

## Оглавление

<b>Неорганическая химия</b>	<b>4</b>
Решение задачи 1 (автор: Беззубов С.И.).....	4
Решение задачи 2 (автор: Крысанов Н.С.) .....	7
Решение задачи 3 (автор: Серяков С.А.).....	9
Решение задачи 4 (авторы: Ястребова Е.О.) .....	13
Решение задачи 5 (автор: Белоусов Ю.А.) .....	17
Решение задачи 6 (автор: Курамшин Б.К.).....	21
<b>Органическая химия</b>	<b>25</b>
Решение задачи 1 (автор: Лубов Д.П.) .....	25
Решение задачи 2 (автор: Трофимов И.А.) .....	32
Решение задачи 3 (автор: Ростовский Н.В.).....	37
Решение задачи 4 (авторы: Романов А.С., Сальников О.Г.).....	41
Решение задачи 5 (автор: Качмаржик А.Д.) .....	49
<b>Химия и жизнь</b>	<b>56</b>
Решение задачи 1 (автор: Ожималов И.Д.).....	56
Решение задачи 2 (автор: Денисов В.С., Ожималов И.Д.).....	63
Решение задачи 3 (автор: Веденский В.А.) .....	68
<b>Физическая химия</b>	<b>72</b>
Решение задачи 1 (автор: Жомин Г.М.): .....	72
Решение задачи 2 (автор: Болматенков Д. Н.).....	75
Решение задачи 3 (автор: Жомин Г. М.): .....	79
Решение задачи 4 (автор: Качмаржик А.Д.) .....	82

# Неорганическая химия

## Решение задачи 1 (автор: Беззубов С.И.)

1. Белый осадок, образующийся при добавлении нитрата серебра, – это хлорид серебра, причем, судя по количеству выделившегося металлического серебра, содержание хлорида в минерале велико. Поведение минерала при нагревании указывает на то, что это хлорид аммония, разлагающийся на смесь аммиака и хлороводорода при 340°C. При охлаждении газы реагируют между собой с образованием хлорида аммония белого цвета, по-видимому, ввиду отсутствия примесей.

Бледно-желтая нерастворимая в воде примесь, горящая на воздухе, давая резко пахнущий газ, обесцвечивающий раствор перманганата калия, – это сера. Газ – диоксид серы.

Покраснение раствора при добавлении роданида калия – явный признак присутствия ионов железа(+3), о чем также свидетельствует окисление иодида-иона до иода.

Таким образом, минерал – это  $\text{NH}_4\text{Cl}$  с примесями  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{S}$ , которые и определяют желтый цвет исходного образца минерала.

### *Расчет состава минерала:*

Масса серы:  $m(\text{S}) = 32 \cdot 0,084 / 22,4 = 0,12$  г.

Содержание серы:  $\omega(\text{S}) = (0,12 / 10,0) \cdot 100\% = 1,2\%$ .

Общее количество хлорид-анионов:  $n(\text{Cl}^-) = 19,95 / 108 = 0,1847$  моль.

Количество железа:  $n(\text{Fe}^{3+}) = 0,05 \cdot 5 / 1000 = 0,00025$  моль.

Масса хлорида железа(III):  $m(\text{FeCl}_3) = 0,00025 \cdot 162,5 = 0,04$  г.

Содержание хлорида железа(III):  $\omega(\text{FeCl}_3) = (0,04 / 10,0) \cdot 100\% = 0,4\%$ .

Количество хлорида аммония:  $n(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1847 - 0,00025 \cdot 3 = 0,18392$  моль.

Масса хлорида аммония:  $m(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,18392 \cdot 53,5 = 9,84$  г – совпадает с массой после возгонки, разложения, охлаждения и образования хлорида аммония, значит, других примесей нет.

Содержание хлорида аммония:  $\omega(\text{NH}_4\text{Cl}) = (9,84 / 10,0) \cdot 100\% = 98,4\%$ .

## 2. Реакции:

1.  $S + O_2 = SO_2$
2.  $5SO_2 + 2KMnO_4 + 2H_2O = 2MnSO_4 + 2H_2SO_4 + K_2SO_4$
3.  $Cl^- + Ag^+ = AgCl$
4.  $4 AgCl + 5 N_2H_4 = 4 Ag + 4 N_2H_5Cl + N_2$
5.  $2Fe(NO_3)_3 + 2KI = 2Fe(NO_3)_2 + I_2 + 2KNO_3$
6.  $I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$
7.  $Fe^{3+} + 6SCN^- = [Fe(SCN)_6]^{3-}$
8.  $NH_4Cl = NH_3 + HCl$

## 3. Реакции на свету:

9.  $6AgCl = 6Ag + 3Cl_2$
10.  $3Cl_2 + 3H_2O = 5Cl^- + ClO_3^- + 6H^+$

4. Из реакций 8 и 9 видно, что в избытке ионов серебра(+1) образующиеся при диспропорционировании хлорид-анионы осаждаются, тогда как хлорат-анионы не осаждаются. По условию задачи, из 100,00 г осадка хлорида серебра разложится 12,00 г, но  $108 \cdot (12/143,5) = 9,03$  г серебра останется в осадке. Кроме того, выпадет еще  $12 \cdot 5/6 = 10,00$  г хлорида серебра. Итого, в осадке будет  $88,00 + 10,00 = 98,00$  г  $AgCl$  и 9,03 г серебра. После восстановления гидразин-гидратом получится  $m(Ag) = 9,03 + 98 \cdot (108/143,5) = 82,79$  г, что больше массы серебра, которая получилась бы из 100 г  $AgCl$  (75,26 г) на 7,53 г или на 10,0%. Таким образом, проведение анализа на свету даст **завышенное на 10,0%** значение массы серебра.

5. В диэтиловый эфир переходят только примеси, причем количественно, что видно по цвету и массе остатка после упаривания эфира. Значит, в желтом порошке 0,04 г (25%) трихлорида железа и 0,12 г (75%) серы. При выдерживании этой смеси при 320 °С сера, которая будет в расплавленном состоянии, не может улетучиваться ( $T_{кип} = 444$  °С), на что, в частности, указывает крайне низкая растворимость в воде остатка после прокаливании. Значит, трансформацию претерпевает трихлорид железа.

Рассчитаем среднюю молекулярную массу выделившегося газа.

$M(\text{газа}) = (0,0244/0,0030) \cdot 22,4 = 182,2$  г/моль, что больше молярной массы хлора, выделяющегося по реакции  $FeCl_3 = FeCl_2 + 0,5Cl_2$ , и трихлорида желе-

за. Поэтому следует предположить, что  $\text{FeCl}_3$ , по аналогии с  $\text{AlCl}_3$ , претерпевает в паровой фазе, по крайней мере, частичную димеризацию с образованием  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ .

Следовательно, в газовой фазе присутствуют  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  и  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ .

Долю хлора легко вычислить по массе хлорида железа(II) в остатке от прокаливания:  $m(\text{FeCl}_2) = 0,1600 - 0,0244 - 0,1200 = 0,0156$  г, что соответствует количеству вещества  $n(\text{FeCl}_2) = 0,0156/127 = 0,000123$  моль. Количество вещества хлора в два раза меньше:

$$n(\text{Cl}_2) = 0,000062 \text{ моль.}$$

Количество вещества  $\text{FeCl}_2$  равно количеству разложившегося  $\text{FeCl}_3$ , тогда как количество перешедшего в паровую фазу трихлорида железа можно найти по разнице:

$$n(\text{FeCl}_3 \text{ (газ)}) = 0,000246 - 0,000123 = 0,000123 \text{ моль.}$$

Мольную долю трихлорида железа ( $x$ ) и его димера в газе определим из средней молекулярной массы газа. Общее количество моль газа  $n(\text{газа}) = 0,003/22,4 = 0,000134$  моль. Доля  $\text{Cl}_2$  составляет  $\varphi(\text{Cl}_2) = 0,000062/0,000134 = 0,4627$ . Следовательно, имеем уравнение:

$$0,4627 \cdot 71 + x \cdot 162,5 + (1 - 0,4627 - x) \cdot 325 = 182,2$$

$$x = 0,1556$$

Итого, состав газовой смеси в об. %: **46,3%  $\text{Cl}_2$ , 15,6%  $\text{FeCl}_3$  и 38,1%  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ .**

Состав остатка после прокаливания в масс. %: **88,5% S, 11,5%  $\text{FeCl}_2$ .**

### Система оценивания:

<b>1</b>	За $\text{NH}_4\text{Cl}$ , серу и железо – по 1 баллу Определение содержания $\text{NH}_4\text{Cl}$ , серы и $\text{FeCl}_3$ – по 1 баллу	<b>6 баллов</b>
<b>2</b>	Уравнения реакций <b>1 – 8</b> – по 1 баллу	<b>8 балла</b>
<b>3</b>	Уравнения реакций <b>9 и 10</b> – по 1 баллу	<b>2 балла</b>
<b>4</b>	Знак ошибки – 1 балл Расчет ошибки – 1 балл	<b>2 балла</b>
<b>5</b>	Качественный состав газа – 3 балла (по 1 баллу за $\text{Cl}_2$ , $\text{FeCl}_3$ и $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ ) Качественный состав остатка – 2 балла (по 1 баллу за S и $\text{FeCl}_2$ ) Расчет количественного состава газовой смеси – 1 балл Расчет количественного состава остатка – 1 балл	<b>7 баллов</b>
<b>ИТОГО: 25 баллов</b>		

## Решение задачи 2 (автор: Крысанов Н.С.)

Внимательно проанализировав приведённые в условии задачи данные, определим элементы, входящие в состав веществ **X** и **Y**:

1) При прокаливании **Y** в токе водорода образуется бинарное соединение **D**. Вероятно, оно является не единственным продуктом. Данная реакция характерна для солей кислородсодержащих кислот, тогда побочным продуктом, скорее всего, является вода, что позволяет определить один из элементов – **кислород O**. Таким образом, **X** и **Y** являются кислородсодержащими солями.

