращение проводится на стадии **W** → **X**, так как здесь **W** находится в контакте с воздухом в присутствии комплекса железа, который может служить катализатором окисления (а PhSiH₃, видимо, выступает донором водорода для терминального атома углерода). *Любопытно, что такой вариант проведения окисления по Вакеру был открыт совсем недавно – в 2021 году (F. Puls, P. Linke, O. Kataeva, H.-J. Knölker, Angew. Chem., Int. Ed., 2021, 60, 14083–14090).* Наконец, на последней стадии целевой (–)-люцидумон получается посредством катализируемого кислотой Льюиса двойного O-деметиличивания.



3. Данные ИК-спектроскопии указывают на наличие в **T'** связи О–Н. Отсюда логично предположить, что механизм его образования также начинается с протонирования альдегидной группы и электрофильной атаки получившегося катиона по связи $\text{C}=\text{C}$. Образовавшийся в результате циклизации катион далее может отщепить протон, что даст связь $\text{C}=\text{C}$ между теми же самыми атомами, что и в соединении **T**.



Литература:

- 1) Y.-M. Yan, H.-X. Zhang, H. Liu, Y. Wang, J.-B. Wu, Y.-P. Li, Y.-X. Cheng, *Org. Lett.*, **2019**, 21, 8523–8527.
- 2) G. Huang, C. Kouklovsky, A. de la Torre, *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, 144, 17803–17807.
- 3) X.-Z. Liao, R. Wang, X. Wang, G. Li, *Nat. Commun.*, **2024**, 15, 2647.

Система оценивания:

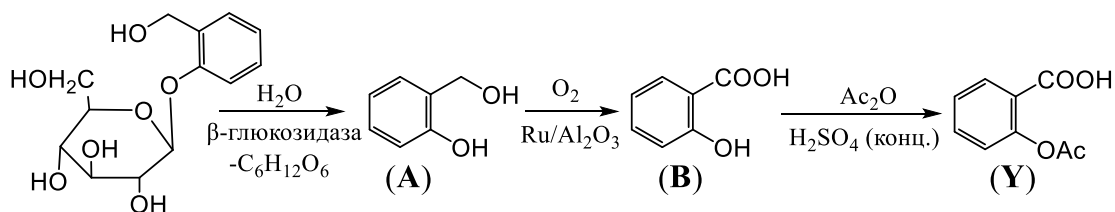
1.	Структурные формулы A–M – по 1 баллу	13 баллов
2.	Структурные формулы N–X – по 1 баллу	11 баллов
3.	Структурная формула T' – 1 балл	1 балл
ИТОГО:		25 баллов

*При неверной или отсутствующей стереохимии – однократный штраф 0.25 балла за каждое вещество с ошибкой в конфигурации возникших на стадии его образования хиральных центров, либо за неправильный перенос конфигурации хиральных центров из предшественника. Стереохимия хирального центра, возникшего при получении **G**, не оценивается.*

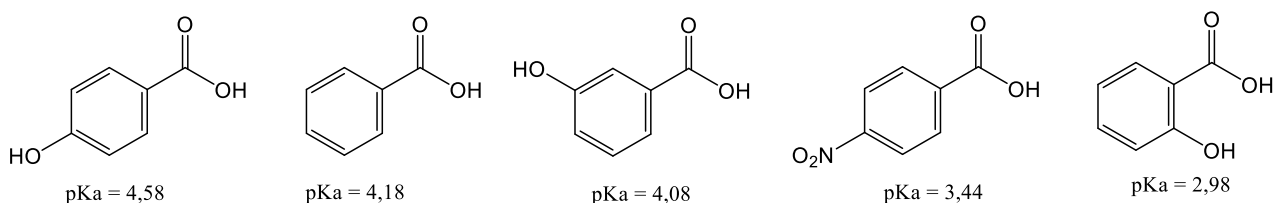
Химия и Жизнь

Решение задачи ХиЖ-1

1. На первой стадии происходит ферментативный гидролиз представленного в условии гликозида с образованием 2-гидроксibenзильного спирта (А). В дальнейшем полученный спирт в процессе окисления превращается в салициловую кислоту (В), которая на последнем этапе ацилируется с образованием широко известного противовоспалительного и антиагрегационного препарата – ацетилсалициловой кислоты (У)



2. Сравнение кислотных свойств представленных органических веществ происходит на основе влияния заместителей в ароматическом кольце. Рассмотрим каждую кислоту в отдельности:



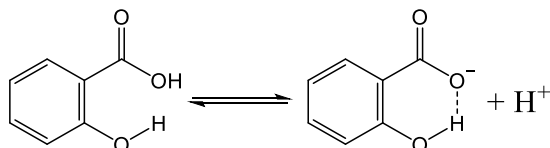
Пара-нитробензойная кислота - при расположении мезомерного акцептора (нитро-группы) в орто/пара-положениях происходит перераспределение электронной плотности с «обеднением» ароматического кольца и карбоксильной группы, вследствие чего кислотность увеличивается.

Пара-гидроксibenзильная кислота – если в ароматической системе присутствует мезомерный донор (гидрокси-группа) в орто/пара-положениях электронная плотность перераспределяется в сторону карбоксильной группы, что затрудняет диссоциацию протона, поэтому такие кислоты должны обладать меньшей кислотностью, чем бензойная.

Мета-гидроксibenзильная кислота – в этом соединении мезомерное влияние ОН-группы на карбоксильную группу не проявляется, поэтому для оценки кислотности стоит рассмотреть индуктивный эффект. Отрицательный

индуктивный эффект обедняет электронной плотностью COOH-группу, что приводит к увеличению ее кислотности. Однако, этот эффект менее выражен, чем мезомерный для пара-нитробензойной кислоты.

Орто-гидроксibenзойная кислота (салициловая кислота) – несмотря на то, что мезомерный донор в орто-положении должен оказывать негативное влияние на кислотность соединения, в случае ортокислот есть дополнительное влияние заместителя, за счет его близкого расположения к карбоксильной группе. В случае салициловой кислоты **В** соседняя гидроксильная группа может выступать донором протона для водородной связи в образующемся после диссоциации карбоксилат-анионе, что увеличивает его стабильность, а значит и повышает кислотность соединения.



3. В ходе гидролиза ацетилсалициловой кислоты образуется смесь салициловой кислоты (**В**) и уксусной кислоты (**С**). При растворении одной таблетки ацетилсалициловой кислоты в раствор попадает $100 \text{ мг} / 180 \text{ г/моль} = 0.556 \text{ ммоль}$ вещества. Принимая, что гидролиз **У** происходит полностью можно сказать, что в раствор попадает 0,556 ммоль салициловой и уксусной кислот.

а) В случае пренебрежения диссоциацией уксусной кислоты количество продиссоциировавшей салициловой кислоты рассчитывается следующим образом:

$$K_{a2} = \frac{[S^-][H^+]}{[SH]}; \quad K_{a2} = \frac{x/0.3 \cdot (x/0.3 + 0.001)}{(0.000556 - x)/0.3}; \quad x = 2.115 \cdot 10^{-4}$$

рН после диссоциации составит 2.768, а изменение рН **0.232**.

