

Одиннадцатый класс

Решение задачи 11-1

1. Обратим внимание на реакцию взаимодействия веществ **1-3** со щёлочью. Газ с резким запахом в этих условиях, вероятно, аммиак, тогда исходные вещества содержат азот, т.е. **B** = N. Поскольку вещество **1** состоит только из повторяющихся звеньев, пропорция между числом атомов во всём веществе **1** совпадает с пропорцией в отдельном звене. Пусть такое звено содержит n атомов азота, m атомов **A** и k атомов **C**. Для звена числа k , m , n принимают минимальные целые значения, именно поэтому удобнее начать решение с вещества **1**. Молярные массы элементов **A**, **B**, **C** связаны с молярной массой звена M соотношением:

$$M = \frac{m \cdot M(\text{A})}{0.612} = \frac{k \cdot M(\text{C})}{0.267} = \frac{n \cdot 14}{0.121} = 115.7n, \text{ откуда } M(\text{A}) = 70.81n/m, M(\text{C}) = 30.9n/k.$$

Неорганические цепи и циклы, включающие атомы различных элементов как правило состоят из чередующихся электроотрицательного и электроположительного атомов (именно поэтому, судя по всему в реакции брали равные количества **X** и **Y**) с боковыми заместителями, поэтому можно допустить, что хотя бы два из трех коэффициентов одинаковы. Напрашивается вариант $n = k$, тогда $M(\text{C}) = 30.9$ г/моль, близкой к молярной массе фосфора, в таком случае на роль боковых заместителей подходят атомы хлора $M(\text{A}) = 35.41$ г/моль при $n/m = 0.5$. Допустимым является любой другой способ определения элементов, при условии, что он опирается в той или иной части на приведенные в задании массовые доли элементов в веществах или подтверждается ими в явном виде. **A** = Cl, **B** = N, **C** = P.

Определим формулы **1**, **2** и **3**:

$$\text{Вещество 2 } \text{Cl} : \text{N} : \text{P} = \frac{70.2}{35.5} : \frac{7.5}{14} : \frac{22.3}{31} = 1.98 : 0.536 : 0.719 = 3.69 : 1 : 1.34 = 11 : 3 : 4, \text{ 2} = \text{P}_4\text{N}_3\text{Cl}_{11}$$

$$\text{Вещество 3 } \text{Cl} : \text{N} : \text{P} = \frac{52.9}{35.5} : \frac{16.2}{14} : \frac{30.9}{31} = 1.49 : 1.16 : 0.997 = 1.49 : 1.16 : 1 = 9 : 7 : 6, \text{ 3} = \text{P}_6\text{N}_7\text{Cl}_9$$

$$\text{Вещество 1 } \text{Cl} : \text{N} : \text{P} = \frac{61.2}{35.5} : \frac{12.1}{14} : \frac{26.7}{31} = 1.72 : 0.86 : 0.86 = 2 : 1 : 1,$$

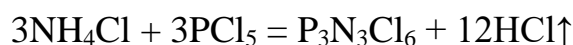
общая формула $(\text{PNCl}_2)_n$, значит **1** = $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$ при выводе этой формулы учли что число атомов азота в **3** на 4 больше чем в **1**.

По содержащимся в веществах **4-6** элементам с учетом сохранения их степеней окисления определим продукты гидролиза в щёлочи: **4** = KCl , **5** = K_3PO_4 , **6** = NH_3 . Вещество **1** – шестичленный цикл с чередующимся атомами азота и фосфора и атомами хлора в качестве боковых заместителей при атоме фосфора, если **7** не содержит хлор, то произошло его замещение на OH -группы (см. п 4) **7** = $\text{P}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{H}_6$.

Согласно информации о природе линейных продуктов формула **2** отвечает $(\text{PNCl}_2)_n \cdot \text{X}$. Для определения вещества **X** «вычтем» из формулы вещества **2** формулу **1**, т.к. число повторяющихся звеньев « PNCl_2 » в них одинаково, значит разность как раз соответствует молекуле **X**, блокирующей циклизацию. $\text{X} = \langle \text{P}_4\text{N}_3\text{Cl}_{11} \rangle - \langle \text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6 \rangle = \text{PCl}_5$. **Y** является источником N^{-3} , не содержит металлов (отсутствие твёрдого остатка разложения) и содержит хлорид-ион. Всем критериям удовлетворяет $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{Y}$.

X	Y	1	2	3	4	5	6	7
PCl_5	NH_4Cl	$\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_6$	$\text{P}_4\text{N}_3\text{Cl}_{11}$	$\text{P}_6\text{N}_7\text{Cl}_9$	KCl ,	K_3PO_4	NH_3	$\text{P}_3\text{N}_3\text{O}_6\text{H}_6$

2. Уравнения реакций:

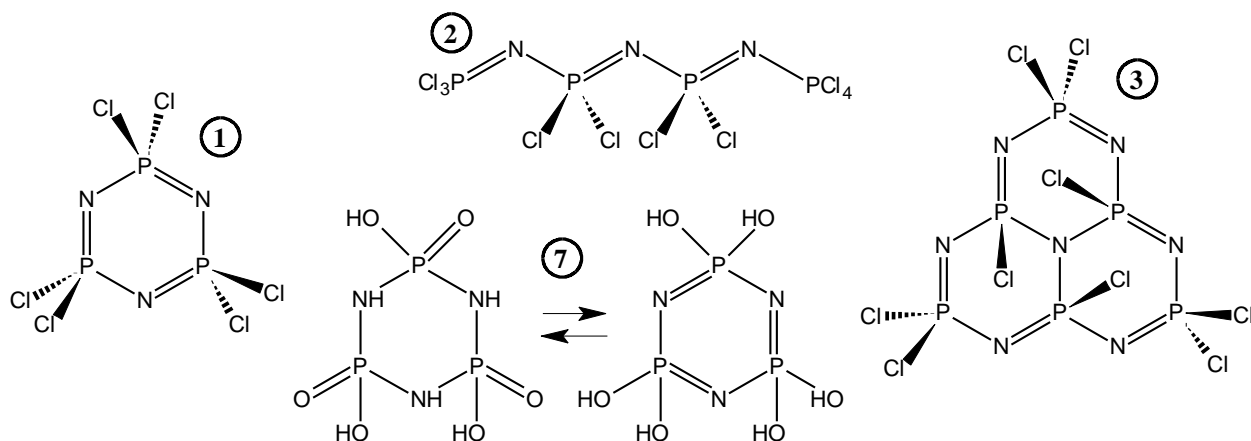


3. Общие формулы гомологических рядов:



Состав **3** соответствует замещению в циклическом $(\text{PNCl}_2)_6$ трёх атомов хлора в реакции с одной молекулой NH_3 , в общем случае синтез веществ этого ряда: $(\text{PNCl}_2)_n + \text{NH}_3 = \text{P}_n\text{N}_{n+1}\text{Cl}_{2n-3} + 3\text{HCl}$.