2) Обработка **D** соляной кислотой позволяет получить летучее водородное соединение **E** с характерным запахом, которое проявляет кислотные свойства и при нагревании разлагается с образованием твёрдого простого вещества. Логично предположить, что это сероводород **E** –  $\text{H}_2\text{S}$ , поскольку сера действительно входит в состав большого числа белков. Поэтому одним из элементов в составе **X** и **Y** является **сера S**.

3) Таким образом, изначальные вещества **X** и **Y** представляют собой мало-растворимые в воде сульфаты или сульфиты активных металлов. Последнее однозначно указывает на соли тяжёлых щелочноземельных металлов – кальция, стронция, бария или радия. Составим таблицу с молярными массами указанных веществ:

	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Ra}^{2+}$
$\text{SO}_3^{2-}$	120	168	217	306
$\text{SO}_4^{2-}$	136	184	<b>233</b>	<b>322</b>

Таким образом, наглядно видно, что условию задачи соответствует **X** –  $\text{RaSO}_4$  и **Y** –  $\text{BaSO}_4$ .

При обработке суспензии сульфата радия насыщенным раствором карбоната натрия образуется менее растворимый карбонат радия **A** –  $\text{RaCO}_3$ . Его растворение в соляной кислоте и последующее упаривание приводит к дигидрату хлорида радия **B** –  $\text{RaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При электролизе расплава хлорида радия образуется металлический радий. При окислении металлического радия на воздухе могут образоваться оксид или нитрид. Если **C** –  $\text{Ra}_3\text{N}_2$ , то последовательные реакции с соляной кислотой и твёрдым гидроксидом

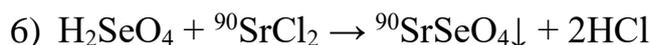
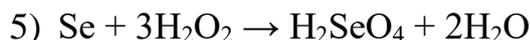
натрия приводят к выделению аммиака – крупнотоннажного промышленного продукта, а в случае  $\text{RaO}$  образуется лишь вода. Поэтому  $\text{C} - \text{Ra}_3\text{N}_2$ . Вещество, образующееся при восстановлении сульфата бария водородом, – это сульфид  $\text{D} - \text{BaS}$ .

Перейдём к расшифровке соединения  $\text{Z}$ , хотя, строго говоря, решение задачи можно начать с выполнения этой части задачи.

Красным простым веществом, окисляющимся пероксидом водорода до кислородсодержащей кислоты в высшей степени окисления может быть фосфор или селен. Тогда  $\text{G}$  будет представлять собой фосфорную  $\text{H}_3\text{PO}_4$  или селеновую  $\text{H}_2\text{SeO}_4$  кислоту соответственно. В ходе взаимодействия последней с избытком насыщенного раствора хлорида стронция будет образовываться фосфат стронция  $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2$  или селенат  $\text{SrSeO}_4$ . Представленным в условии задачи данным удовлетворяет лишь второй вариант, тогда  $\text{F} - \text{Se}$ ,  $\text{G} - \text{H}_2\text{SeO}_4$ ,  $\text{Z} - \text{SrSeO}_4$ . Однако, согласно условию задачи, для записи молярной массы вещества  $\text{Z}$  используются лишь 2 цифры, в то время как молярная масса селената стронция с точностью до целых составляет 231 г/моль. Серьёзное соблюдение норм техники безопасности и работа в специальном боксе свидетельствует об использовании радиоактивного изотопа стронция. В таком случае это может быть стронций-89  $\text{M}({}^{89}\text{SrSeO}_4) = 232$  г/моль или стронций-90  $\text{M}({}^{90}\text{SrSeO}_4) = 233$  г/моль. Информация о нечётном числе нейтронов в формульной единице соли позволяет сделать выбор в пользу  $\text{Z} - {}^{90}\text{SrSeO}_4$ . Ядро стронция-90 со временем распадается, испуская  $\beta^-$ -частицы (электроны), поэтому для защиты от ионизирующих излучений необходимо работать в специальном защитном боксе. Тогда для записи молярных масс веществ  $\text{X}$  и  $\text{Y}$  также используются только цифры 2 и 3.

#### Уравнения реакций 1-6:

- 1)  $\text{RaSO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{RaCO}_3\downarrow + \text{Na}_2\text{SO}_4$
- 2)  $\text{RaCO}_3 + 2\text{HCl} \rightarrow \text{RaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$
- 3)  $\text{Ra}_3\text{N}_2 + 8\text{HCl} \rightarrow 3\text{RaCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$
- 4)  $\text{BaSO}_4 + 4\text{H}_2 \rightarrow \text{BaS} + 4\text{H}_2\text{O} (t^\circ)$



**Система оценивания:**

1.	Указание на наличие в составе X и Y кислорода – 1 балл Указание на наличие в составе X и Y серы – 1 балл Определение формул веществ X – Z, подтверждённое расчётом по 3 балла	11 баллов
2.	Определение формул веществ A – G по 1 баллу	7 баллов
3.	Написание уравнений реакций 1 – 6 по 1 баллу	6 баллов
4	Причина использования защитного бокса	1 балл
		<b>Итого: 25 баллов</b>

**Решение задачи 3 (автор: Серяков С.А.)**

1. Судя по реакции  $A \rightarrow G$ , вещество A должно содержать серу. Судя по тому, что A неполярное, атомы серы в нём эквивалентны, а по продукту реакции с аммиаком можно сделать вывод что в составе A сера имеет степень окисления (-2). Возможно, Э<sub>1</sub> это как раз сера, пусть формула вещества A:  $S_x(\text{Э}_2^{x+})_2$ , выразим  $M_2$  – молярную массу Э<sub>2</sub> из массовой доли серы:

$$\frac{w(\text{Э}_1)}{100\%} = \frac{32x}{32x+2M_2} = 0.1579, \text{ откуда } M_2 = 85.33 \cdot x, \text{ где } x \text{ – степень окисления } \text{Э}_2 \text{ в A.}$$

<b>x</b>	1	2	3	4
$M_2$ , г/моль	85.33(Rb)	170.66(-)	256.00(Fm?)	341.33 (-)

Соединение рубидия или фермия с серой жидким быть не может, поэтому массовая доля серы в вещества  $100\% - 15.79\% = 84.21\%$ . Произведём расчет для неизвестного элемента Э<sub>1</sub> с молярной массой  $M_1$  в  $S_y(\text{Э}_2^{y+})_2$ .

$$\frac{w(S)}{100\%} = \frac{32y}{32y+2M_1} = 0.8421, \text{ откуда } M_1 = 3 \cdot y, \text{ где } y \text{ – степень окисления } \text{Э}_1 \text{ в A.}$$

<b>y</b>	1	2	3	4	5	6	7
$M_1$ , г/моль	3( <sup>3</sup> H)	6 (-)	9(-)	12 (C <sup>+4</sup> )	15(-)	18(-)	21(-)

Тяжелый сероводород вряд ли является крупнотоннажным продуктом, поэтому  $A = \text{CS}_2$ , а для веществ T, U, V, W в таблице указана массовая доля углерода.

Неполярное B, получаемое при хлорировании сероуглерода это  $\text{CCl}_4$ , вторым продуктом реакции, образующимся в равном с тетрахлорметаном ко-

личестве, является  $S_2Cl_2 = C$ . В реакции  $CCl_4$  с серным ангидридом выделяется фосген  $D = COCl_2$  и продукты частичного замещения атомов кислорода на хлор в цепи  $(-O-SO_2-)_n$ , имеющие состав  $Cl-SO_2-(-O-SO_2-)_n-Cl$ . В ходе нейтрализации, концевые атомы хлора реагируют с 2 моль щёлочи, а каждый атом серы переходит в сульфат при нейтрализации двумя моль щёлочи. Из условий нейтрализации выходит, что  $E$  содержит два атома серы в цепи, а  $F$  – три атома серы.  $E = S_2O_5Cl_2$  и  $F = S_3O_8Cl_2$ .

По условию  $G$  содержит ион аммония и меньшее количество атомов серы, в сравнении с  $A$ , откуда следует вывод что соль  $G = NH_4SCN$ . В обменной реакции с сульфатом ртути выпадает в осадок  $H = Hg(SCN)_2$ , которое при нагревании даёт эффект, известный как «фараоновы змеи», а продуктами разложения, кроме сероуглерода, выступают  $HgS$  и  $C_3N_4$ .

В описании получения  $Me$ , мы можем сделать вывод что речь идет о сульфидном минерале  $N$ , который при окислении даёт оксид металла и сернистый газ  $P = SO_2$ . Если масса оксида равна массе сульфида, то в оксиде степень окисления металла выросла вдвое по сравнению с сульфидом. Такими металлами могут быть медь ( $Cu_2S \rightarrow CuO$ ) либо марганец ( $MnS \rightarrow MnO_2$ ), теоретически можно включить также свинец ( $PbS \rightarrow PbO_2$ ), однако последний на воздухе даёт  $Pb_3O_4$  вместо высшего оксида. Поскольку сульфид марганца не восстанавливает оксид до металла, в отличие от сульфида меди, то  $Me = Cu$ ,  $O = CuO$ ,  $N = Cu_2S$ . Эти превращения несколько раз встречались в заданиях 9-10 классов на различных этапах ВсОШ, поэтому данную цепочку можно разгадать «не из центра». Промышленный синтез  $A$  проводят нагреванием метана  $M = CH_4$  с парами серы при  $600^\circ C$ .