б) Если все же учесть диссоциацию уксусной кислоты, то необходимо воспользоваться более сложными вычислениями. Запишем константы диссоциации каждой из кислот и уравнение электронейтральности:

$$K_{a1} = \frac{[A^-][H^+]}{[AH]}; \quad [A^-] = \frac{K_{a1}C_0}{K_{a1} + [H^+]}$$

$$K_{a2} = \frac{[S^-][H^+]}{[SH]}; \quad [S^-] = \frac{K_{a2}C_0}{K_{a2} + [H^+]}$$

$$[H^+] = [A^-] + [S^-] + [Cl^-] = \frac{K_{a1}C_0}{K_{a1} + [H^+]} + \frac{K_{a2}C_0}{K_{a2} + [H^+]} + [Cl^-]$$

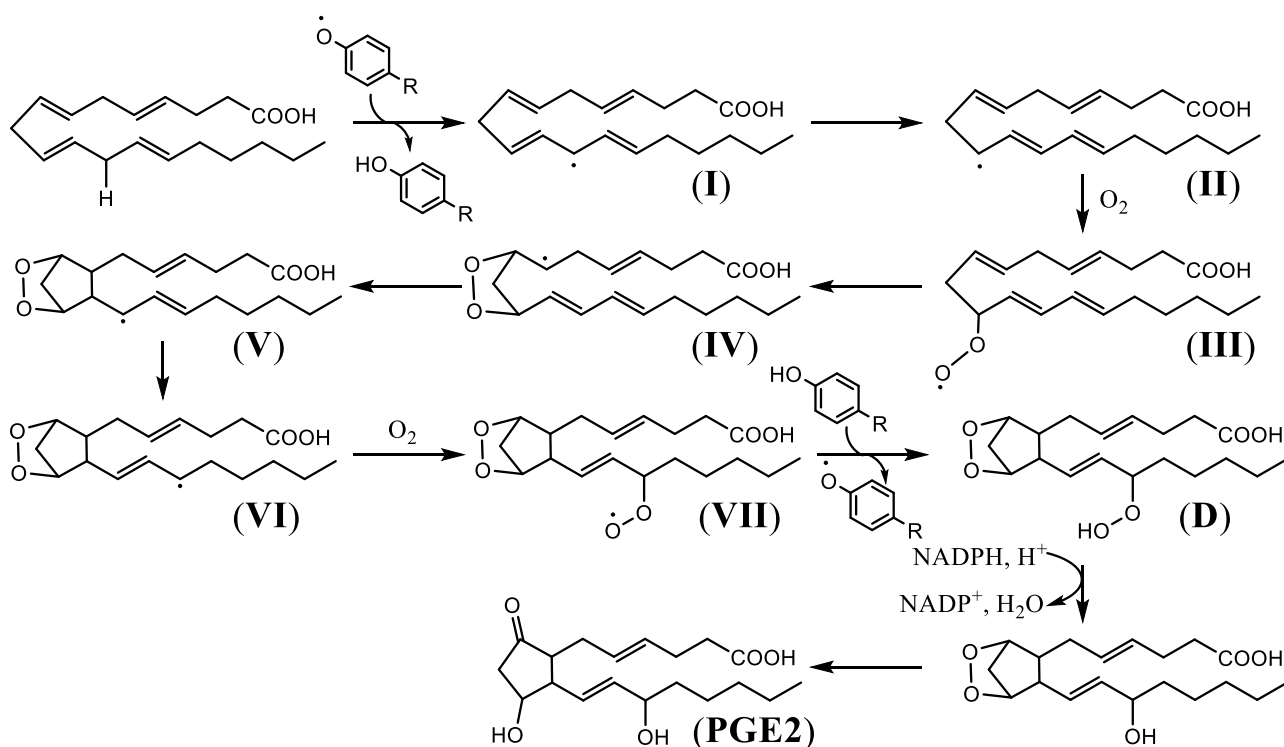
$$[H^+] = 1,720 \cdot 10^{-3} \quad pH = 2,764$$

Изменение pH составит **0.236**.

4. Процесс биосинтеза эйкозаноидов из группы простагландинов начинается с окисления арахидоновой кислоты ферментом циклооксигеназой (COX-1/2) до простагландина H₂. Механизм этой реакции достаточно сложен, поэтому в условии задачи предлагается рассмотреть циклооксигеназную реакцию постадийно.

На первой стадии происходит окисление ω-8 положения с помощью тирозильного радикала активного центра COX-1/2 с образованием аллильного радикала **I**, о чем можно догадаться из подсказки в вопросе задачи. Дальнейшее превращение подразумевает изомеризацию радикала или атаку по двойной связи с образованием циклической структуры. Второй случай исключается при внимательном рассмотрении промежуточного вещества, в котором атом углерода ω-8 положения не участвует в образовании циклов. Изомеризация радикала может протекать в двух направлениях – образование ω-6 или ω-10 радикалов. Для выбора верного ответа посмотрим на последние стадии цепочки. Стадии **VI**→**VII**, **VII**→**D** и восстановление **C** с помощью NADPH соответствуют присоединению кислорода с образованием перокси-радикала, отрыву атома водорода от остатка тирозина с образованием пероксида и восстановлению пероксида до спирта, соответственно. Учитывая, что гидроксильная группа в промежуточном веществе находится в ω-6 положении, можно предположить, что интермедиат **II** является ω-10 алильным радикалом. На следующей стадии происходит присоединение молекулы кислорода с образованием пероксо-радикала **III**, который в дальнейшем атакует ω-12 двойную связь и образует пероксидный цикл **IV**, в котором ω-13 атом углерода становится радикалом. Далее происходит еще одна циклизация при атаке радикала по ω-8 двойной связи. Обо всех этих превращениях несложно догадаться, исходя из конечной структуры. Алильный радикал **V** изомеризуется в ω-6 радикал **VI**, который способен присоединить еще

один эквивалент кислорода с образованием ω -6 пероксо-радикала **VII**. Следующая стадия приводит к остановке радикального окисления, когда пероксо-радикал отрывает протон от бокового заместителя тирозина. Далее пероксо-группа восстанавливается до гидроксильной с помощью восстановительного эквивалента NADPH. Структура вещества **D** предсказывается из указания на то, что простагландин E2 – 8-оксокислота. Это намекает на раскрытие пероксо-цикла с формированием кето-группы в 8 положении и гидроксильной группы в 10 положении.