4. Структурные формулы веществ:



По описанию синтеза соединений **1-3**, в растворе циклические и линейные формы находятся в динамическом равновесии, следует ожидать что образуется самый устойчивый трициклический изомер с наименьшим отклонением от естественных валентных углов. Если изобразить соответствующий цикл $(\text{PNC1}_2)_6$, то именно в представленной на рисунке структуре дополнительный атом азота, расположенный в центре, будет включен в три одинаковых шестичленных цикла, в которых обеспечиваются углы близкие к 109° , характерные для естественного тетраэдрического окружения всех атомов азота(-3) и фосфора(+5).

Система оценивания:

1	Элементы А, В, С и вещества X, Y, 1 – 7 по 1 баллу	12 баллов
2	Уравнения реакций по 1 баллу	2 балла
3	Формулы гомологических рядов по 1 баллу	2 балла
4	Структурные формулы веществ 1, 2, 3 и 7 по 1 баллу	4 балла
ИТОГО: 20 баллов		

Решение задачи 11-2

1. Так как на каждый атом молибдена приходится по 6 связей $\text{Mo}-\text{Cl}$, скорее всего, координационное число Mo равно 6. Отсутствие связи между атомами молибдена можно аргументировать тем, что по данным анализа $r(\text{Mo}-\text{Mo}) \gg 2 \cdot r(\text{Mo}^{n+})$.

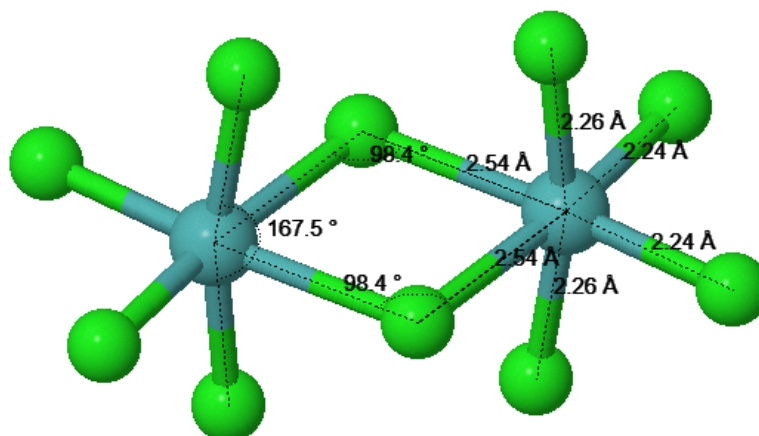
Заметим, что расстояние $\text{Mo}-\text{Mo}$ сравнимо по величине с расстояниями $\text{Mo}-\text{Cl}$. Тогда можно предположить, что атомы хлора, удалённые от атома

молибдена на расстояние 2.54 Å, являются мостиковыми. Это можно проверить расчётом по теореме косинусов (проверим величину угла Мо–Cl–Мо, α):

$$2 \cdot 2.54^2 - 2 \cdot 2.54^2 \cdot \cos(\alpha) = 3.84^2 \rightarrow \cos(\alpha) = -0.142,$$

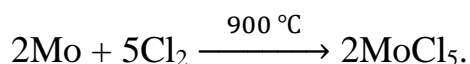
$$\alpha = \arccos(-0.142) \approx 98^\circ.$$

Таким образом, получается, что два атома молибдена и два атома хлора образуют параллелограмм с углами 98 и 82 градусов. Тогда строение **X** можно изобразить как два октаэдра, имеющих общее ребро. К.ч. атомов молибдена – 6.



В действительности в структуре $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ наблюдается аксиальное искажение октаэдров. Изображение аксиально неискажённых октаэдров также оценивается полным баллом, поскольку не следует из условий задачи.

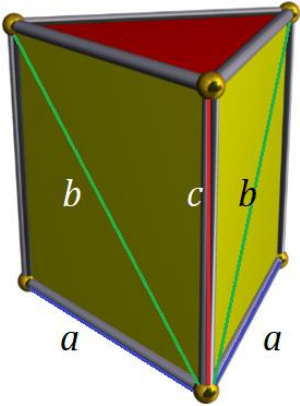
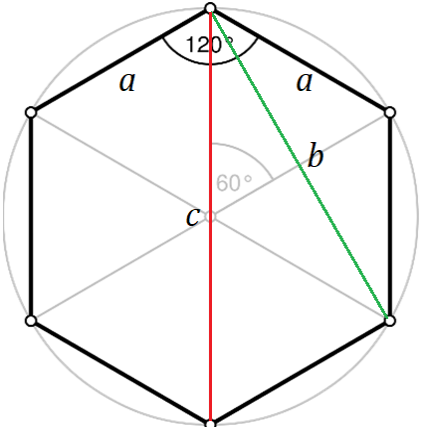
2. Синтез пентахлорида молибдена осуществляется в атмосфере хлора при нагревании (до 900 °С). Уравнение реакции его получения:



3. По аналогии с логикой, использованной для установления структуры MoCl_5 , можно установить строение вещества **Y**. Видно, что все расстояния Мо – Cl того же порядка, что и расстояния Мо – Cl в структуре MoCl_5 , из чего можно сделать вывод, что всем этим расстояниям соответствуют химические связи Мо–Cl. При этом наиболее длинные расстояния соответствуют связям с мостиковыми атомами хлора. С учётом молекулярного строения **Y** и наличия в нём одинаковых с **X** структурных мотивов, можно представить **Y** как набор октаэдров MoCl_6 , имеющих общие вершины, рёбра или грани.