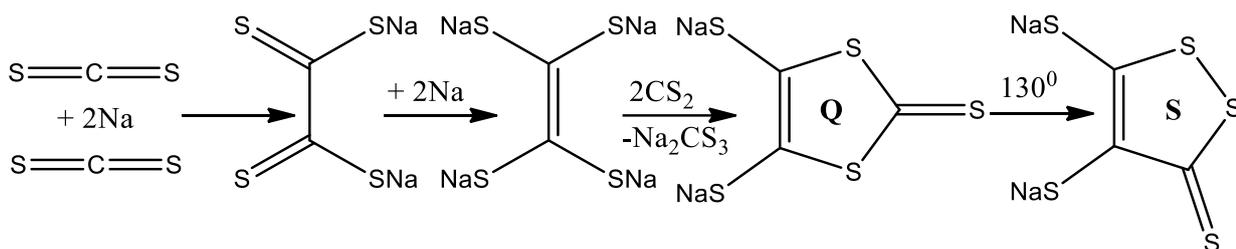
В реакции  $CS_2$  с фторидом ртути происходит замещение «жесткого» фторид-иона на «мягкий» сульфид-ион у мягкого иона ртути. В свою очередь, более «жесткий» углерод приобретает окружение из фторид-ионов:



Вряд ли конечным продуктом этой цепочки была серная кислота известная в средние века. Поэтому  $I = HgS$ ,  $J = Hg(SCF_3)_2$ . Перекись водорода действует

как окислитель, это приводит к окислению серы до  $-\text{SO}_3\text{H}$  группы, но на схеме показано что в ходе реакции также выделяется кислород, что свидетельствует о том, что перекись также восстанавливает  $\text{Hg}^{2+}$  до металлической ртути (иначе образовалась бы соль вместо кислоты).  $\mathbf{K} = \text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\mathbf{L} = \text{Hg}$ .

В реакции **A** с металлическим натрием в первую очередь восстанавливается углерод в составе  $\text{CS}_2$ , что на первой стадии приводит к устойчивому в растворе тетрадиооксалат-иону  $^-\text{SSC-CSS}^-$ , который далее восстанавливается до  $(-\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{S}^-)_2$ . Этот ион атакует молекулу сероуглерода, вытесняя из неё сульфид-ион с образованием аниона  $\text{C}_3\text{S}_5^{2-}$  в составе  $\mathbf{Q} = \alpha\text{-Na}_2\text{C}_3\text{S}_5$ , а сульфид-ион в свою очередь, улавливается молекулой  $\text{CS}_2$  с образованием  $\text{CS}_3^{2-}$  в составе тритиокарбоната  $\mathbf{R} = \text{Na}_2\text{CS}_3$ . Отметим, что расшифровка состава **Q** возможна также из информации о том, что он образуется в равном количестве с  $\text{Na}_2\text{CS}_3$ , отсюда минимальное количество молекул  $\text{CS}_2$ , которые должны участвовать в его формировании (с учетом потери  $\text{S}^{2-}$  одной из молекул  $\text{CS}_2$  для формирования  $\text{Na}_2\text{CS}_3$ ) составит 3 шт. Оставшиеся 8 атомов « $\text{C}_3\text{S}_5$ » = « $3\text{CS}_2 - \text{S}$ » могут образовать анион с минимальным зарядом (-2) в составе двух экзоциклических  $-\text{S}^-$  групп и 3 атомов углерода в цикле, не содержащим S-S связей по причине отрицательной степени окисления атомов серы и восстановительной среды процесса.



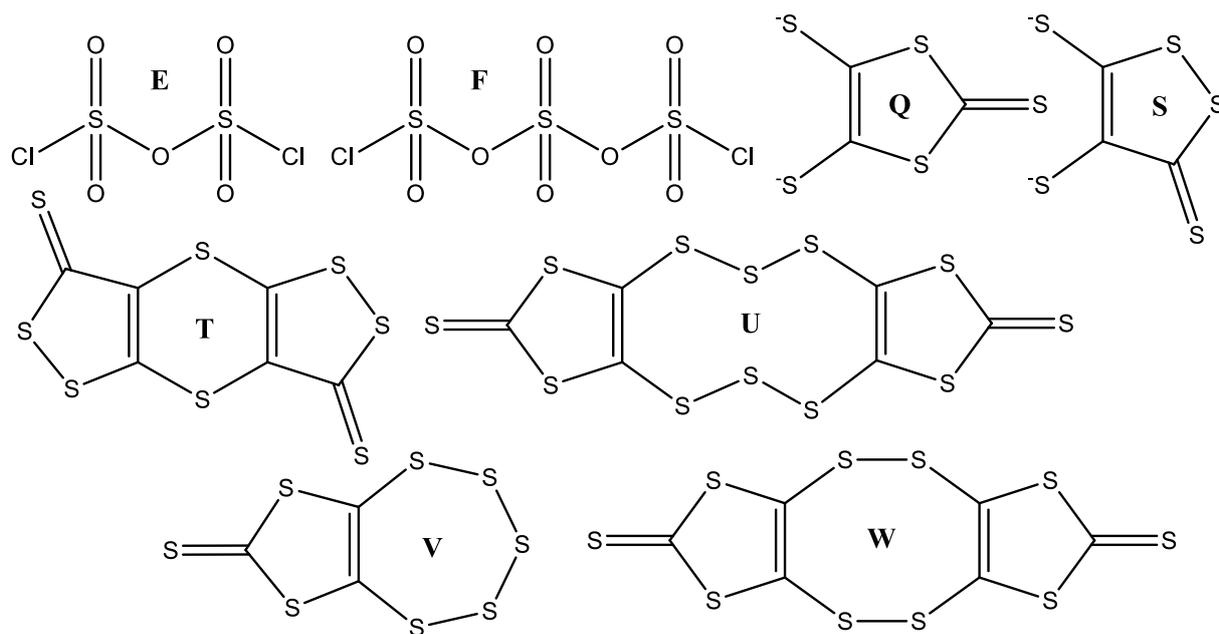
Большее число ковалентных неполярных связей в цикле образуется при формировании связи S-S, общее число атомов углерода в цикле при этом измениться не должно, поскольку ионные группировки  $-\text{S}^-\text{Na}^+$  так и останутся экзоциклическими.  $\mathbf{S} = \beta\text{-Na}_2\text{C}_3\text{S}_5$ .

По условию в реакциях образования **T**, **U**, **V**, **W** пятичленный цикл сохраняется, в таком случае цикл большего размера формируется исключительно за счёт «склеивания» анионов **Q** или **S** с помощью цепей  $-\text{S}_n-$  в результате

окисления  $-SNa$  групп и встраивания в них (либо удаления из них) атомов серы. Значит циклы  $C_3S_5$  будут присутствовать во всех структурах в количестве, равном числу указанных в таблице пятичленных циклов. Для **T**,  $C : S = 3 : 4$ , поскольку источниками углерода при синтезе являются анионы  $C_3S_5^{2-}$ , а пятичленных циклов в его структуре 2, то **T** =  $C_6S_8$ . В составе **U** состава  $(CS_2)_k$  также два пятичленных цикла, откуда  $k = 6$ , **U** =  $C_6S_{12}$ . Расчёт по массовым долям даёт для **V** =  $C_3S_8$  что вполне согласуется с одним пятичленным циклом в нём. Аналогично **W** =  $C_6S_{10}$ , поскольку содержит два пятичленных цикла.

**A** =  $CS_2$     **B** =  $CCl_4$     **C** =  $S_2Cl_2$     **D** =  $COCl_2$     **E** =  $S_2O_5Cl_2$     **F** =  $S_3O_8Cl_2$   
**G** =  $NH_4SCN$     **H** =  $Hg(SCN)_2$     **I** =  $HgS$     **J** =  $Hg(SCF_3)_2$     **K** =  $CF_3SO_3H$   
**L** =  $Hg$     **M** =  $CH_4$     **N** =  $Cu_2S$     **O** =  $CuO$     **P** =  $SO_2$     **Me** =  $Cu$     **Q** =  $\alpha-Na_2C_3S_5$   
**R** =  $Na_2CS_3$     **S** =  $\beta-Na_2C_3S_5$     **T** =  $C_6S_8$     **U** =  $C_6S_{12}$     **V** =  $C_3S_8$     **W** =  $C_6S_{10}$

#### 4. Структурные формулы веществ и ионов:



При образовании вещества **T**, как следует из его состава, произошло отщепление  $Na_2S$  от  $\beta-Na_2C_3S_5$  и димеризация « $C_3S_4$ ». С учетом отрицательного заряда на атоме серы и положительного на углероде во всех соединениях данного ряда, димеризация «голова к хвосту» выглядит предпочтительной. В оставшихся структурах оба  $-(S)_n$ - мостика, протянутые между пятичленными циклами имеют равную длину, в противном случае предпочтительнее было бы отщепление серы либо образование полимерного продукта.