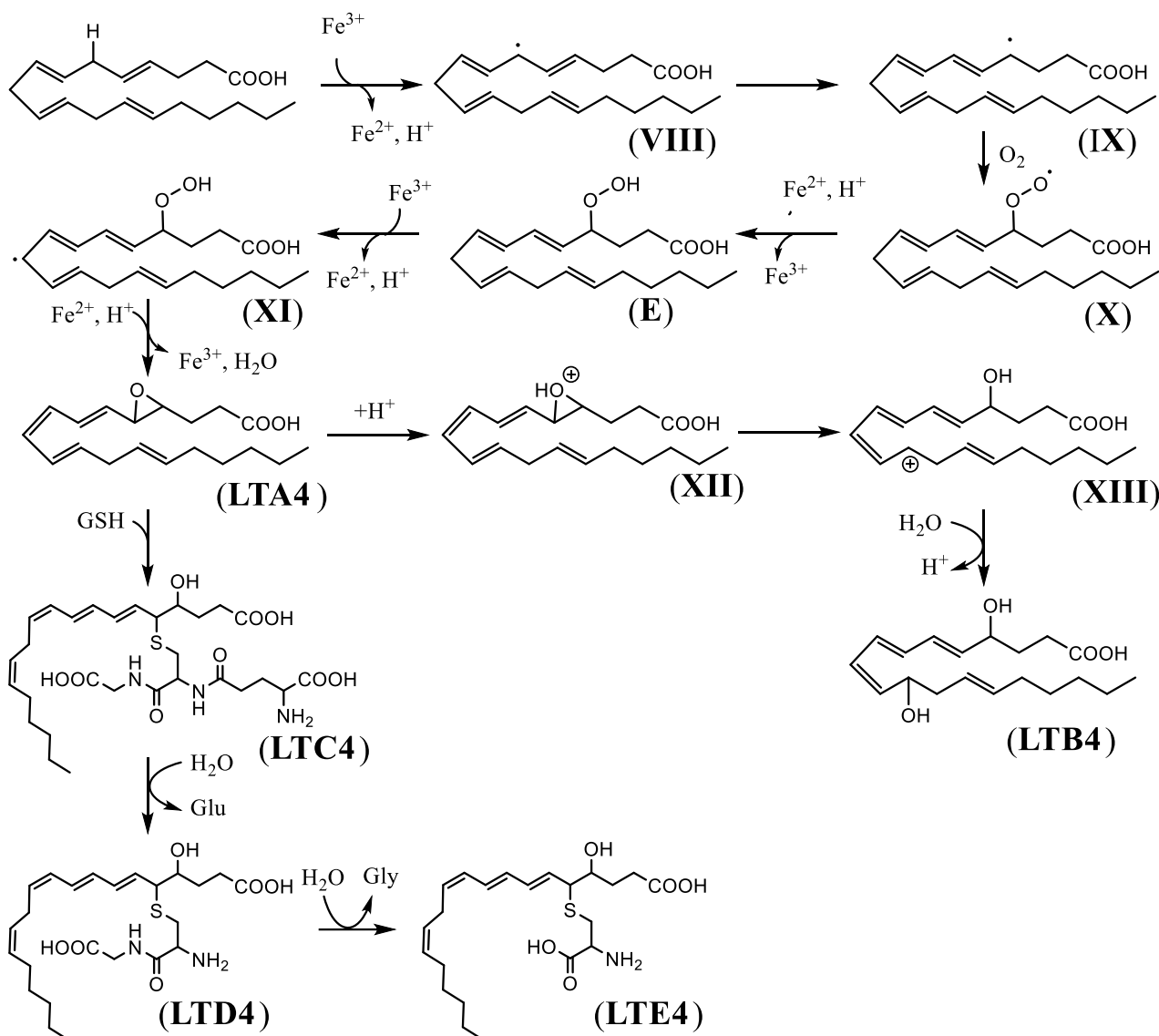
5. Биосинтез лейкотриенов начинается аналогично со стадии генерации радикальной частицы, только в отличие от предыдущего случая, происходит это под действием ионов железа. Положение, в котором образуется радикал определяется, исходя из анализа конечных соединений. Оба лейкотриена (LTB₄ и LTE₄) содержат гидроксильный заместитель в γ -положении, который, вероятно, образовался на общих начальных стадиях. Предполагаемым источником атома кислорода в этом заместителе выступает молекула кислорода, которая присоединяется на стадии IX→X. Соответственно, единственным логичным вариантом будет образование аллильного радикала **VIII** по 6 атому углерода. В дальнейшем он претерпевает изомеризацию в радикал **IX** и присоединяет

молекулу кислорода с образованием пероксильного радикала **X**. На этом первый этап синтеза заканчивается, и пероксильный радикал забирает электрон у атома железа, образуя вещество **E**.

Направление дальнейших реакций определяется исходя из того, что **LTA4** должен быть 4-5 эпоксидом, а в структуре конечных лейкотриенов наблюдается образование сопряженной системы из 3 последовательных двойных связей. Вероятно, что эпоксидный цикл замыкается с участием пероксильного заместителя **E**, однако этот процесс должен быть радикальным и сопряженным с перестройкой двойных связей. Единственным вариантом, как это сделать будет образование радикала по 9 атому углерода (соединение **XI**), перегруппировка этого радикала с образованием C5 радикала и атакой пероксильного заместителя с образованием эпоксида **LTA4**.

В случае образования **LTB4** происходит протонирование эпоксида (соединение **XII**) и его раскрытие, причем для последующего образования второй гидроксильной группы карбокатион перегруппировывается в **XIII**. Далее вода нуклеофильно атакует карбокатион с образованием **LTB4**.

В случае образования **LTE4** эпоксид раскрывается в результате нуклеофильного присоединения глутатиона (γ -глутамилцистеинилглицина). Конкретная нуклеофильная группа, производящая атаку, определяется ретроспективно (в конечном продукте присутствует связи C-S). Так образуется **LTC4**. В дальнейшем постепенный гидролиз пептидной части приводит к образованию **LTD4** и **LTE4**.



6. а) Вывод уравнения скорости ингибирования базируется на записи основных уравнений кинетической схемы и уравнения материального баланса по ферменту:

$$r_i = k_i[E][I]; \quad K_s = \frac{[E][S]}{[ES]}; \quad E_0 = [E] + [ES] + [EI]$$

Подставим концентрацию [ES] из выражения для константы диссоциации в уравнение материального баланса и выразим [E]:

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_s}; \quad E_0 = [E] + \frac{[E][S]}{K_s} + [EI] \Rightarrow [E] = \frac{(E_0 - [EI])K_s}{K_s + [S]}$$

Подставим в уравнение скорости ингибирования и выделим эффективную константу:

$$r_i = k_i[E][I] = \frac{(E_0 - [EI])K_s k_i [I]}{K_s + [S]} = (E_0 - [EI])k_{eff} \quad \text{где} \quad k_{eff} = \frac{K_s k_i [I]}{K_s + [S]}$$

б) Для определения времени полуингибирования воспользуемся интегральной формой уравнения скорости и вычислим значение t при котором достигается $[EI]/E_0 = 0,5$.

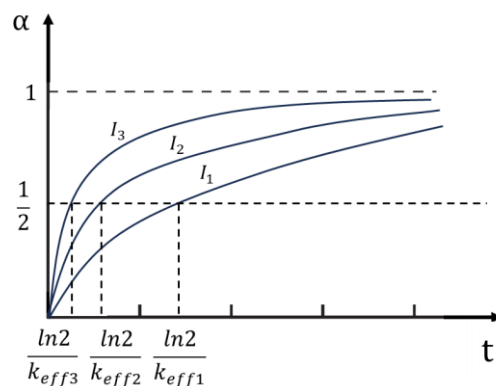
$$\frac{[EI]}{E_0} = (1 - e^{-t \cdot k_{eff}}) = \frac{1}{2} \Rightarrow e^{-t \cdot k_{eff}} = \frac{1}{2} \Rightarrow t \cdot k_{eff} = \ln(2) \Rightarrow$$

$$t = \frac{\ln(2)}{k_{eff}}$$

в) График зависимости доли связанного с ингибитором фермента описывается уравнением

$$\frac{[EI]}{E_0} = (1 - e^{-t \cdot k_{eff}})$$

Поскольку время полуингибирования обратно пропорционально зависит от эффективной константы, а значит и от концентрации ингибитора, график скорости ингибирования будет более резко возрастать при более высоких концентрациях ингибитора.