Так как нам приведено 5 различных расстояний Мо – Мо в пределах

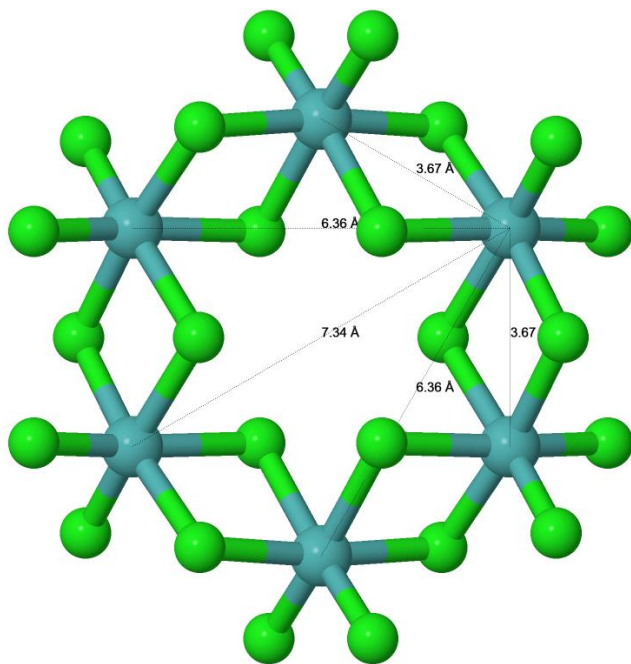
одной молекулы, можно предположить, что в состав молекулы входит 6 атомов молибдена одного типа. Можно предложить два наиболее простых варианта размещения атомов в пространстве (чтобы в структуре наблюдалось три типа расстояний Mo – Mo и был только один тип атомов молибдена): треугольной призмой или шестиугольником (правильный октаэдр не подходит, т.к. в нём всего два типа расстояний Mo – Mo, а в искажённом октаэдре атомы молибдена перестают быть эквивалентными). Установим с помощью соотношений расстояний в этих фигурах строение молекул Y. Примем наименьшее расстояние за длину самого короткого ребра a .

Призма	Шестиугольник
	
$a = 3.67 \text{ \AA}, \quad c = 6.36 \text{ \AA}$ $b = \sqrt{a^2 + c^2} = 7.34 \text{ \AA}$	$a = 3.67 \text{ \AA}$ $b = \sqrt{2a^2 \left(1 - \cos \frac{2\pi}{3}\right)} = 6.36 \text{ \AA}$ $c = \sqrt{a^2 + b^2} = 7.34 \text{ \AA}$

Несмотря на подходящие расстояния, вариант с призмой явно не удовлетворяет условиям: наиболее длинных расстояний должно быть две штуки, а не одна, как это приведено в условиях ($b > c$). Смещение верхнего треугольника относительно нижнего (для того, чтобы приблизить два атома) приведёт к увеличению числа типов атомов молибдена и противоречию с условием (возникнут новые межатомные расстояния). Следовательно, этот

вариант не подходит.

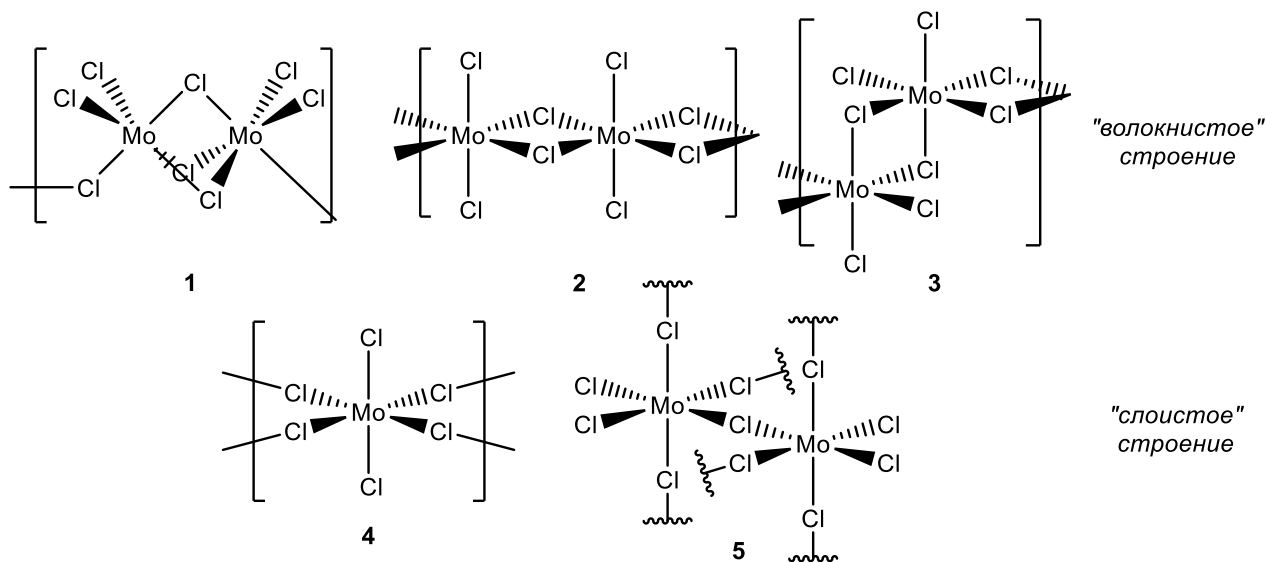
Тогда по методу исключения можно понять, что молекулы имеют форму шестиугольника. Тогда мостиковые атомы хлора обобществляются только между двумя соседними октаэдрами MoCl_6 . Проведённые рассуждения позволяют нам найти формулу Y : на один атом Mo приходится $2 + 4 \cdot \frac{1}{2} = 4$ атома хлора. Следовательно, формула Y –



MoCl_4 . Его структурная формула приведена справа (вместо изображения полной структуры допускается нарисовать мономерный фрагмент и указать их взаимное расположение).

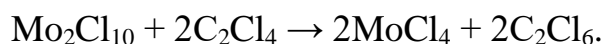
4. Наличие общих вершины, ребра или грани возможно только для двух соседних октаэдров.

Возможные варианты: 2 общих ребра с соседями (возможно 2 изомера – *цис*- и *транс*-); 4 общих вершины с соседями (опять же, возможно 2 изомера); также возможно наличие полимера, где октаэдр с одной стороны делит с одним соседом грань, а с другим – вершину. Получается, теоретически есть всего 5 простейших регулярных полиморфов:



Из них подтверждено существование только для **З**.

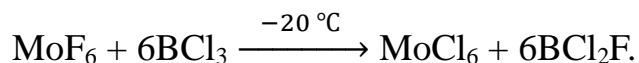
5. Необходимо проводить аккуратное восстановление, например:



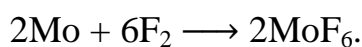
6. Поскольку в **Z** все межатомные расстояния равны, можно предположить, что в составе продукта все связи эквивалентны. Это возможно только при условии, что вещество содержит только атомы двух элементов. Из хлоридов молибдена это возможно для гексахлорида молибдена. Альтернативным вариантом, когда все межатомные расстояния Mo – Cl равны, гипотетически может служить MoCl, имеющий структурный тип галита (атомы Mo и Cl имеют к.ч. 6 и все одного типа). Однако в структуре галита расстояние Mo – Mo должно равняться сумме двух расстояний Mo – Cl, что не выполняется. Следовательно, **Z** – **MoCl₆**.