### Система оценивания:

1	Формула $\text{Na}_2\text{C}_3\text{S}_5$ для <b>Q</b> либо <b>S</b> и ещё 16 формул веществ, для которых не требовалось указывать структуру вещества по 1 баллу	17 баллов
2	Структурные формулы <b>E, F, T, U, V, W</b> и анионов <b>Q, S</b> по 1 баллу <i>Если верна молекулярная, но структурная неверна, выстав- лять 0.5 балла*</i> <i>Если структура <b>T</b> соответствует димеризации «<math>\text{C}_3\text{S}_4</math>» «голова к голове», то 0.75 балла</i> <i>Если структуры <b>U</b> и / или <b>V</b> содержат цепи <math>-(\text{S})_n</math>- разной длины», то по 0.75 балла</i> <i>*В качестве молекулярной формулы вещества допустимо за- считывать структурную, молекулярная формула которой совпадает с верной, даже в том случае, если структурная формула неверна.</i>	8 баллов
<b>ИТОГО: 25 баллов</b>		

### Решение задачи 4 (авторы: Ястребова Е.О.)

1. Латинское *caesius* – цезий. Элемент **X** – Cs.
2. Логично предположить, что осадок **Y<sub>3</sub>**, образующийся при взаимодействии **Y<sub>2</sub>** с сероводородом – это сульфид элемента **Y**. При прокаливании сульфида в токе кислорода выделяется сернистый газ, который поглотился щелочью:

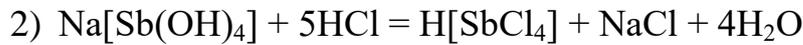
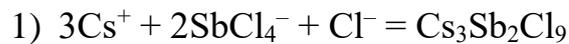
$$v(\text{SO}_2) = m(\text{SO}_2) / M(\text{SO}_2) = 0.2605 / 64.054 = 4.07 \text{ ммоль.}$$

Судя по предложенной формуле  $\text{Cs}_3\text{Y}_2\text{Cl}_9$ , элемент **Y** имеет степень окисления +3. Тогда состав **Y<sub>3</sub>** может быть выражен как  $\text{Y}_2\text{S}_3$ . В расчёте на *n* атомов серы на формульную единицу **Y<sub>3</sub>**, его молярная масса равна  $M(\text{Y}_3) = 0.461 / (4.07 \cdot 10^{-3} / 3) = 339.8 \text{ г/моль}$ . Тогда **Y** – сурьма, **Y<sub>3</sub>** –  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

При обработке исходной породы соляной кислотой, по-видимому, образуется CsCl. Далее CsCl реагирует с веществом **Y<sub>1</sub>**, давая  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ . Тогда **Y<sub>1</sub>** –  $\text{SbCl}_3$  или  $\text{Na}[\text{SbCl}_4]$  (в качестве катиона может быть предложен любой катион, образующий растворимый тетрахлоорантимонат(III)). Гидролиз  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$  приводит к образованию  $\text{SbOCl}$ , CsCl и HCl. Таким образом, осадок **Z** может представлять собой  $\text{SbOCl}$ , возможно в смеси с остатком непрореагировавшего  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ . При растворении обоих этих веществ в избытке щёлочи образу-

ется раствор  $\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]$ ; пропускание через него тока хлороводорода даёт  $\text{Y}_2 - \text{H}[\text{SbCl}_4]$ ,

**Уравнения реакций:**



Из приведённой схемы гидролиза можно составить уравнение:



**3.** Стандартным раствором щёлочи титровали соляную кислоту, образовавшуюся при гидролизе  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ :



$$C_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}} = C_{\text{NaOH}} \cdot V_{\text{NaOH}}$$

Среднее из трёх титрований:

$$V_{\text{NaOH}} = \frac{13.68 + 13.92 + 13.74}{3} = 13.78 \text{ мл}$$

Результат первого титрования заметно отличается от других, является выбросом и не учитывается при подсчёте среднего.

$$C_{\text{HCl}} = \frac{1.5 \cdot 10^{-3} \cdot 13.78}{10} = 2.067 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

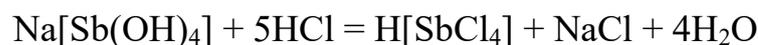
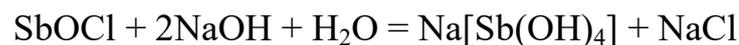
Концентрация  $\text{HCl}$  в полученном растворе в 10 раз больше, чем в мерной колбе:

$$C_{\text{HCl}} = 2.067 \cdot 10^{-3} \cdot 10 = 2.067 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Количество вещества  $\text{HCl}$ :

$$v(\text{HCl}) = 2.067 \cdot 10^{-2} \cdot 0.1 = 2.067 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

В щелочи растворялся  $\text{SbOCl}$ :



Найдем количество вещества сульфида:

$$n = m(\text{Sb}_2\text{S}_3) / M(\text{Sb}_2\text{S}_3) = 0.461 / 339.72 = 1.357 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$\nu(\text{SbOCl}) = 2\nu(\text{Sb}_2\text{S}_3) = 2 \cdot 1.357 \cdot 10^{-3} = 2.714 \cdot 10^{-3}$  моль, тогда отношение  $\nu(\text{HCl}):\nu(\text{SbOCl}) = 0.76$ , что не согласуется с уравнением реакции. Следовательно, гидролиз протекал не полностью.

В этом случае взаимодействие осадка с избытком щёлочи описывается **уравнениями реакций**:



По уравнению гидролиза  $\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9$ :

$$\nu(\text{SbOCl}) = \frac{2}{4} \nu(\text{HCl}) = 0.5 \cdot 2.07 \cdot 10^{-3} = 1.034 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

Тогда из уравнения (4):

$$\nu_1(\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]) = \nu(\text{SbOCl}) = 1.034 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

$$\begin{aligned} \nu_2(\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]) &= \nu(\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]) - \nu_1(\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]) = \\ &= 2.714 \cdot 10^{-3} - 1.034 \cdot 10^{-3} = 1.68 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \end{aligned}$$

Из уравнения (5):

$$\nu(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9) = \frac{1}{2} \nu_2(\text{Na}[\text{Sb}(\text{OH})_4]) = 0.5 \cdot 1.68 \cdot 10^{-3} = 8.4 \cdot 10^{-4} \text{ моль}$$

Тогда состав осадка **Z**:

$$\chi(\text{SbOCl}) = \frac{1.034 \cdot 10^{-3} \cdot 100\%}{1.034 \cdot 10^{-3} + 8.4 \cdot 10^{-4}} \approx 55.2\% \text{ мол.}$$

$$\chi(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9) = 44.8\% \text{ мол.}$$

Или по массе:

$$m(\text{SbOCl}) = \nu(\text{SbOCl}) \cdot M(\text{SbOCl}) = 1.034 \cdot 10^{-3} \cdot 173.2 = 179.1 \text{ мг}$$

$$m(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9) = 8.4 \cdot 10^{-4} \cdot 961.3 = 807.4 \text{ мг}$$

$$\omega(\text{SbOCl}) = \frac{m(\text{SbOCl})}{m(\text{SbOCl}) + m(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9)} = \frac{179.1}{179.1 + 807.4} \approx 0.1816 = 18.2\%$$

$$\omega(\text{Cs}_3\text{Sb}_2\text{Cl}_9) = 100\% - \omega(\text{SbOCl}) = 81.8\%$$

**Если концентрация соляной кислоты рассчитана по 4 точкам, то этот результат не оценивается, а дальнейшие вычисления оцениваются полным баллом. Ответы в этом случае будут такими:**

$$\nu(\text{HCl}) = 2.102 \cdot 10^{-3} \text{ моль}$$

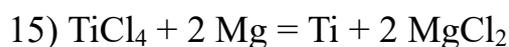
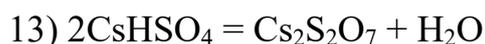
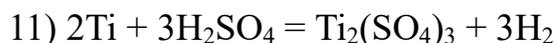
$$\chi(\text{SbOCl}) \approx 55.8\%$$

$$\omega(\text{SbOCl}) \approx 18.5\%$$

При растворении металла в кислоте образовался фиолетовый раствор, что намекает на титан. Для получения металлического титана тетрахлорид титана восстанавливают жидким магнием в инертной атмосфере. После вакуумного удаления хлорида магния и избытка металлического магния образуется титановая губка.

При взаимодействии хлорида цезия с концентрированной серной кислотой образуется газообразный хлороводород и гидросульфат цезия, при нагревании серная кислота упаривается, а затем разлагается гидросульфат с образованием пиросульфата цезия. При добавлении в водный раствор пиросульфаты легко гидролизуются. При охлаждении раствора, содержащего катионы  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Cs}^+$  и анионы  $\text{SO}_4^{2-}$ , кристаллизуются *цезий-титановые* (или *титаноцезиевые*) квасцы, изображённые на фотографии.

#### Уравнения реакций:



На воздухе  $\text{Ti}^{3+}$  легко окисляется кислородом:



Сульфат титанила имеет полимерную структуру и сравнительно плохо растворим, поэтому в открытом сосуде следует ожидать **белый осадок** сульфата титанила.

**Система оценивания:**

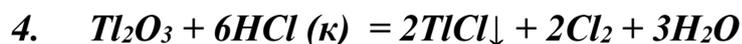
1.	За верно определённый X	<b>1 балл</b>
2.	Вещества Y <sub>1</sub> , Y <sub>2</sub> и Y <sub>3</sub> по 1 баллу Уравнения реакций 1-3 по 1 баллу	<b>6 баллов</b>
3.	За верно написанное уравнение гидролиза	<b>1 балл</b>
4.	Расчёт среднего объёма по 3 результатам титрования – 1 балл, Определение количества HCl – 1 балл, Вывод о неполноте гидролиза – 1 балл, Реакции 4 и 5 по 1 баллу Количественный состав осадка – 2 балла (принимается вариант ответа как в виде массовых, так и в виде мольных долей)	<b>7 баллов</b>
6	Титан – 1 балл, указание на металлотермию тетрахлорида, как метод получения – 0.5 балла.	<b>1.5 балла</b>
7	Уравнения реакций 11 – 15 по 1 баллу Название цезий-титановых квасцов – 0.5 балла	<b>5.5 балла</b>
8	Указание на возможность окисления титана – 1 балл Уравнение реакции 16 – 1 балл Указание на белый цвет осадка – 1 балл	<b>3 балла</b>
<b>ИТОГО: 25 баллов</b>		

**Решение задачи 5 (автор: Белоусов Ю.А.)**

Металл тяжёлый, мягкий, но при хранении на воздухе окисление произошло только с поверхности. Это обстоятельство позволяет исключить щелочные и щелочноземельные элементы. Раствор нитрата бесцветный, что позволяет исключить большинство f- и d-металлов. Олово при реакции с концентрированной азотной кислотой даёт нерастворимый гидрат оксида. Из оставшихся элементов под подозрением индий, свинец, висмут, кадмий и таллий. Описанные в задаче переживания персонажей и принятые меры предосторожности свидетельствуют в пользу высокой токсичности металла **М**, поэтому наиболее вероятны таллий, кадмий и, возможно, свинец. По химическим свойствам подходит только таллий. Кроме того, именно его свойство окрашивать пламя в оливково-зелёный легло в основу названия элемента.