г) Запишем выражение для скорости образования P подставим в выражение материального баланса все известные формы фермента, выраженные через концентрацию $[ES]$

$$r = k_{cat}[ES]; \quad E_0 = \frac{K_s[ES]}{[S]} + [ES] + E_0(1 - e^{-t \cdot k_{eff}})$$

Выразим из уравнения материального баланса концентрацию $[ES]$ и подставим в уравнение скорости реакции.

$$[ES] = \frac{E_0 e^{-t \cdot k_{eff}} [S]}{[S] + K_s} \Rightarrow r = \frac{k_{cat} E_0 e^{-t \cdot k_{eff}} [S]}{[S] + K_s}$$

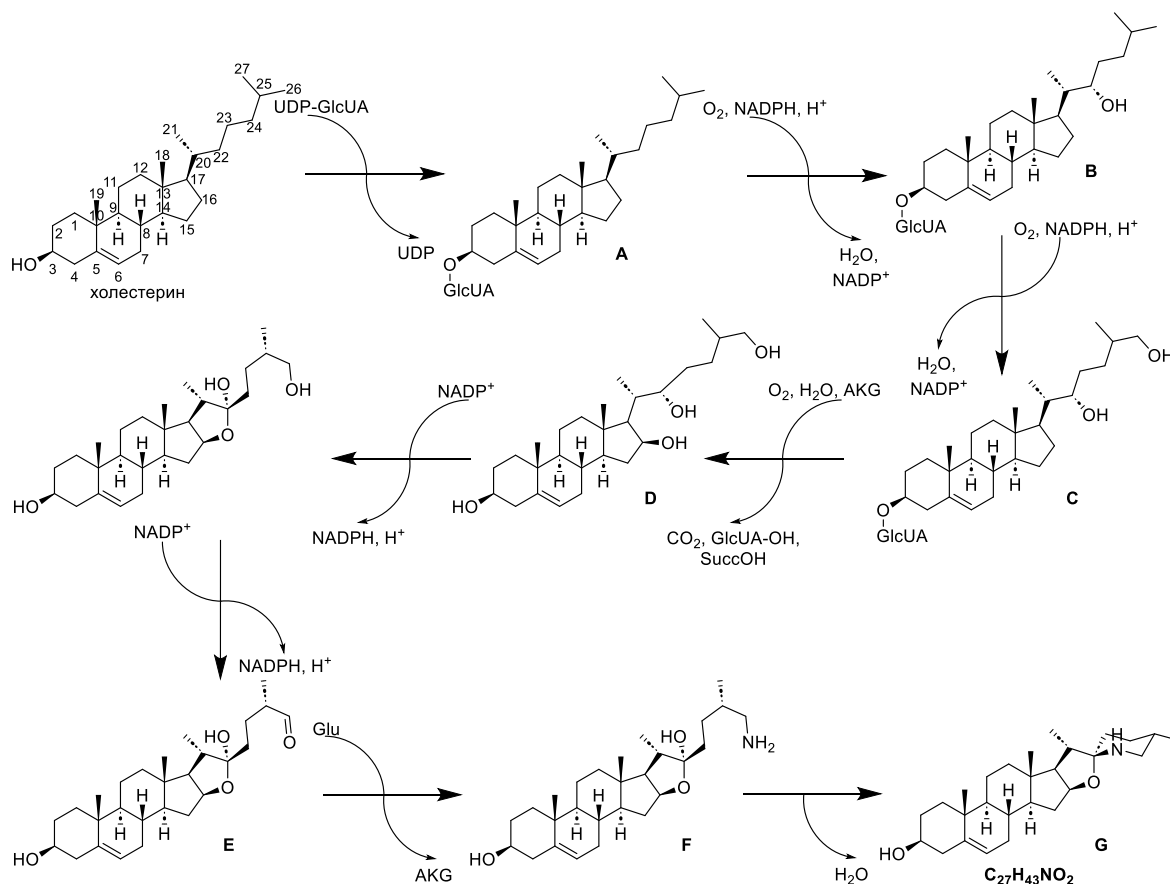
Система оценивания:

- | | |
|---|--------------------|
| 1. Структурные формулы веществ A-B, Y – по 0,5 балла | 1.5 балла |
| 2. Верное расположение кислот в порядке увеличения кислотности – 1 балл
Верное объяснение кислотности салициловой кислоты – 1 балл | 2 балла |
| 3. Определение вещества C – 0,25 балла
Верный расчет pH в двух случаях – по 1 баллу | 2.25 балла |
| 4. Структурные формулы радикалов I-VII и веществ D и PGE2 – по 0,75 балла | 6.75 баллов |
| 5. Структурные формулы радикалов VIII-XI , катионов XII и XIII , веществ E, LTA4, LTC4, LTD4 – по 0,75 баллов | 7.5 баллов |
| 6. Верный ответ на каждый пункт вопроса – по 1,25 балла | 5 баллов |
| ИТОГО: 25 баллов | |

Решение задачи ХиЖ-2

1. Синтез α -соланина начинается с присоединения глюкуроновой кислоты к спиртовой группе холестерина, в результате чего образуется ацеталь **A**. На следующем этапе происходит гидроксирование **A** с образованием соединения **B**. Согласно условию, гидроксильная группа вводится по вторичному атому углерода, не принадлежащему полициклической системе, что оставляет три возможных положения для реакции: 22, 23 или 24 атомы углерода в боковой цепи. Корректный вариант – гидроксирование по 22 атому углерода – определяется на основании структуры открытого в условии промежуточного соединения (между веществами **D** и **E**). Последующие две стадии также представляют собой реакции гидроксирования. По условию при образовании **D** гидроксирование происходит по вторичному атому углерода, одновременно с отщеплением глюкуроновой кислоты. Тогда первичная гидроксильная группа вводится на стадии образования соединения **C**. Дальнейшее действие NAD^+ на **D** приводит к замыканию фуранового цикла в результате нуклеофильной атаки гидроксильной группы. Окислением первичного спирта образовавшегося соединения получается альдегид **E**, который в результате реакции переаминирования превращается в вещество **F**. Учитывая условие о наличии шести циклов в структуре соединения **G**, стадия его получения представляет собой конденсацию