Можно было бы ожидать окисления хлорид-ионов (хлориды металлов в высоких степенях окисления могут быть неустойчивы и распадаться до низших хлоридов с выделением хлора, как, например, MnCl₄), однако выделения газа не происходит (хлор при –20 °С является газообразным). Значит, протекает обменная реакция, возможная за счёт высокого сродства бора со фтором (аналогично кремнию, что известно из диагонального сходства). Так как реакция обменная, то число исходное атомов фтора равно числу атомов хлора – исходно был взят **MoF₆**.

В условиях большого избытка трихлорида бора, как это приведено в условиях*, будет наиболее корректно написать обменную реакцию с замещением одного атома хлора на атом фтора:



Синтез фторида молибдена(VI) можно осуществить напрямую из простого вещества:



* Tamadon, F., Seppelt, K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 52 (2), 767–769. doi:10.1002/anie.201207552.

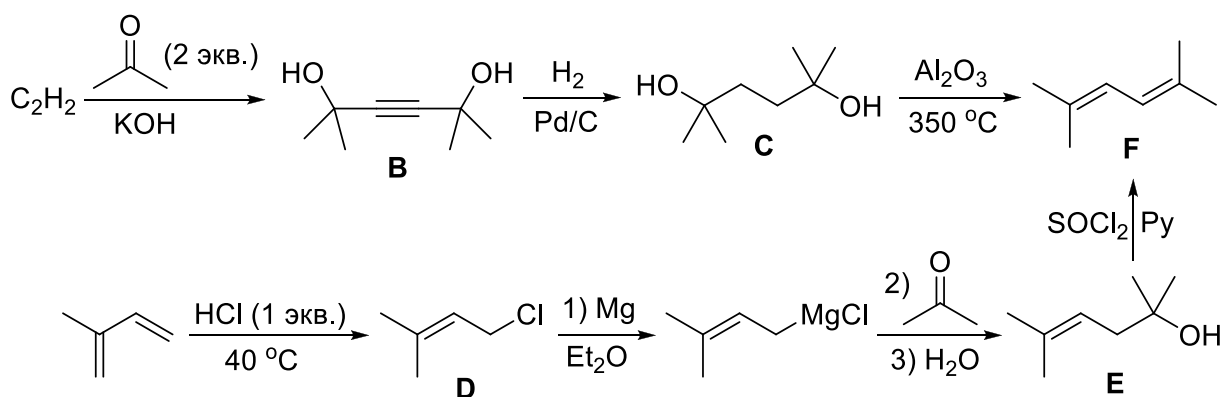
Система оценивания:

1.	Координационное число атомов молибдена – 1 балл Установление формулы X : Вывод о наличии 6 связей Mo–Cl – 1 балл Вывод об отсутствии связей Mo–Mo – 1 балл Вывод о наличии двух атомов Mo в одной ф.е. – 1 балл Изображение структурной формулы X – 1 балл	5 баллов
2.	Уравнение реакции синтеза MoCl ₅ <i>без условий – штраф 0.5 балла</i>	1 балл
3.	Установление формулы Y через данные о межатомных расстояниях: отнесение длинных расстояний к длинам связей с мостиковыми Cl – 1 балл геометрическое расположение атомов молибдена – 1 балл установление числа атомов Cl, приходящихся на один атом Mo – 1 балл Структурная формула Y , изученная Алисой – 1 балл	4 балла
4.	Изображение пяти полиморфных модификаций Y – по 1 баллу	5 баллов
5.	Уравнение реакции восстановления MoCl ₅	1 балл
6.	Установление вещества Z – 1 балл Вывод о том, что был взят MoF ₆ через отсутствие ОВ-процессов – 1 балл Уравнение реакции обмена с трихлоридом бора – 1 балл <i>За указание BClF₂ или VF₃ в продуктах – штраф 0.5 балла</i> Реакция для синтеза MoF ₆ – 1 балл	4 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 11-3

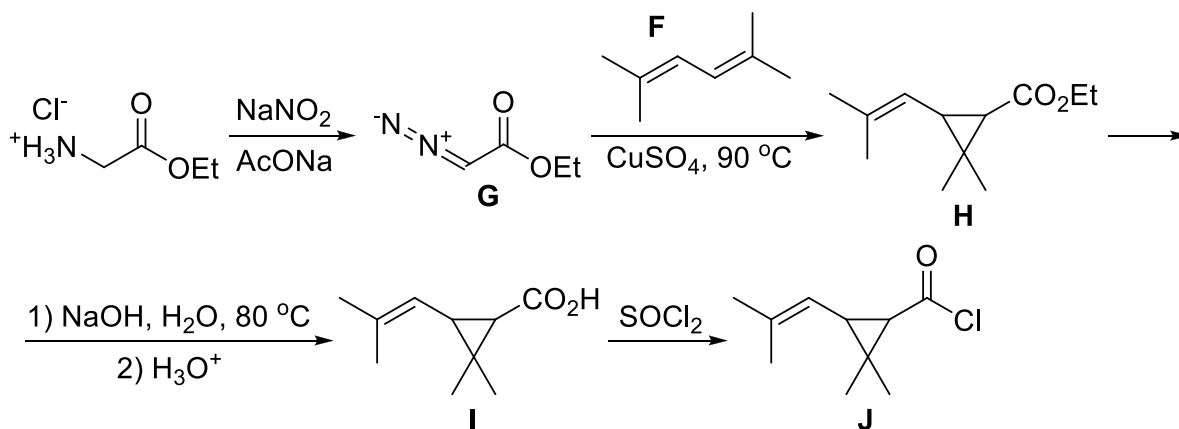
1. Взаимодействие изопрена с хлороводородом при 40 °С является сопряжённым 1,4-присоединением, приводящим к 3-метил-1-хлорбутену-2 **D**. Далее из полученного продукта синтезируют реактив Гриньяра, который вводят в реакцию с неизвестным соединением **A**. Это же вещество **A** используется в альтернативном синтезе **F** из ацетилена. Посмотрев на количество атомов углерода в исходных соединениях, несложно заметить, что в ацетилене 2 атома углерода, а в реактиве Гриньяра – 5 атомов, причём в ходе получения **F** из ацетилена добавляется две молекулы **A**, а в ходе получения **F** из реактива Гриньяра – одна. Значит, в соединении **A** 3 атома углерода. Условия реакций, в которых участвует **A** (взаимодействие с ацетиленом в

присутствии KOH и с реактивом Гриньяра), говорят о том, что это карбонильное соединение. Тогда **A** – либо пропаналь, либо ацетон. Разветвлённая структура реактива Гриньяра и данные спектроскопии ЯМР позволяют сделать однозначный выбор в пользу ацетона. Итак, **A** – ацетон, **B** – 2,5-диметилгексин-3-диол-2,5, продукт реакции Фаворского между ацетиленом и ацетоном. Далее вещество **B** реагирует с водородом на палладиевом катализаторе, что приводит к восстановлению тройной связи C≡C в одинарную. Дальнейшая дегидратация при нагревании над оксидом алюминия даёт соединение **F** (2,5-диметилгексадиен-2,4). Теперь вернёмся к взаимодействию реактива Гриньяра с ацетоном. В результате данной реакции образуется 2,5-диметилгексен-4-ол-2 **E**. Взаимодействие полученного спирта с SOCl₂ даёт соответствующий алкилгалогенид, который сразу же подвергается дегидрогалогенированию под действием пиридина, давая также соединение **F**.