**Уравнения реакций:**





М – Tl, А – Tl(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>; Б – NO<sub>2</sub>; В – TlI; Г – Tl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Д – Cl<sub>2</sub>; Е – TlCl

Так как персонажи задачи изначально не знали о том, что слиток сделан из токсичного металла **М**, то их предположения касались менее опасных элементов – свинца и висмута. Действительно, оба металла тяжёлые, мягкие (режутся ножом) и могут покрываться оксидной плёнкой.

Реакции, которые предполагались для этих элементов:



(Эти реакции не оцениваются)

5.  $Pb(NO_3)_2 + 2KI = PbI_2 + 2KNO_3$  – желтый осадок. Иодид висмута имеет черную окраску и плохо осаждается из раствора, в то время как золотистые чешуйки PbI<sub>2</sub> сложно с чем-либо перепутать.

6.  $Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4 + 2HNO_3$  – белый осадок. Сульфат висмута не будет осаждаться из разбавленного раствора.

7.  $Bi(NO_3)_3 + 3NaOH = Bi(OH)_3 + 3NaNO_3$  – белый осадок

Таллий окисляется воздухом с образованием оксида Tl<sub>2</sub>O:



Полученный оксид гигроскопичен и образует гидроксид таллия:



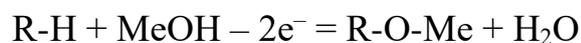
Гидроксид обладает свойствами щелочи и реагирует с углекислым газом:



*Таллий не реагирует с азотом, реакция с азотом незначёт. Окисление до +3 невозможно, наличие подобных продуктов сразу незначёт за весь пункт.*

При использовании в качестве окислителя, Tl<sup>3+</sup> будет восстанавливаться до Tl<sup>+</sup>.

$Tl^{3+} + 2e^- + ClO_4^- = TlClO_4 \downarrow$  - хлорная кислота связывает Tl<sup>+</sup> в перхлорат (растворимость которого, подобно перхлорату калия, невелика).



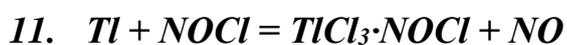
*M(кетона) ≈ 204.65 г/моль, в реакцию таллий(III) и кетон вступают в соотношении 1:1 (электронный баланс), следовательно,*

$M(A) = 204.65 \cdot 2.356 / 1.085 = 444.38$  г/моль, что соответствует  $Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$



Наиболее устойчивая степень окисления таллия +1, вторая по устойчивости степень окисления таллия +3. Кроме того возможны промежуточные степени окисления (например формальная с.о. +2 реализуется в соединении  $Tl[TlCl_4]$ , однако в описанных условиях более вероятна максимальная возможная степень окисления.

Окрашенных газов, состоящих из трёх элементов немного, очевидный кандидат – NOCl. В пользу этой версии говорит присутствие хлора в продукте. Содержание хлора оказывается выше теоретического, поэтому стоит предположить образование аддукта  $TlCl_3 \cdot NOCl$ :



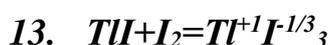
$TlCl_3$  - кислота Льюиса. NOCl образует аддукты с различными кислотами Льюиса, например  $NO[SbCl_6]$ . Логично предположить, что аддукт имеет такое же строение:  $[NO]^+[TlCl_4]^-$

$$\omega(Cl) = \frac{4 \cdot 35.453 \cdot 100\%}{14.007 + 15.999 + 204.383 + 35.453 \cdot 4} \approx 37.7\%$$

На следующей стадии NOCl улетает, освобождая гигроскопичные кристаллы  $TlCl_3$ :



Катионы таллия (+1) напоминают катионы тяжёлых щелочных металлов, иодиды которых при реакции с иодом образуют черно-коричневые полииодид-анионы:



Учитывая сильные окислительные свойства  $Tl(III)$  (выделяет  $Cl_2$  из  $HCl$ ) логично предположить, что соединение  $TlI_3$  содержит катионы  $Tl^+$  и анионы  $I_3^-$ . Более светлый цвет сольвата с ДМСО свидетельствует об отсутствии полииодид-анионов. Учитывая, что окружение тригонально-бипирамидальное, а

---

\* [10.3762/bjoc.10.94](#)

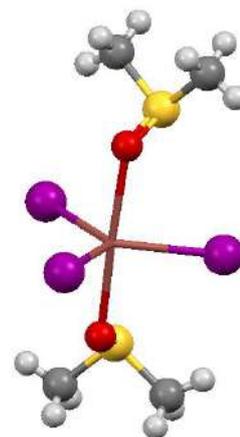
† [10.1107/S0108270186090972](#)

продукты отличает «внешнее сходство формул», вероятная структура –  $[TlI_3(DMSO)_2]^*$ .



Крупные анионы  $I^-$  предпочтительно займут место в плоскости, в то время как ДМСО – аксиальные положения. Координация таллия +3 пойдет преимущественно по кислороду, а не по сере (последнее возможно скорее для таллия +1).

Реакция с  $Tl^+[I_3]^-$  также приводит к ослаблению окраски, что свидетельствует об изменении степени окисления элементов.



Степени окисления таллия: +1 в  $TlI_3$ , +3 в  $TlI_3 \cdot 2DMSO$  и  $RbTlI_4$ .

Шифр	<b>М</b>	<b>А</b>			<b>Б</b>	<b>В</b>	<b>Г</b>	<b>Д</b>	<b>Е</b>
Соединение	Tl	$Tl(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$			$NO_2$	TlI	$Tl_2O_3$	$Cl_2$	$TlCl$
Шифр	<b>Х</b>	<b>У</b>	<b>З</b>	<b>И</b>	<b>К</b>	<b>Л</b>	<b>М</b>		<b>Н</b>
Соединение	Pb	Bi	$TlCl_3$	$NOCl$	$[NO]TlCl_4$	$TlI_3$	$[TlI_3(DMSO)_2]$		$Rb[TlI_4]$

**Система оценивания:**

<b>1</b>	Металл <b>М</b> – 1 балл Вещества <b>А-Е</b> по 1 баллу Уравнения реакций <b>1-4</b> по 1 баллу	<b>10 баллов</b>
<b>2</b>	Реакции <b>5 – 7</b> по 1 баллу	<b>3 балла</b>
<b>3</b>	Реакции <b>8 – 10</b> по 1 баллу	<b>3 балла</b>
<b>4</b>	Состав кристаллогидрата – 1 балл Указание на образование малорастворимого $TlClO_4$ – 1 балл	<b>2 балла</b>
<b>5</b>	Соединения <b>Е, И, К</b> по 1 баллу Уравнения реакций <b>12</b> и <b>13</b> по 0.5 балла	<b>4 балла</b>
<b>6</b>	Состав <b>Л, Н</b> по 0.5 балла Строение <b>М</b> – 1 балл (из них состав – 0.5 балла) Верные степени окисления – 1 балл	<b>3 балла</b>
<b>ИТОГО: 25 баллов</b>		

\* [10.1107/S0108270101020649](https://doi.org/10.1107/S0108270101020649)

† [10.1002/zaac.200500082](https://doi.org/10.1002/zaac.200500082)

### Решение задачи 6 (автор: Курамшин Б.К.)

1. Начнем с определения стехиометрии веществ **A** и **B**. Если атомы **X** имеют  $KЧ = 3$ , а  $KЧ_Y = 6$  (т.к. **Y** находится в октаэдрах из атомов **X**), связей (или контактов) **X–Y** в кристаллической решетке будет, с одной стороны,  $3N_X$ , а с другой стороны,  $6N_Y$ . Значит, если иных связей в кристалле нет,  $3N_X = 6N_Y$ , то есть  $N_X = 2N_Y$ , и формула **A** –  $YX_2$ . **A** и **B** – изомеры, поэтому формула **B** – такая же.

Поскольку в условии дана только заниженная плотность **B**, можем определить нижнюю границу возможной молярной массы **A** и **B**:

$$\rho_{\min} = \frac{ZM_{\min}}{N_A abc} \Rightarrow M_{\min} = \frac{1}{Z} \rho_{\min} N_A abc = \frac{1}{4} \cdot 5.51 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot (6.1 \cdot 10^{-8})^2 \cdot 7.48 \cdot 10^{-8} = 230.8 \text{ г/моль}$$

Судя по описанию реакций **2** и **3**, **B** содержит амфотерный катион, образующий бесцветный гидроксид. В главных подгруппах не так много амфотерных катионов: это  $Be^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Sn^{2+/4+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ . Кроме того, по условию **B** ( $YX_2$ ) содержит равное число катионов и анионов, то есть содержит двухатомный анион  $X_2^{n-}$ , что характерно для халькогенов (O, S, Se, Te). В кислой среде такие ионы диспропорционируют с образованием осадка соответствующего простого вещества, и судя по цвету осадка («светлый») – это сера. Перебор потенциально возможных дисульфидов катионов из приведенного списка показывает, что только  $PbS_2$  соответствует ограничению на молярную массу. Тогда **B** –  $PbS_2$ , состоящий из  $Pb^{2+}$  и  $S_2^{2-}$ .

**A** – изомер **B**, то есть также имеет состав  $PbS_2$ . Судя по описанию структуры **A**, в нем атомы серы не образуют полианионов, то есть **A** – обычный сульфид, состоящий из  $Pb^{4+}$  и  $S^{2-}$ . Поскольку в такой структуре сосуществуют сильный окислитель и восстановитель, логично, что данное соединение неустойчиво.

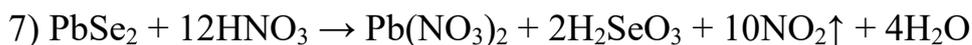
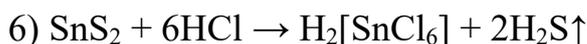
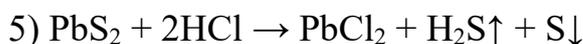
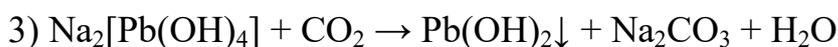
$PbS_2$  можно получить взаимодействием  $PbS$  (вещество **B**) и серы (вещество **Г**).