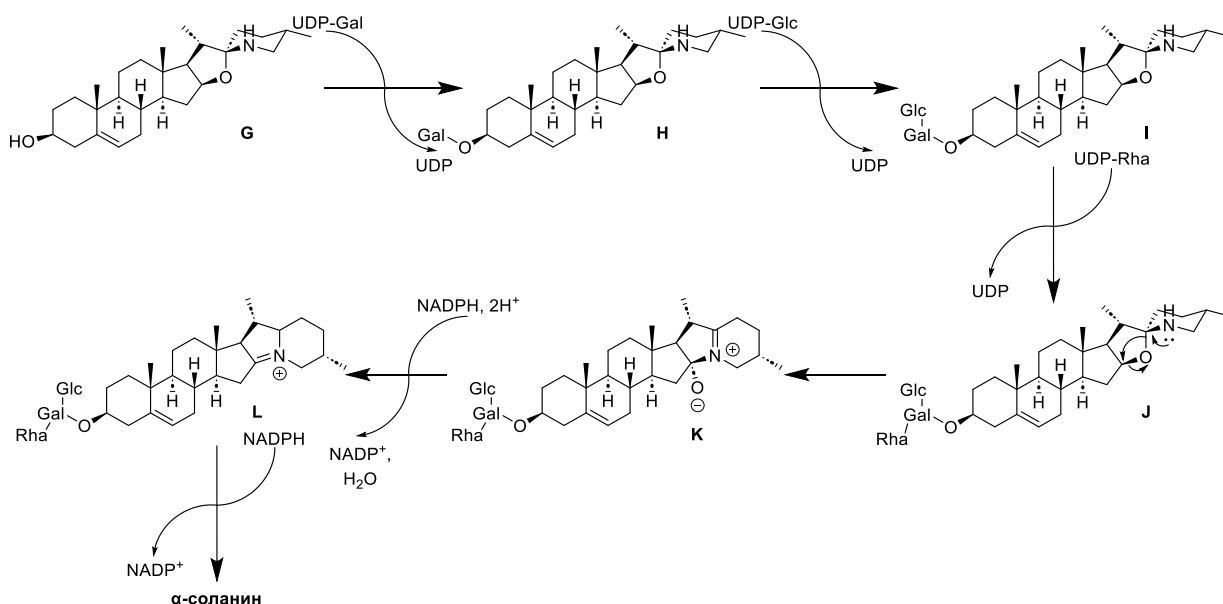
с образованием пиперидинового фрагмента. Вторичный гидроксил в стероидном ядре остаётся нетронутым для дальнейших превращений, на что прямо указано в условии задачи.



Следующим этапом модификации является последовательное гликозилирование стероидного ядра моносахаридами (галактозой, глюкозой и рамнозой) с образованием соединений **Н**, **І** и **Ј** соответственно. Данный процесс катализируется специфическими гликозилтрансферазами и завершается формированием характерного для α -соланина трисахаридного фрагмента.

Последующее преобразование под действием диоксигеназы приводит к образованию интермедиата **К**, который, согласно условию задачи, существует в цвиттер-ионной форме с иминиевой группой в качестве катионного компонента. Отсутствие фуранового цикла в конечном α -соланине, позволяет предположить, что перегруппировка происходит с участием атома кислорода, на котором в **К** сконцентрирован отрицательный заряд цвиттер-иона. Наличие иминиевого катиона указывает на образование двойной связи при атоме азота в процессе

трансформации. Вероятный механизм превращения показан на схеме. Таким образом, итоговый шестициклический скелет образуется именно на этой стадии синтеза. Механизм образования соединения **L** включает реакцию дегидратации, в ходе которой атом кислорода элиминируется в виде молекулы воды с сопутствующей миграцией двойной связи. Финальное превращение в целевой продукт осуществляется посредством восстановления двойной связи.



2. Преобразуем уравнение, данное в условии, к необходимому виду:

$$E = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\sum P_i [C_{out}]}{\sum P_i [C_{in}]} \right) = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{P_{K^+} \cdot [K_{out}^+] + P_{Na^+} \cdot [Na_{out}^+]}{P_{K^+} \cdot [K_{in}^+] + P_{Na^+} \cdot [Na_{in}^+]} \right) =$$

$$= \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{\frac{P_{K^+}}{P_{Na^+}} \cdot [K_{out}^+] + [Na_{out}^+]}{\frac{P_{K^+}}{P_{Na^+}} \cdot [K_{in}^+] + [Na_{in}^+]}} \right).$$

Тогда, подставив численные значения получим:

$$E = \frac{8.314 \cdot 310}{96485} \ln \left(\frac{25 \cdot 4 + 145}{25 \cdot 139 + 12} \right) = -0.071 \text{ В.}$$

Замечание: В классическом виде уравнение Гольдмана-Ходжкина-Катца включает в себя концентрации хлорид-ионов. Однако, как мы видим, полученное значение потенциала покоя вполне соотносится с теоретическими данными (примерно -70 мВ).

3. Подход к решению этого пункта заключается в нахождении экстремума приведённой в условии функции. Для вычисления производной воспользуемся формулой производной произведения двух функций, которая приведена в справочных данных:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\left(A\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right)^3 e^{-\frac{t}{\tau_h}}\right) &= A \cdot \frac{d}{dt}\left(\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right)^3 e^{-\frac{t}{\tau_h}}\right) = \\ &= A \cdot \left(e^{-\frac{t}{\tau_h}} \cdot \frac{d}{dt}\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right)^3 + \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right)^3 \cdot \frac{d}{dt}\left(e^{-\frac{t}{\tau_h}}\right)\right).\end{aligned}$$

Возьмём производную сложной функции:

$$\begin{aligned}\frac{d}{dt}\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right)^3 &= \frac{d}{dt}\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right)^3 \cdot \frac{d}{dt}\left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right) = \\ &= 3 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right)^2 \cdot \frac{d}{dt}\left(-e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right) = \\ &= 3 \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right)^2 \cdot \left(-e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right) \cdot \frac{d}{dt}\left(-\frac{t}{\tau_m}\right) = \frac{3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_m}}}{\tau_m} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right)^2.\end{aligned}$$

Продолжим вычисление производной результирующей функции, подставив полученное выражение:

$$\begin{aligned}A \cdot \left(\frac{3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_m}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_h}}}{\tau_m} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right)^2 + \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right)^3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_h}} \cdot \frac{d}{dt}\left(-\frac{t}{\tau_h}\right)\right) &= \\ &= A \cdot \left(\frac{3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_m}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_h}}}{\tau_m} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right)^2 - \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right)^3 \cdot \frac{e^{-\frac{t}{\tau_h}}}{\tau_h}\right).\end{aligned}$$

Минимум функции достигается в точках, где $f'(x) = 0$:

$$\begin{aligned}A \cdot \left(\frac{3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_m}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_h}}}{\tau_m} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right)^2 - \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right)^3 \cdot \frac{e^{-\frac{t}{\tau_h}}}{\tau_h}\right) &= 0; \\ \frac{3 \cdot e^{-\frac{t}{\tau_m}} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_h}}}{\tau_m} \cdot \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right)^2 &= \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right)^3 \cdot \frac{e^{-\frac{t}{\tau_h}}}{\tau_h}.\end{aligned}$$