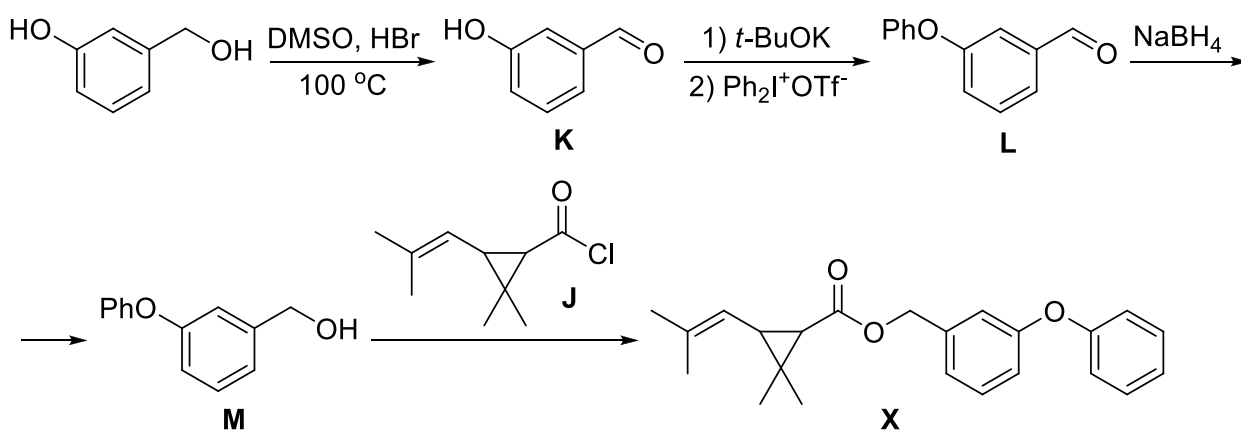


При действии нитрита натрия и ацетата натрия гидрохлорид этилового эфира глицина превращается в этилдиазоацетат **G**. Далее **G** вступает в реакцию с диеном **F** в присутствии соли меди(II). Логично предположить, что все атомы углерода из реагентов оказываются в составе продукта **H**. Тогда его молярная масса $M(\mathbf{H}) = 12 \cdot 12.01 / 0.7343 = 196.3$ г моль, а на атомы H, N, O приходится $196.3 - 12 \cdot 12.01 = 52.1$ г/моль. Отсюда несложно подобрать, что брутто-формула **H** – C₁₂H₂₀O₂, что соответствует присоединению карбена :CHCO₂Et по одной из двойных связей диена **F**. Действительно, диазосоединения являются распространёнными предшественниками карбенов. Таким образом, **H** – этиловый эфир хризантемовой кислоты,

который на следующей стадии гидролизуется до хризантемовой кислоты **I**. Далее из **I** получают соответствующий хлорангидрид **J** под действием тионилхлорида.

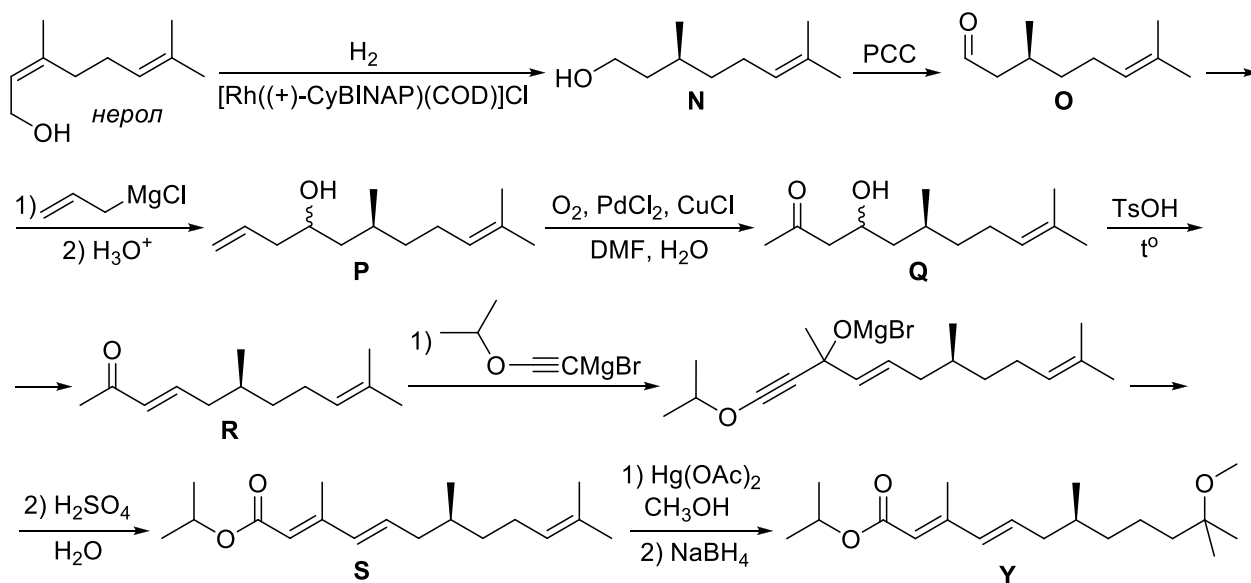


3-(гидроксиметил)фенол под действием HBr даёт соответствующий алкилбромид, который затем окисляется диметилсульфоксидом до 3-гидроксибензальдегида **K** (реакция Корнблюма). Характерная интенсивная полоса при 1668 см^{-1} в ИК-спектре **K** также указывает на то, что происходит окисление спиртовой группы до карбонильной. Затем *трет*-бутилат калия депротонирует фенольную группу **K**; полученный анион взаимодействует с трифлатом дифенилиодония. Логично предположить, что катион дифенилиодония выступает в качестве электрофильного фенилирующего агента. Тогда **L** – 3-феноксibenзальдегид. Его восстановление борогидридом натрия даёт спирт **M**, который при взаимодействии с хлорангидридом **J** образует сложный эфир – фенотрин **X**.