Соседи свинца и серы по подгруппам – это O, Se, Sn. То есть веществами **E** и **Д** могут быть  $PbO_2$ ,  $PbSe_2$  и  $SnS_2$ . Структуру типа **A** из них должны образовывать  $PbO_2$  и  $SnS_2$ , т.к. кислород – худший по сравнению с серой восстано-

витель, а олово(IV) – худший по сравнению с свинцом(IV) окислитель, а структуру типа **Б** –  $\text{PbSe}_2$ .  $\text{PbO}_2$  с соляной кислотой образует газообразный хлор – это окрашенный газ, что не соответствует условию. Значит, **Д** –  $\text{SnS}_2$ , **Е** –  $\text{PbSe}_2$ .

<b>X</b>	<b>Y</b>	<b>A</b>	<b>Б</b>	<b>В</b>	<b>Г</b>	<b>Д</b>	<b>Е</b>
S	Pb	$\text{Pb}^{+4}(\text{S}^{-2})_2$	$\text{Pb}^{2+}(\text{S}^{-1})_2$ (или $\text{Pb}^{2+}(\text{S}_2)^{2-}$ )	PbS	S (или $\text{S}_8$ )	$\text{SnS}_2$	$\text{PbSe}_2$

## 2. Уравнения реакций:



3. Электромеры (валентные изомеры). Пример:  $\text{AgSO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

4. Если плотности **A** и **Б**, как изомеров, близки, то объёмы их элементарных ячеек соотносятся примерно как числа формульных единиц ( $Z$ ) в них:

$$\frac{a_A b_A c_A \sin 60^\circ}{a_B b_B c_B} \approx \frac{Z_A}{Z_B} \Rightarrow Z_A \approx \frac{a_A b_A c_A \sin 60^\circ}{a_B b_B c_B} Z_B = 1.1$$

Значит,  $Z_A = 1$ .

5. Запишем формулу **Ж** как  $\text{LQ}_2$ . Судя по тому, что **Ж** содержит 2 типа анионов, вероятно, **Q** – неметалл, **L** – металл. Тогда на 1 атом **L**, а значит, и на 1 формульную единицу  $\text{LQ}_2$ , приходится объём фигуры, в основании которой – площадка с  $S = 0.173 \text{ нм}^2 = 1.73 \cdot 10^{-15} \text{ см}^2$ , и высота которой  $h = 3.07 + 1.70 = 4.77 \text{ \AA} = 4.77 \cdot 10^{-8} \text{ см}$ . Как видим, можно достаточно точно рассчитать молярную массу **Ж**:

$$\rho = \frac{M}{N_A Sh} \Rightarrow M = \rho N_A Sh = 7.385 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \cdot 1.73 \cdot 10^{-15} \cdot 4.77 \cdot 10^{-8} = 366.9 \text{ г/моль}$$

При взаимодействии **Ж** со фтором наблюдается потеря массы, значит, неметалл улетучивается в виде фторида, а масса твердого остатка соответствует массе фторида  $\text{LF}_n$ . Молярная масса этого фторида составляет

$$M \approx 366.9 \cdot 0.72 = 264 \text{ г/моль}$$

$$264 \text{ г/моль} \approx M(\text{L}) + 19n$$

$$M(\text{L}) \approx 264 - 19n.$$

Получаем для  $n = 3$   $M(\text{L}) \approx 207$ . С учетом погрешности определения потери массы, это может быть как свинец, так и соседние таллий ( $M = 204.4$ ) и висмут ( $M = 209.0$ ). Рассмотрим все три варианта, используя точное значение молярной массы  $\text{LQ}_2$ :

Если  $\text{L} = \text{Tl}$ , то  $M(\text{Q}) = (366.9 - 204.4)/2 = 81.25$  г/моль, такого элемента нет.

Если  $\text{L} = \text{Pb}$ , то  $M(\text{Q}) = (366.9 - 207.2)/2 = 79.9$  г/моль, это бром ( $\text{PbBr}_2?$ ).

Если  $\text{L} = \text{Bi}$ , то  $M(\text{Q}) = (366.9 - 209.0)/2 = 78.95$  г/моль, это селен ( $\text{BiSe}_2$ ).

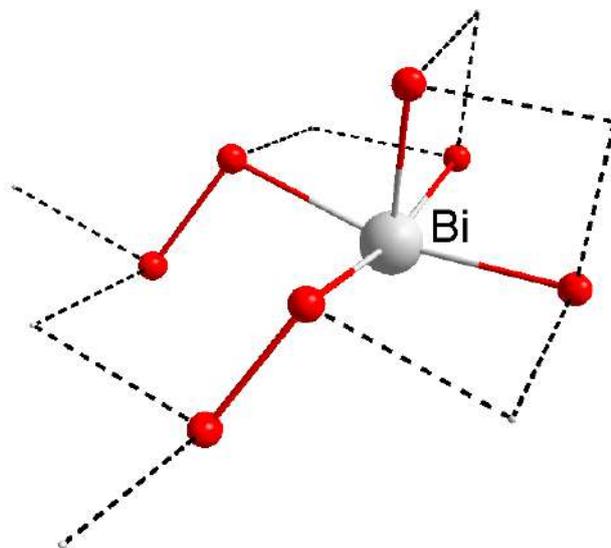
$\text{PbBr}_2$  – обычное ионное соединение, которое не разлагается при сравнительно небольшом нагревании, поэтому приходится принимать версию  $\text{BiSe}_2$ .

6. Устойчивые степени окисления висмута +3 и, в меньшей степени, +5. Заряд +5 не может быть скомпенсирован 2 атомами селена. Вариант  $\text{Bi}^{3+}\text{Bi}^{5+}\text{Se}_4$ , не удовлетворяет условию, т.к. содержит неэквивалентные атомы металла. Другой вариант – наличие 2-х типов анионов:  $\text{Se}^{2-}$  и  $\text{Se}_2^{2-}$ .

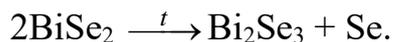
Тогда  $\text{BiSe}_2 = \text{Bi}^{3+}_2(\text{Se}^{-}_2)\text{Se}^{2-}_2$ , что соответствует предыдущей тематике данной задачи: диселенид висмута реализует электромерию внутри одного соединения. Каждый из атомов селена образует 3 связи, селенид ион все 3 связи образует с висмутом, каждый из атомов селена в диселениде образует с атомами висмута только 2 связи. Два иона  $\text{Se}^{2-}$  образуют  $3 \cdot 2 = 6$  связей с  $\text{Bi}$ , один ион  $\text{Se}_2^{2-}$  образует  $2 \cdot 2 = 4$  связи с  $\text{Bi}$ , то есть на 2 атома висмута приходится 10 связей с селеном, а значит,  $\text{КЧ}(\text{Bi}) = 5$ .

7. Потеря массы 11% соответствует уменьшению молярной массы на  $0.11 \cdot 366.9 = 40.4$  г/моль, что соответ-

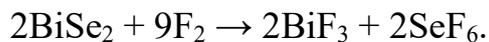
ствует половине молярной массы селена и согласуется напрашивающейся ре-



акцией образования устойчивого селенида висмута(III):



При фторировании образуется  $\text{BiF}_3$  и летучий  $\text{SeF}_6$ :



**Система оценивания:**

<b>1</b>	элементы X, Y, формулы веществ А – Е по 1 баллу <i>без с.о. – 0.5 балла</i>	<b>8 баллов</b>
<b>2</b>	Уравнения реакций 1 – 7 по 1 баллу	<b>7 баллов</b>
<b>3</b>	Тип изомерии – 1 балл, пример – 1 балл	<b>2 балла</b>
<b>4</b>	Число формульных единиц – 1 балл Без обоснования – 0 баллов	<b>1 балл</b>
<b>5</b>	Формула вещества Ж – 2 балла, Степени окисления элементов – 2 балла	<b>4 балла</b>
<b>6</b>	кч=5, координация 2-х диселенид-ионов и 3-х селенид-ионов	<b>1 балл</b>
<b>7</b>	Уравнения реакций по 1 баллу	<b>2 балла</b>
		<b>ИТОГО: 25 баллов</b>



$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0.0555 \text{ моль}; \omega(\text{H}) = \frac{2 \cdot 0.0555 \text{ моль} \cdot 1.0 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{1.00 \text{ г}} = 0.111$$

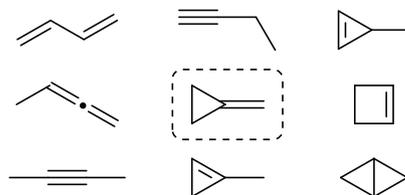
$$n(\text{CO}_2) = 0.0741 \text{ моль}; \omega(\text{C}) = \frac{0.0741 \text{ моль} \cdot 12.0 \frac{\text{г}}{\text{моль}}}{1.00 \text{ г}} = 0.889$$

Видно, что в состав **A** входят только углерод и водород. Отсюда находим брутто-формулу:

$$n(\text{C}):n(\text{H}) = 1 : 1.5 \rightarrow n(\text{C}):n(\text{H}) = 2 : 3$$

Итак, эмпирическая формула углеводорода **A**  $(\text{C}_2\text{H}_3)_n$ . С учётом того, что атом углерода имеет валентность 4, получаем формулу  $(\text{C}_4\text{H}_6)_m$ . По условию  $M(\text{A}) < 100 \text{ г/моль}$ , поэтому единственное возможное значение  $m = 1$ . Таким образом, брутто-формула **A** – **C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>**.