Перед тем как сократить на выражение в скобке, нужно проверить, что оно не принимает нулевого значения. Показатель степени экспоненты – отрицательная величина, а потому экспонента при любом значении времени в наблюдаемом интервале < 1 . Тогда после сокращения группируем оставшиеся части и выражаем время:

$$e^{-\frac{t}{\tau_h}} \cdot \frac{3}{\tau_m} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_m}} = \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}\right) \cdot \frac{e^{-\frac{t}{\tau_h}}}{\tau_h}$$

$$\frac{3 \cdot \tau_h}{\tau_m} \cdot e^{-\frac{t}{\tau_m}} = 1 - e^{-\frac{t}{\tau_m}}$$

$$1 + \frac{3 \cdot \tau_h}{\tau_m} = e^{\frac{t}{\tau_m}}$$

$$t = \tau_m \cdot \ln \left(1 + \frac{3 \cdot \tau_h}{\tau_m}\right).$$

Используя приведённые в условии значения получим время, при котором наблюдается минимум тока натрия:

$$t = 2 \cdot \ln \left(1 + \frac{3 \cdot 1.11}{2}\right) = 1.96 \text{ мс.}$$

Тогда значение функции ионного тока:

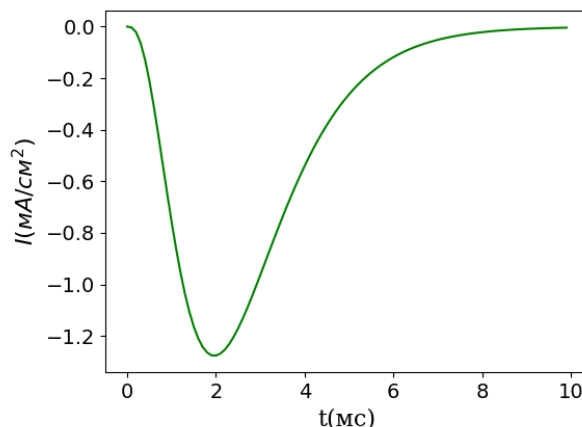
$$I_{Na}(1.96) = -30.57 \cdot \left(1 - e^{-\frac{1.96}{2}}\right)^3 \cdot e^{-\frac{1.96}{1.11}} = -1.27 \frac{\text{мА}}{\text{см}^2}.$$

Полученные данные вполне согласуются с результатами компьютерного моделирования. График зависимости тока натрия от времени приведен на рисунке:

Расчетная точка минимума: (1.96; -1.28).

Как видно из графика для потенциала действия, представленного в условии, возникновение потенциала действия – это процесс быстрой смены заряда на мембране с отрицательной величины на положительную. На основании данных расчёта минимума функции видно, что натриевые каналы в процессе возникновения потенциала действия открываются и пропускают натрий внутрь клетки (отрицательный ток – это ток ионов внутрь). Тогда становится понятна роль

натриевых каналов: они обеспечивают деполяризацию мембраны, ведь поток положительных ионов внутрь клетки приводит к изменению трансмембранного потенциала в положительную сторону.



Литература:

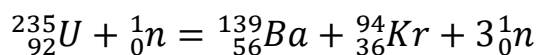
- 1) R. Akiyama, D. Terami, A. Noda, B. Watanabe, N. Umemoto, T. Muranaka, K. Saito, Y. Sugimoto, M. Mizutani, *New Phytol.*, **2025**, 245 (6), 2632–2644.
- 2) D. T. Campbell, B. Hille, *J. Gen. Physiol.*, **1976**, 67 (3), 309–323.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы A–L – по 1 баллу <i>Стереохимию указывать необязательно</i>	12 баллов
2.	Вывод уравнения в общем виде – 3 балла Расчёт потенциала покоя – 1 балл <i>Ответ без решения не оценивается</i>	4 балла
3.	Нахождение производной – 3 балла Выражение для времени – 3 балла Расчёт значения времени – 1 балл Расчёт значения функции – 1 балл Идея о роли натриевых каналов – 1 балл <i>Ответ без решения не оценивается</i>	9 баллов
ИТОГО:		25 баллов

Решение задачи ХиЖ-3

1. Уравнение реакции урана²³⁵ с нейтроном:



2. Поскольку радиоактивный распад — это реакция первого порядка, то число атомов меняется с течением времени в соответствии с уравнением:

$$N(t) = N_0 \cdot e^{-\lambda \cdot t}$$

И период полупревращения (полураспада) равен $T_{1/2} = \frac{\ln 2}{\lambda}$

Расчет: $\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda t} = e^{-\frac{\ln(2)}{T_{1/2}} t} = e^{-\frac{\ln 2}{8} \cdot \frac{365,25}{12}} = 0.0715$ или 7.15 %. Ответы,

где учитывалось, что в месяце 30 дней или 31 день (и тогда от исходного ^{131}I остается через месяц 7.4% или 6.8%, соответственно) тоже считаются верными.

3. Иод и цезий способны задерживаться и накапливаться в организме. Цезий заменяет калий (вследствие близости свойств ионов K^+ и Cs^+), а иод участвует в синтезе гормонов тироксина (T_4) и трийодтиронина (T_3) и накапливается в щитовидной железе. Последний факт обыгрывается в сериале «Чернобыль» (НВО, 2019), когда люди принимают иод в таблетках, чтобы потенциально вытеснить радиоактивный иод. Ксенон в организме никак не задерживается.

4. Доломит представляет собой смешанный карбонат кальция и магния, при нагревании разлагается и выделяет CO_2 , который ограничивает доступ кислорода и помогает тушению пожара.

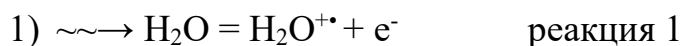


Другие возможные ответы, которые имеют смысл и заслуживают половины баллов этого пункта:

- Разложение доломита эндотермично, поэтому он поглощает тепло и охлаждает активную зону.
- Образующиеся CaO и MgO создают тугоплавкий слой ($T_{\text{пл}} \text{CaO}$ 2570–2580°C, $T_{\text{пл}} \text{MgO}$ 2825–2852°C), который изолирует активную зону.
- Уменьшение пыления: доломит — тяжёлый минеральный порошок, который уменьшает вынос радиоактивной пыли.

5. Очевидно, что $\text{X} = \text{H}_2\text{O}$. При воздействии на молекулу воды ионизирующего излучения, происходит два процесса — возбуждение, в результате которой получается возбужденная молекула H_2O^* и ионизация, в результате чего получают катион-радикал $\text{H}_2\text{O}^{+\bullet}$ и электроны. Получающийся катион-радикал представляет собой сильную кислоту, поэтому при взаимодействии с находящимися рядом неионизированными молекулами воды происходит

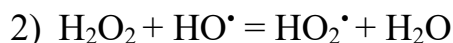
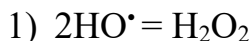
его диссоциация, и образуется гидроксил-радикал $\text{HO}^\bullet$ (частица **Y**), в первую очередь ответственный за дальнейшие «разрушения».