2. На первой стадии нерол гидрируется на хиральном родиевом катализаторе. Гидрирование связи $\text{C}=\text{C}$ между атомами C_6 и C_7 нерола на хиральном катализаторе бессмысленно, так как при этом не возникает

хиральных центров. Значит, происходит асимметрическое восстановление связи C=C между атомами C2 и C3. Конфигурация хирального центра в продукте **N** ((*S*)-цитронеллоле) устанавливается из структуры метопрена **Y**. Далее гидроксильная группа окисляется до альдегидной под действием хлорохромата пиридиния, давая (*S*)-цитронеллаль **O**. Присоединение аллилмагниихлорида по карбонильной группе приводит к образованию спирта **P**. На следующей стадии терминальная связь C=C окисляется по Вакеру-Цудзи до карбонильной группы. Полученный β-гидроксикетон **Q** при нагревании с TsOH подвергается дегидратации с образованием вещества **R**. На следующей стадии магнийорганическое соединение нуклеофильно присоединяется по карбонильной группе. При дальнейшей обработке кислотой происходит довольно неочевидная перегруппировка Мейера-Шустера, приводящая к ненасыщенному сложному эфиру **S**. Однако структуру продукта можно установить исходя из известной структуры метопрена **Y**, поскольку последняя стадия довольно проста и представляет собой метоксимеркурирование изолированной двойной связи с последующим демеркурированием.



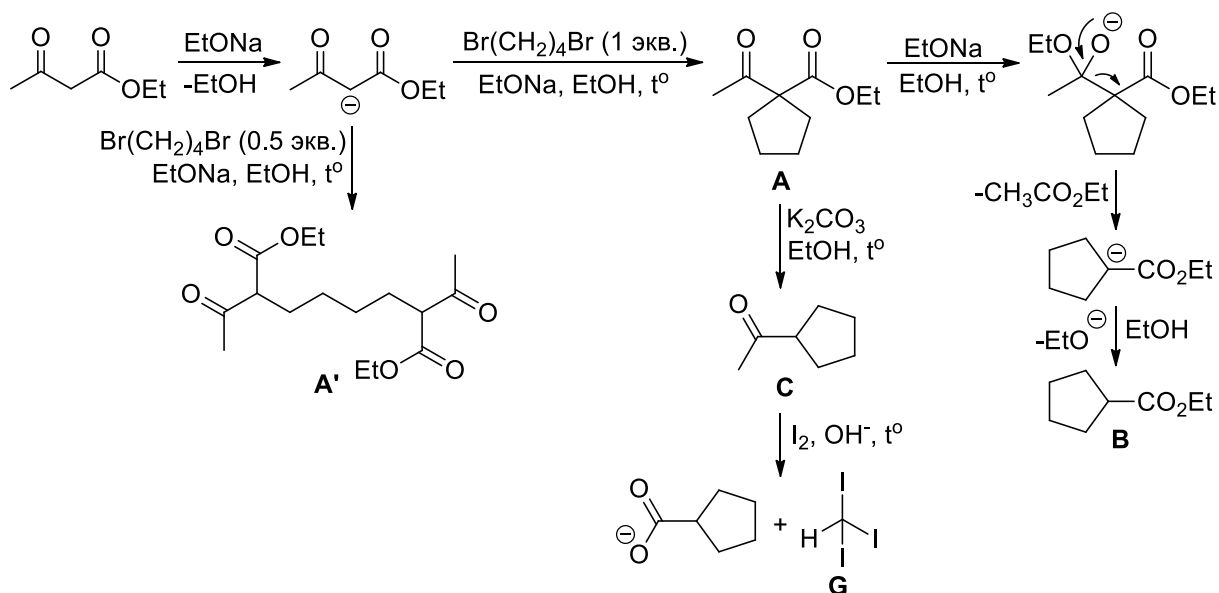
Литература: В. Н. Одинокоев, Г. Ю. Ишмуратов, Р. Я. Харисов, Е. П. Серебряков, Г. А. Толстикова, *Изв. АН, Сер. Хим.*, **1993**, 42, 108–109.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы A – M и X – по 1 баллу <i>Стереохимия не оценивается</i>	14 баллов
2.	Структурные формулы N – S – по 1 баллу	6 баллов
	ИТОГО:	20 баллов

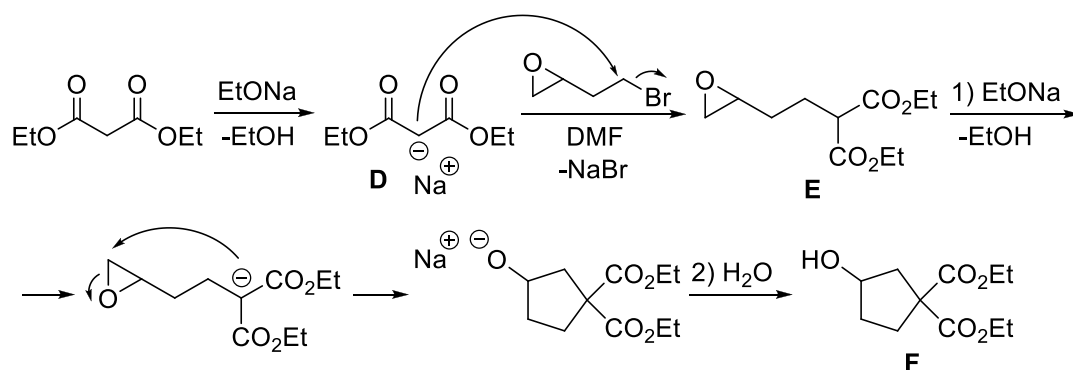
Решение задачи 11-4

1. Первая стадия первой цепочки является реакцией алкилирования ацетоуксусного эфира 1,4-дибромбутаном по положению 2, которая может протекать по двум возможным путям в зависимости от соотношения реагентов. Если реагенты находятся в соотношении 1 : 1, то продуктом реакции будет содержащий пятичленный цикл β -кетоэфир **A**, если же ацетоуксусный эфир находится в двукратном избытке по отношению к галогениду, то продуктом будет ациклическое вещество **A'**. Так как в задаче идёт речь о построении циклопентановых систем, однозначно можно сказать, что подразумевается вариант с мольным соотношением реагентов 1 : 1. Образующийся β -кетоэфир **A** при реакции с этилатом натрия расщепляется на этилацетат и этиловый эфир циклопентанкарбоновой кислоты **B**. Из условий реакции образования **C** нельзя однозначно установить строение продукта, поэтому обратимся к информации о выпадении жёлтого осадка **G** при нагревании **C** в щелочном растворе иода. Это условия галоформной реакции, которая является качественной для определения метилкетонов. Тогда **C** – это метилциклопентилкетон, а осадок **G** – иодоформ CHI_3 .