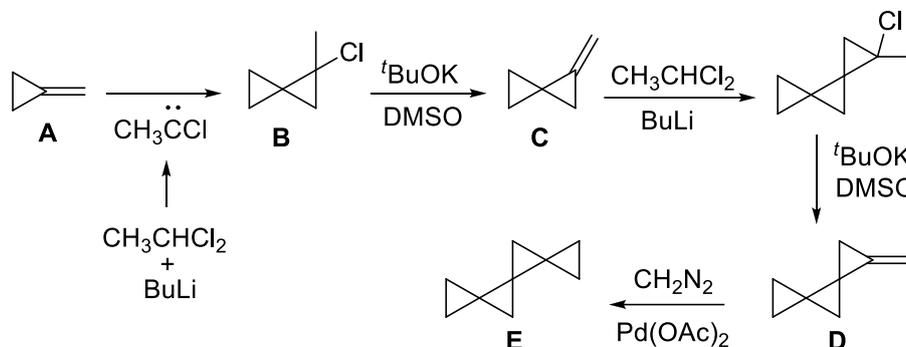
Всего для углеводорода состава **C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>** существует 9 изомеров:



Однако спектральным данным (три типа атомов С и два типа атомов Н) удовлетворяет только **метиленциклопропан**. Этот вывод подтверждается рассуждением, что задача посвящена именно циклопропанам.

Установим структурные формулы **B** – **E**. Учитывая ответ на вопрос 1, можно твёрдо сказать, что при действии сильным основанием ( $\text{BuLi}$ ) на 1,1-дихлорэтан происходит депротонирование с последующим отщеплением хлорид-иона, что приводит к образованию метилхлоркарбена, присоединяющегося по двойной связи **A**. Дегидрогалогенированием 1-метил-1-хлорспиро[2.2]пентана **B** *трет*-бутилатом калия в диметилсульфоксиде получается алкен **C**, содержащий менее напряжённую экзоциклическую двойную связь. На такое направление протекания реакции элиминирования также указывает отсутствие в структуре **E** третичных атомов углерода (которые бы там были в случае образования циклопропена и последующего присоединения метилхлоркарбена к полученной связи  $\text{C}=\text{C}$ ). Повторение стадий циклопропанирования и дегидрогалогенирования ведёт к добавлению ещё одного спироциклического циклопропанового фрагмента к структуре исходного замещённого циклопропана. Таким образом, итеративно можно увеличивать количе-

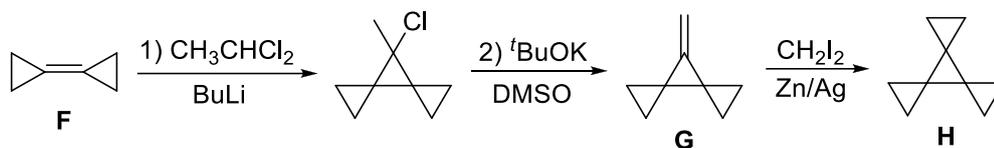
ство циклопропановых колец. Молекула **D** содержит три спироциклопропановых фрагмента. Финальная стадия синтеза **E** – присоединение карбена  $:CH_2$ , генерируемого из диазометана в присутствии ацетата палладия(II), по двойной связи метиленспироалкана **D** – позволяет получить линейный [4]триангулан **E**.



Определим структурную формулу **F**. Брутто-формула соединения **H**  $C_9H_{12}$  (так как он является изомером **E**). Последовательность реакций на стадии получения **G** из **F** нам уже известна (создание метиленциклопропанового фрагмента), стадия получения **H** – это создание циклопропанового кольца по Симмонсу-Смиту (в данной реакции участвует не сам карбен  $CH_2$ , а его комплекс с иодидом цинка, см. вопрос 2). Последовательность стадий присоединения метилхлоркарбена и элиминирования приводит к формальному добавлению фрагмента  $C_2H_3Cl - HCl = C_2H_2$ . Если на первой стадии происходит добавление одного фрагмента  $C_2H_2$ , тогда на второй добавляется тоже один фрагмент  $CH_2$ , поэтому брутто-формула **F**:  $C_9H_{12} - C_3H_4 = C_6H_8$ . Посчитав степень неопределенности  $R(F) = 3$ , найдём, что соединение **F** содержит одну двойную связь и два цикла (скорее всего, трёхчленных). Исходя из высокой симметрии молекулы (2 типа атомов  $C$  и всего 1 тип атомов  $H$ ), приходим к выводу, что **F** – бициклопропилиден.

Можно было бы предположить, что на стадии получения **H** происходит присоединение двух фрагментов  $CH_2$ , но тогда бы и при получении **G** происходило бы образование двух двойных связей за счёт присоединения к **F** двух фрагментов  $C_2H_2$ . Брутто-формула **F** в этом случае была бы  $C_9H_{12} - 2 \times C_3H_4 = C_3H_4$ . 1,2-ПропADIен удовлетворяет спектральным данным, однако в ходе последовательного циклопропанирования из него получится линейный [4]триангулан **E**, а не его изомер.

Зная структуру **F**, легко устанавливаем строение алкена **G** и углеводорода **H**. Соединение **H** (оно же [3]ротан) представляет собой простейший разветвлённый [4]триангулан.



4. Так как вещество **K** широко используется в органическом синтезе, даёт малое количество сигналов в спектрах  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  ЯМР и является предшественником соединения **F** с брутто-формулой  $\text{C}_6\text{H}_8$ , то разумно предположить, что оно не содержит много атомов углерода в своей структуре. Тогда из массового содержания углерода можно посчитать возможные варианты молярной массы **K** и массы остальных элементов (кроме C) в зависимости от числа атомов углерода  $k$  в молекуле:

$k$	4	5	6	7	8	9	10
$M(\mathbf{K})$ , г/моль	91.5	114.4	137.3	160.1	183.0	205.9	228.8
$M$ остатка, г/моль	43.5	54.4	65.2	76.0	86.9	97.8	108.7

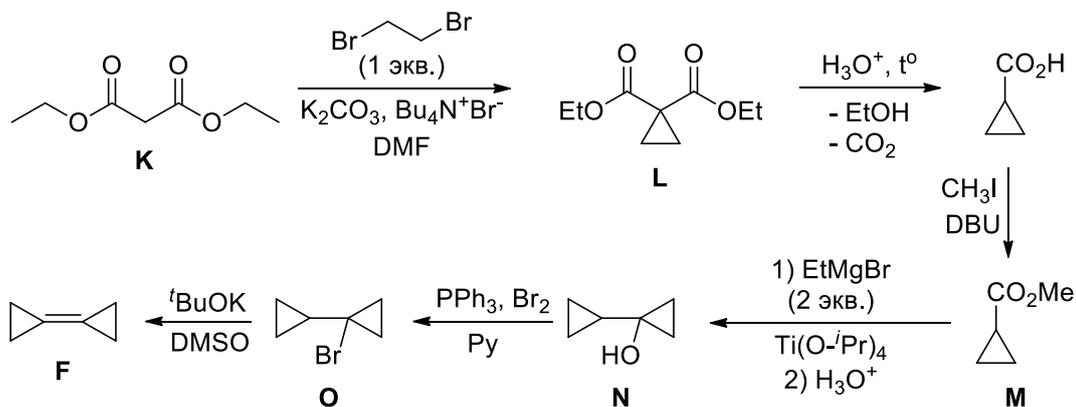
Из полученных вариантов хорошо подходит  $k = 7$ , что даёт брутто-формулу **K**  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ .

Далее рассмотрим данные спектроскопии ЯМР. Сигналы с химическими сдвигами 4.21 м.д. (кв) и 1.29 м.д. (т) в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР с относительной интенсивностью 2 : 3 указывают на наличие в составе **K** этоксигруппы  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ . С учётом того, что всего в **K** 12 атомов водорода, получаем, что это вещество содержит 2 эквивалентных этоксигруппы и метиленовый фрагмент  $\text{CH}_2$ . Широко используемым в органическом синтезе реагентом, содержащим указанные структурные фрагменты, является диэтиловый эфир малоновой кислоты (диэтилмалонат). Такая структура удовлетворяет и данным спектроскопии  $^{13}\text{C}$  ЯМР, и брутто-формуле  $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{O}_4$ . На то, что **K** – диэтилмалонат, дополнительно указывают дальнейшие превращения (последовательность стадий алкилирования и кислотного гидролиза с декарбоксилированием).

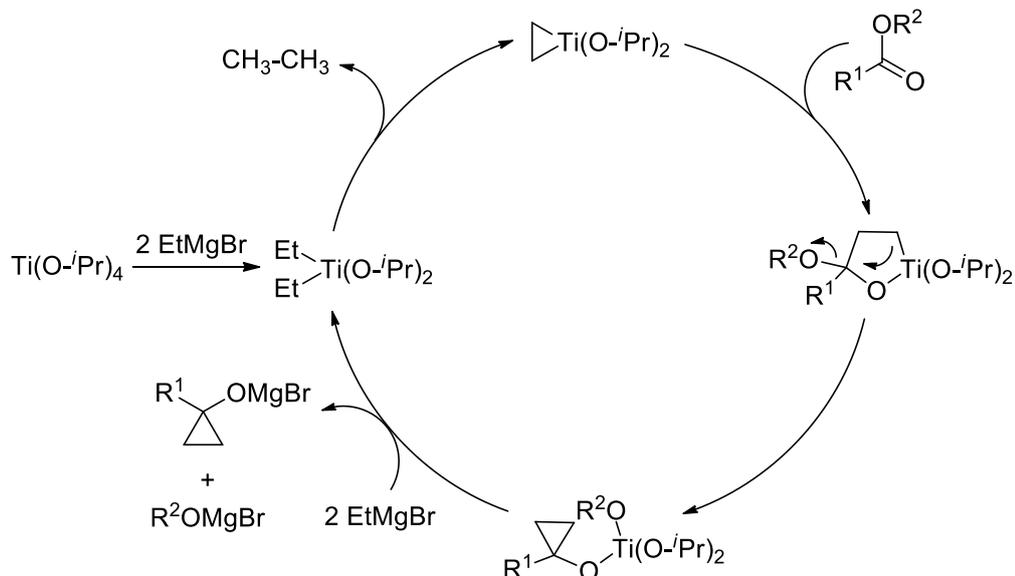
Диэтилмалонат является относительно сильной C-H кислотой, и под действием оснований образует анион, способный нуклеофильно замещать атом брома в 1,1-дибромэтаноле. После этого происходит повторное депротонирова-

ние и нуклеофильное замещение ещё одного атома брома с образованием циклопропанового фрагмента. Таким образом, **L** – диэтиловый эфир 1,1-циклопропандикарбоновой кислоты. Дальнейший гидролиз сложного эфира и декарбоксилирование полученной замещённой малоновой кислоты ведёт к получению циклопропанкарбоновой кислоты (на декарбоксилирование указывает выделение  $\text{CO}_2$  в этой реакции). Под действием диазабициклоундецена (DBU), являющегося довольно сильным основанием, происходит депротонирование кислоты, и полученный карбоксилат-анион метилируется с образованием эфира **M**.