6. Рассчитаем молекулярную массу частицы **Z**

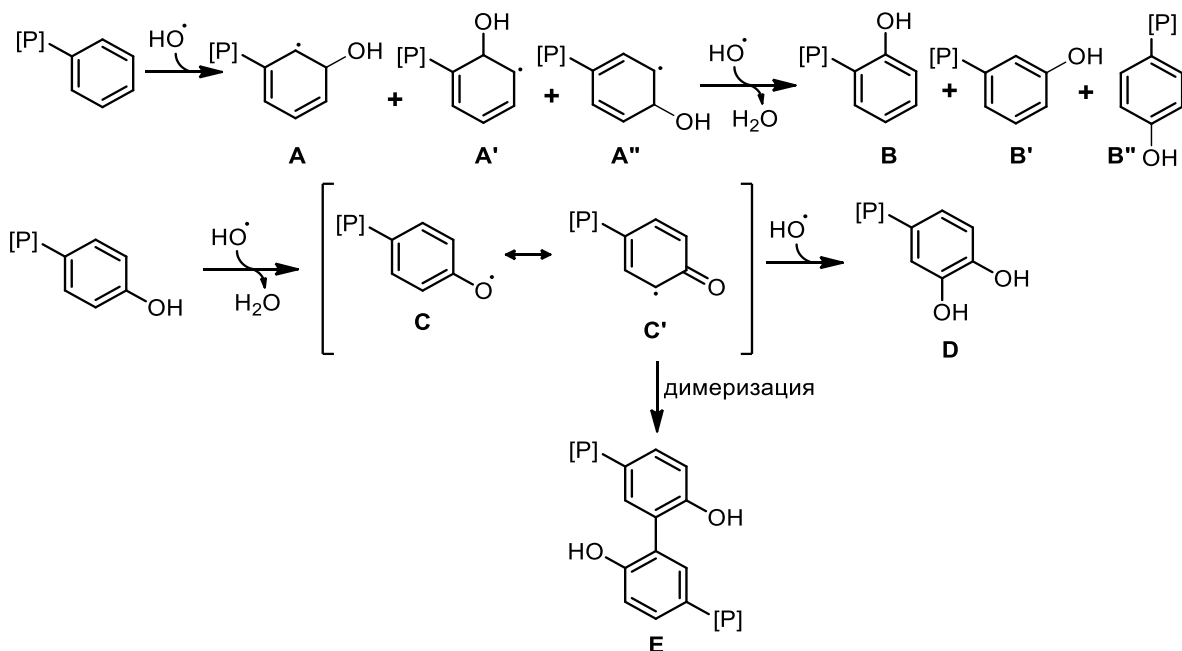
$\text{MW}(\text{Z}) = 18 \times 1.83 = 33$, что соответствует гидропероксид-радикалу $\text{HO}_2^\bullet$.

Механизм образования частицы **Z**:



Сопряженное к частице **Z** основание будет иметь вид $\text{O}_2^{\bullet-}$ и называется супероксид радикал (также встречаются названия субоксид и надпероксид).

7. На первой стадии электрофильный гидроксильный радикал присоединяется к кольцу по орто-, мета- или пара-положению (продукты **A**, **A'** и **A''**), после чего другой гидроксил-радикал отрывает от полученного интермедиата атом водорода, что приводит к образованию смеси из 2-гидрокси (**B**), 3-гидрокси (**B'**) и 4-гидроксифенилаланина (**B''**, или тирозина). От остатка тирозина гидроксил-радикал отрывает атом водорода. Полученный радикал тирозина существует в виде нескольких резонансных структур, из которых для полного ответа достаточно привести две, **C** и **C'**. Два дальнейших продукта удобнее рисовать исходя из структуры **C'**, имеющей неспаренный электрон в α -положении к кето-группе. Продукт **D** образуется после перехода в фенольную форму продукта рекомбинации радикалов. Соединение **E** образуется при димеризации радикала **C'**.



8. Для расчета скорости необходимо сначала посчитать концентрации реагирующих веществ.

- 1) Расчет концентрации остатков тирозина. Сначала пересчитаем концентрацию гемоглобина: $[\text{Hb}] = 350/64550 = 0,0054 \text{ M}$.

Поскольку у гемоглобина 12 остатков тирозина на молекулу, то концентрация тирозина в 12 раз больше, то есть $[\text{Tyr}] = 0,0054 \text{ M} \cdot 12 = 0,065 \text{ M} = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

- 2) Далее необходимо посчитать концентрацию гидроксил-радикалов, а для этого нужно посчитать, сколько энергии E в эВ пришлось на 1 клетку:

$$E = 100 \cdot 10^{-15} / 1,6 \cdot 10^{-19} = 6,25 \cdot 10^5 \text{ эВ}.$$

Следовательно, на 1 эритроцит получается $6,25 \cdot 10^5 \cdot 5/100 = 31250$ частиц $\text{OH}^\bullet/\text{клетку}$.

Исходя из объема клетки и числа Авогадро $[\text{OH}^\bullet] = \frac{31250}{100 \cdot 10^{-15} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 5,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

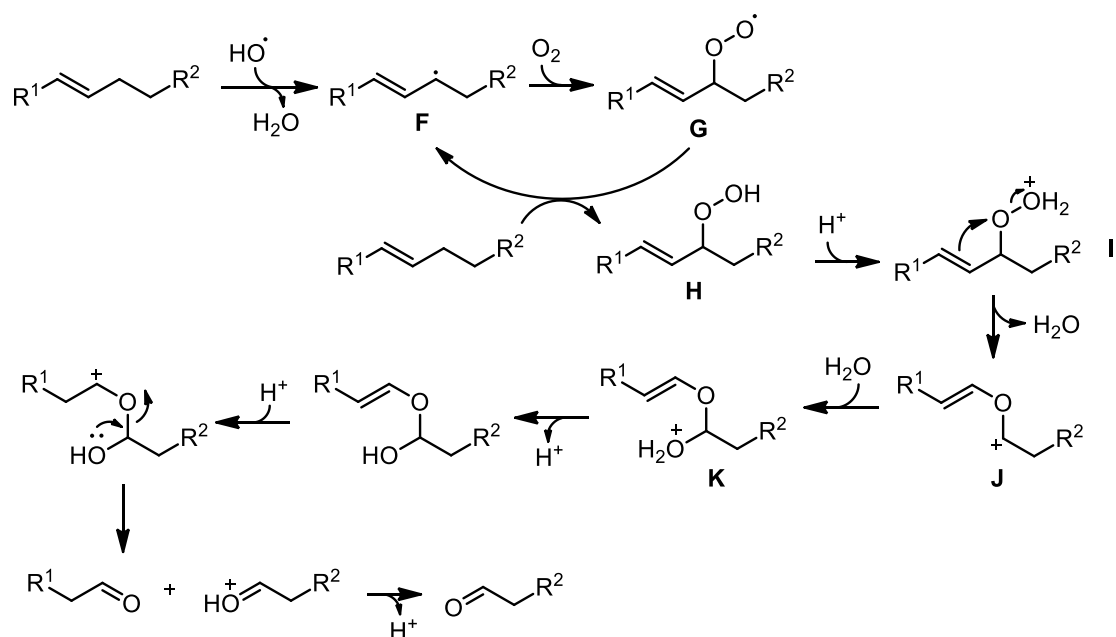
- 3) Формула для расчета скорости, с учетом того, что, константа скорости окисления тирозина по размерности соответствует бимолекулярной реакции:

$$v = k \cdot [\text{Tyr}] \cdot [\text{OH}^\bullet].$$

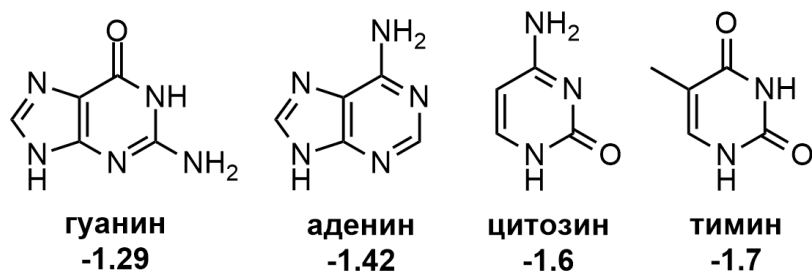
Скорость окисления $v = 1,3 \cdot 10^{10} \cdot 6,5 \cdot 10^{-2} \cdot 5,2 \cdot 10^{-7} = 439,4 \text{ M/с}$