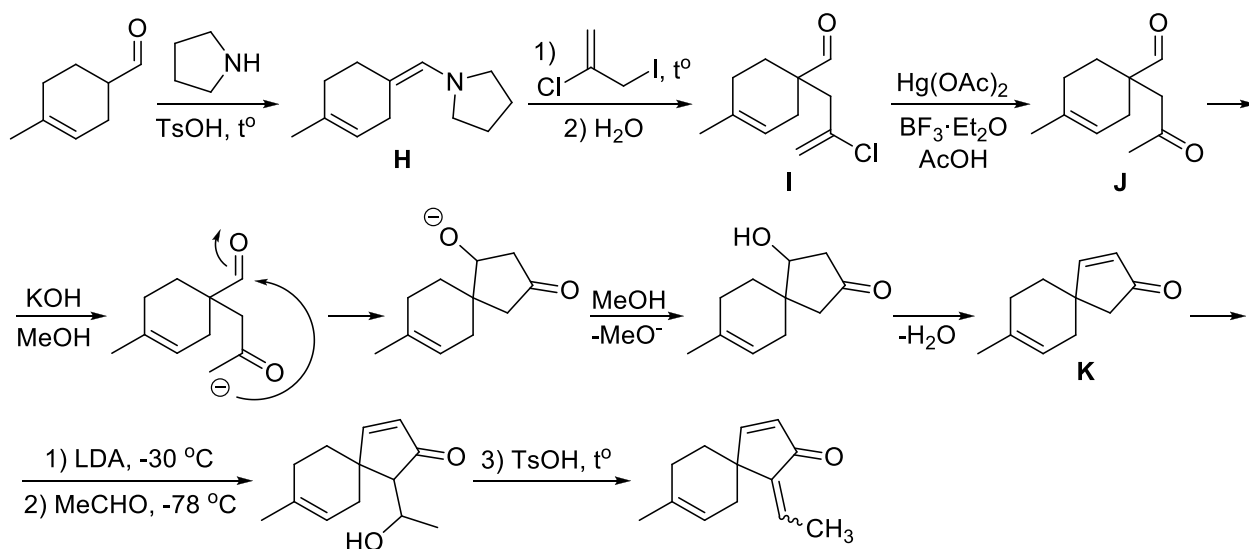


На первой стадии второй цепочки превращений в избытке основания малоновый эфир депротонируется по метиленовой группе с образованием устойчивого аниона **D** (натрмалонового эфира). На следующей стадии проводят реакцию нуклеофильного S_N2-замещения, при этом сначала

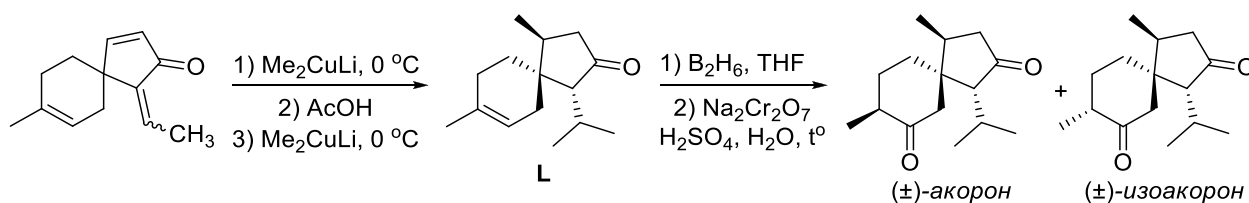
происходит замещение атома брома, поскольку анион Br^- является более хорошей уходящей группой по сравнению с атомом кислорода в составе оксиранового цикла. Также такое направление протекания реакции можно установить из массовой доли углерода в **E**, которая однозначно указывает на замещение именно атома брома. Наконец, на последней стадии синтеза происходит депротонирование атома углерода в α -положении к сложноэфирным группам. Образующийся анион внутримолекулярно раскрывает эпоксидный цикл по механизму нуклеофильного $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещения с образованием соединения **F**.



2. На первой стадии происходит образование енамина **H**, который после этого алкилируют галогензамещённым пропеном (алкилирование по Сторку), при этом реакция происходит по sp^3 -гибридизованному атому углерода, так как он находится в аллильном положении; атом хлора находится у sp^2 -гибридизованного атома углерода и в принципе не способен замещаться в данных условиях. Образующийся аддукт легко гидролизуется с образованием продукта **I**. Дальнейшее превращение с участием ацетата ртути(II) и эфирата трифторида бора достаточно неочевидно, однако структуру продукта **J** можно установить ретросинтетически. Из последней открытой структуры и условий её получения можно достаточно легко понять, что на предшествующей стадии произошла конденсация одной молекулы ацетальдегида с **K**. Из этого можно установить структурную формулу вещества **K**, которое содержит в своём составе циклопентеноновый фрагмент, который мог образоваться в условиях альдольно-кетоновой конденсации. Исходя из этого факта, а также из строения вещества **I**, однозначно устанавливается структурная формула **J**.



На предпоследней стадии цепочки происходит метилирование полученного ненасыщенного кетона. Так как атомы углерода в составе диметилкупратного комплекса являются мягкими нуклеофилами (по Пирсону), при выборе из двух центров для алкилирования – карбонильного или винильного – происходит алкилирование по последнему, так как на нём положительный заряд локализован в меньшей степени, следовательно, винильный атом углерода является мягким электрофилом, а карбонильный – жёстким. Значит, присоединение пройдёт по β -положениям. К такому же выводу о пути реакции можно прийти, не применяя принцип ЖМКО, а используя брутто-формулу вещества **L**, из которой видно, что присоединились два метильных фрагмента. В случае реакции по карбонильной группе два фрагмента $-\text{CH}_3$ присоединиться не могли, значит, реакция проходила по β -положениям. Наконец, на последней стадии производят гидроборирование оставшейся двойной связи. Образующийся боран затем гидролизуется и окисляется дихромат-ионом до фрагмента $>\text{C}=\text{O}$, образуя смесь диастереомеров (\pm)-акорона и (\pm)-изоакорона.

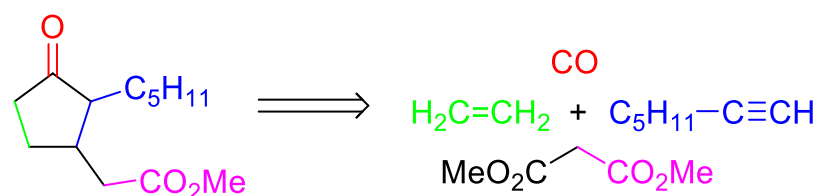


3. На внешнем энергетическом уровне атома кобальта находится 9

электронов, а карбонильный лиганд донирует электронную пару. Значит, при $x = 1$ и $y = 4$ атом кобальта будет иметь 17 электронов. Для завершения энергетического уровня необходимо «сшить» два фрагмента $-\text{Co}(\text{CO})_4$. Значит, $x = 2$ и $y = 8$ (формула карбонила – $\text{Co}_2(\text{CO})_8$).