9. Последовательность реакций, зашифрованная в схеме (кроме стадии инициирования), аналогична происходящему при получении фенола кумольным методом. Гидроксильный радикал отрывает атом водорода из аллильного

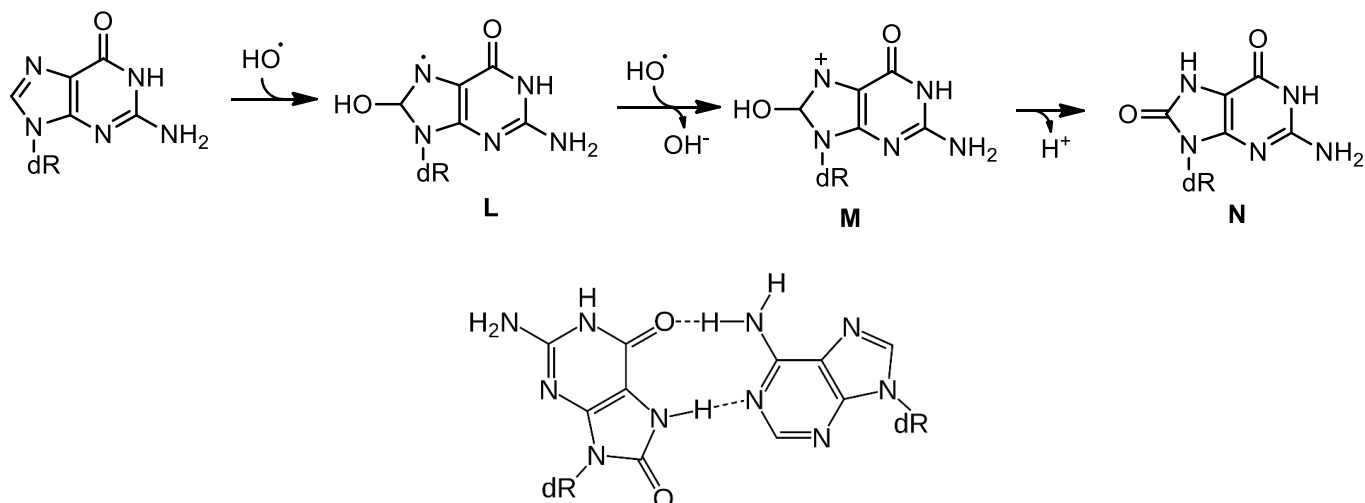
положения, приводя к образованию **F**, затем образовавшийся аллильный радикал присоединяет молекулу кислорода с образованием пероксид-радикала **G**. После стадии продолжения цепи образуется гидроперекись **H**, которая протонируется, давая **I** и затем перегруппировывается с образованием карбокатиона ненасыщенного простого эфира **J** и отщеплением воды. Затем вода присоединяется уже к карбокатиону (соединение **K**), и образуется полуацеталь, который в кислой среде протонируется по двойной связи и затем гидролизуется до двух альдегидов (механизм образования альдегидов).



10. Несмотря на то, что азотистые основания изображены в кето-форме, для ответа на вопрос удобнее рассмотреть их в ароматической форме и проанализировать влияние заместителей на легкость окисления. Пиримидин – акцепторный гетероцикл, а в пурине пиримидиновое кольцо сконденсировано с донорным имидазольным кольцом, поэтому пуриновая система окисляется легче. Из двух пуриновых оснований легче окисляется гуанин, поскольку содержит дополнительный донорный заместитель -ОН. Из двух пиримидиновых оснований легче окисляется цитозин, поскольку -NH₂ более донорный по сравнению с -ОН, и амины являются более сильными нуклеофилами, чем спирты. Также хорошо известно, что анилин окисляется гораздо легче фенола. Итак:



11. На первой стадии электрофильный гидроксил-радикал присоединяется к донорному имидазольному кольцу гуанина с образованием наиболее стабильного радикала **L**. Дальнейшее окисление с отщеплением гидроксил-аниона дает катион **M**, а последующее депротонирование приводит к 8-оксогуанину **N**, который теперь способен образовать комплементарную пару не с цитозином, а с аденином.



Материалы для задачи взяты из следующих литературных источников:

- 1) R. Kehm, T. Baldensperger, J. Raupbach, A. Hohn. (2021). Protein oxidation - Formation mechanisms, detection and relevance as biomarkers in human diseases. Redox Biology 42 (2021) 101901. 10.1016/j.redox.2021.101901.
- 2) Z. Maskos, J. D. Rush, and W. H. Koppenol. (1992). The Hydroxylation of Phenylalanine and Tyrosine: A Comparison with Salicylate and Tryptophan. Archives Of Biochemistry and Biophysics Vol. 296, No. 2, August 1, pp. 521-529, 10.1016/0003-9861(92)90606-w.
- 3) M. Smith, S. M. Pimblott, J. A. LaVerne. (2021). Hydroxyl radical yields in the heavy ion radiolysis of water. Radiation Physics and Chemistry, 188, 109629. 10.1016/j.radphyschem.2021.109629

Система оценивания:

1	Уравнение реакции урана-235 с нейтронами – 0.5 балла	0.5 балла
2	Верный расчет доли исходного ^{131}I через месяц – 0.5 балла	0.5 балла
3	Объяснение вреда иода и цезия через замещение иода и калия – 0.5 балла	0.5 балла
4	Объяснение роли доломита 0.5 балла	0.5 балла
5	За каждую реакцию по 1 баллу	2 балла
6	За механизм образования частицы Z 1 балл , за верное название сопряженного основания 0.5 балла	1.5 балла
7	Структурные формулы A-C по 0.5 балла за верный изомер, структурные формулы D и E – по 1 баллу	6 баллов
8	Верный расчет скорости Частичный балл за верный расчет каждой концентрации – по 0.5 балла	2 балла
9	Структурные формулы F-K по 1 баллу , за завершение механизма - 1 балл	7 баллов
10	За правильное соотнесение 1.5 балла Частичный балл за указание на то, что пурины окисляются легче пиримидинов 0.5 балла Частичный балл за указание на то, что гуанин окисляется легче аденина или что цитозин окисляется легче тимина 0.5 балла	1.5 балла
11	Структурные формулы L-N по 1 баллу	3 балла
		Всего 25 баллов