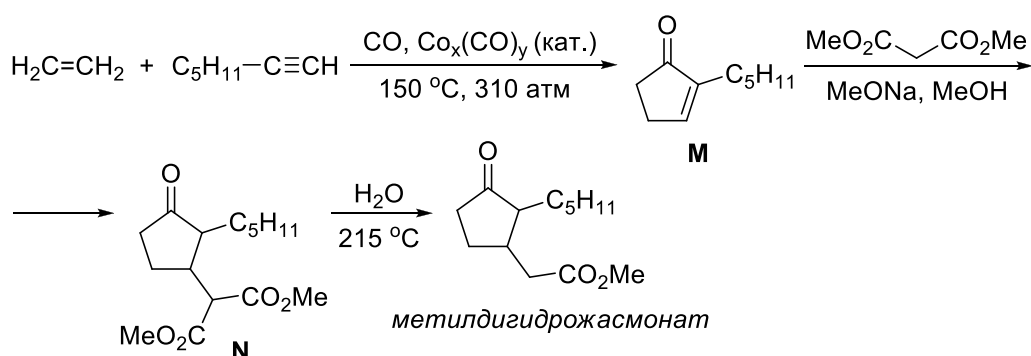
4. Для решения данного пункта не требуется знание нетривиальных механизмов и реакций, катализируемых комплексами переходных металлов. Здесь необходимо применить ретросинтетический подход.

При рассмотрении структуры конечного продукта из неё можно выделить фрагменты, которые образовались из отдельных молекул, которые реагировали друг с другом на первых двух стадиях.



Вторая карбоксиметильная группа из молекулы диметилмалоната, видимо, была удалена на последней стадии при декарбоксилировании **N**. Такое вещество может образоваться в результате присоединения диметилмалонат-аниона по двойной связи (присоединение по Михаэлю) к акцепторнозамещённому алкену, который должен быть веществом **M**. Из этого можно заключить, что реакция Посона-Кханда – это $[2+2+1]$ -циклоприсоединение.

Итого полная схема превращений выглядит следующим образом:



Литература:

- 1) P.A. Cruickshank, M. Fishman, *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 4060–4065.
- 2) S. F. Martin, T. Chou, *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 1027–1031.
- 3) V. Rautenstrauch, P. Mégard, J. Conesa, W. Küster, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*,

1990, 29, 1413–1416.

Система оценивания:

1.	Структурные формулы веществ A – G – по 1 баллу	7 баллов
2.	Структурные формулы веществ H – L и (\pm)-акорона – по 1.5 балла <i>Стереохимия соединений не оценивается</i>	9 баллов
3.	Нахождение индексов x и y – по 0.5 балла	1 балл
4.	Структурные формулы веществ M и N – по 1.5 балла	3 балла
	ИТОГО:	20 баллов

Решение задачи 11-5

1. Уголь – неполярный адсорбент, поэтому хорошо адсорбирует неполярные газы: N_2 , CH_4 , CO_2 и плохо – полярные, CO . А F_2 разрушает пористую структуру, взаимодействуя с углеродом.

2. $V(\text{пор}) = V(\text{уг.}) - V(\text{гр.}) = 1/0.80 - 1/2.23 = 0.80 \text{ см}^3$.

3. Для расчета радиуса поры придется воспользоваться приближенной формулой для площади поверхности цилиндра, так как длина цилиндров неизвестна.

Возьмем 1 г угля, объем пор равен 0.80 см^3 , площадь внутренней поверхности $1600 \text{ м}^2/\text{г}$. Пусть число пор равно N , тогда

$$V = N \cdot \frac{\pi d^2}{4} l$$

$$S = N \cdot \pi d l$$

$$S = \frac{4V}{\pi d^2 l} \cdot \pi l = \frac{4V}{d}, \text{ откуда } d = \frac{4V}{S}.$$

$$d = \frac{4 \cdot 0.80 \text{ см}^3}{1600 \cdot 10^4 \text{ см}^2} = 2.0 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 2.0 \text{ нм}$$

4. а) 298 К: $n_{\text{адс}}(20) / n_{\text{max}} = 0.4$ $e^{-20k} = 0.6$ $k = 0.0255 \text{ с}^{-1}$

343 К: $n_{\text{адс}}(20) / n_{\text{max}} = 0.55$ $e^{-20k} = 0.45$ $k = 0.0399 \text{ с}^{-1}$

Из уравнения Аррениуса следует:

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{k(T_2)}{k(T_1)} \right) = \frac{8.314 \cdot 298 \cdot 343}{45} \ln \left(\frac{0.0399}{0.0255} \right) = 8450 \text{ Дж/моль} \approx 8.5 \text{ кДж/моль}$$

б) Адсорбция на 99 % при 298 К: $e^{-0.0255t} = 0.01$ $t = 180 \text{ с}$

в) При нагревании равновесие смещается влево, значит адсорбция – экзотермический процесс, поэтому $E_a(\text{обр}) > E_a(\text{прям})$.

Другое объяснение. При нагревании константа равновесия уменьшается, следовательно константа скорости обратной реакции растёт быстрее, чем прямой, следовательно $E_a(\text{обр}) > E_a(\text{прям})$.

5. При низких давлениях вода затрудняет доступ в поры и частично блокирует поверхность пор. Адсорбция при низких давлениях – однослойная. При высоких давлениях адсорбция усиливается за счет образования углекислых гидратов, растворения CO_2 в воде и образования нескольких слоев газа на поверхности пор.

Система оценивания:

1.	По 0.5 балла за каждый правильный ответ с объяснением. Без объяснения или с неправильным объяснением – по 0.25 балла.	2.5 балла
2.	2 балла только за правильный ответ с расчетом/формулой и размерностью. 0 баллов в остальных случаях.	2 балла
3.	Выражение для отношения поверхности к объему через диаметр – 2 балла, правильный ответ – 3 балла. В расчетах принимается любое значение объема из п. 2.	5 баллов
4.	а) Расчет констант равновесия – $2 \times 1 = 2$ балла. Выражение для энергии активации через отношение констант скорости – 1 балл. Правильный ответ – 1 балл. б) Формула для расчета – 1 балл, расчет – 1 балл. в) 1.5 балла за любое разумное обоснование: через скорости прямой и обратной реакций или через теплоту адсорбции.	а) 4 балла б) 2 балла в) 1.5 балла Всего – 7.5 баллов
5.	1 балл за любое разумное объяснение при низких давлениях, 2 балла – за любое разумное объяснение при высоких давлениях.	3 балла
	ИТОГО:	20 баллов