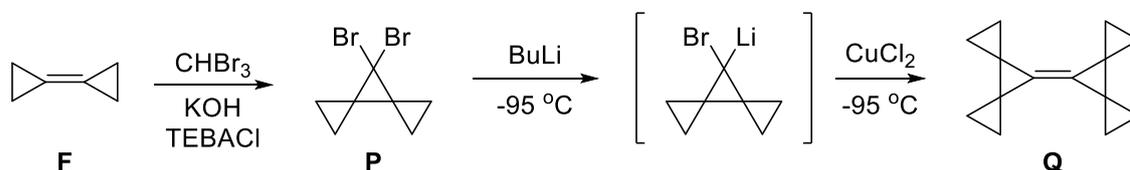
Превращение **M** в **N** является неочевидным, так что структурную формулу **N** определим исходя из строения **F**. Широкая полоса на  $3332\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектре указывает на наличие связи  $\text{O}-\text{H}$  в составе **N**. Про **N** также известно, что оно содержит ещё один циклопропановый фрагмент. Взаимодействие спирта с бромом в присутствии трифенилфосфина (вариант реакции Аппеля) ведёт к образованию алкилбромида, который затем дегидрогалогенируется под действием  $^t\text{BuOK}$ . Из положения двойной связи в **F** приходим к структуре бромида **O**, из которой, в свою очередь, легко определить строение спирта **N**.



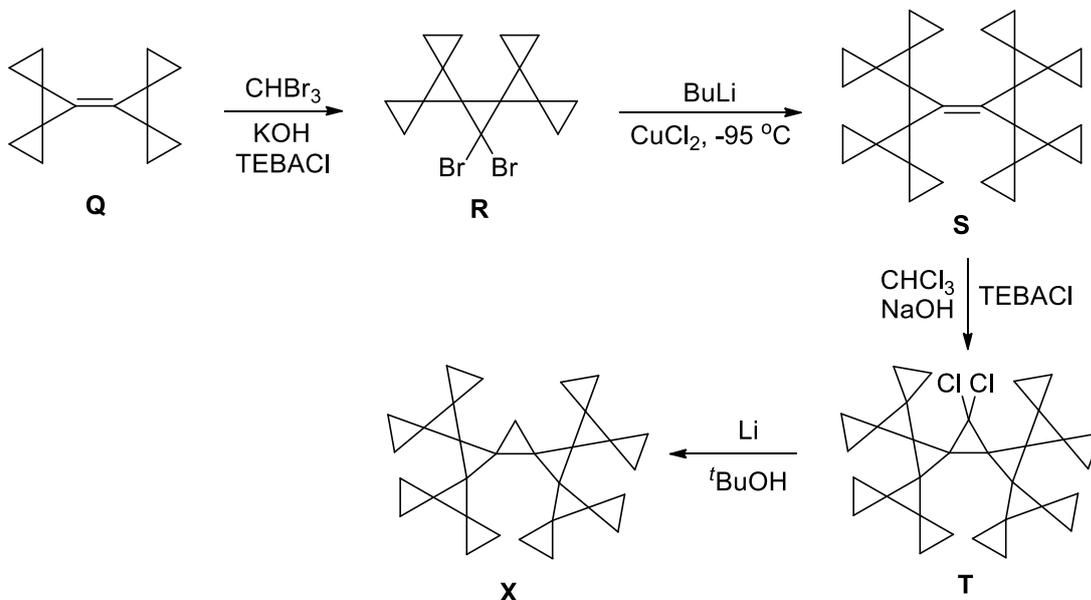
Механизм реакции Кулинковича изображён ниже:



5. На первой стадии происходит присоединение дибромкарбена по кратной связи бициклопропилидена с образованием дибромидов **P**. При действии на него *n*-бутиллития можно предположить протекание переметаллирования (замены одного атома бром на литий). В принципе, далее этот интермедиат может превратиться в кумулированный диен с раскрытием центрального трёхчленного цикла и отщеплением LiBr (реакция Дёринга-ЛяФлямма). Однако такой продукт будет иметь два типа атомов углерода при связи C=C, что противоречит данным спектроскопии  $^{13}\text{C}$  ЯМР. Единственный разумный вариант, подходящий по спектроскопическим данным – димеризация образующегося в результате отщепления LiBr карбеноида (вероятно, с участием меди(II)). Соответствующий продукт **Q** как раз будет иметь три типа атомов углерода: один тип атомов C при двойной связи (сигнал при 115.0 м.д.) и два типа алифатических атомов C в составе циклопропановых фрагментов (сигналы при 8.8 и 16.1 м.д.).



Дальнейшие превращения **Q** в **R** и **R** в **S** повторяют первую часть синтеза и приводят к замещённому бициклопропилидену **S**. Присоединение дихлоркарбена к **S** ведёт к дихлорпроизводному **T**. Последняя стадия синтеза **X** – восстановительное дегалогенирование – позволяет получить углеводород [15]триангулан, содержащий 15 спиросочленённых циклопропановых колец.



6. Двойная связь в молекуле **S** стерически нагружена из-за наличия объемных групп из спиросочленённых циклопропановых фрагментов. Это приводит к тому, что циклоприсоединение по C=C связи успешно протекает только в случае небольших дихлор- или бромфторкарбенов. Использование дибромкарбена, бромхлоркарбена, а также системы  $\text{CH}_2\text{N}_2/\text{Pd}(\text{OAc})_2$  (в этом случае активной частицей является карбеновый комплекс палладия) не приводило к образованию продуктов циклопропанирования.

#### Литература:

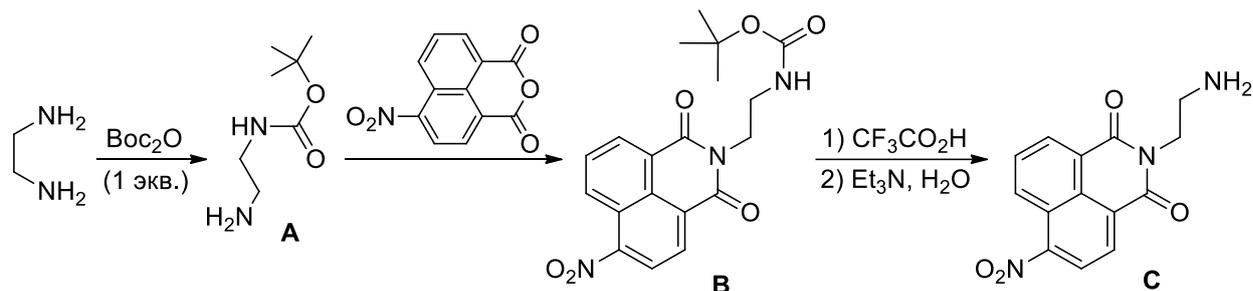
- 1) W. von E. Doering, A. K. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, **1954**, 76, 6162–6165.
- 2) T. V. Van Auken, K. L. Rinehart, *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 3736–3743.
- 3) Н.С. Зефирова, К.А. Лукин, С.И. Кожушков, Т.С. Кузнецова, А.М. Домарев, И.М. Сосонкин, *Журн. Орг. Хим.*, **1989**, 25, 312–319.
- 4) I. Erden, *Synth. Comm.*, **1986**, 16, 117–121.
- 5) A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Spaeth, N. S. Zefirov, *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 502–505.
- 6) M. von Seebach, S. I. Kozhushkov, R. Boese, J. Benet-Buchholz, D. S. Yufit, J. A. K. Howard, A. de Meijere, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 2495–2498.

#### Система оценивания:

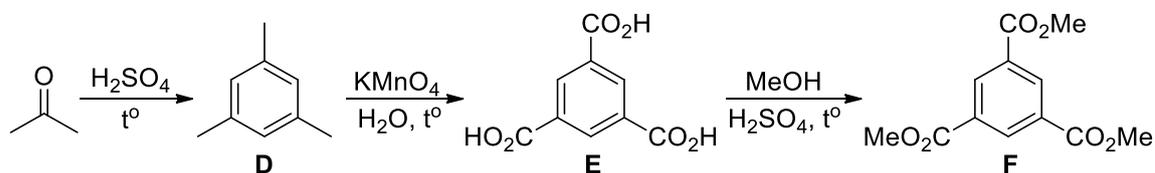
1.	Верные стадии механизма – по 1 баллу	3 балла
2.	Структурные формулы <b>I</b> и <b>II</b> – по 1 баллу <i>Если не указана стереохимия (или указана неверная стереохимия) – по 0.5 балла</i>	2 балла
3.	Структурные формулы веществ <b>A</b> – <b>H</b> – по 1 баллу	8 баллов
4.	Структурные формулы веществ <b>K</b> – <b>O</b> – по 1 баллу	5 баллов
5.	Структурные формулы веществ <b>P</b> – <b>T</b> и <b>X</b> – по 1 баллу	6 баллов
6.	Верное объяснение – 1 балл	1 балл
	<b>ИТОГО:</b>	<b>25 баллов</b>

## Решение задачи 2 (автор: Трофимов И.А.)

1. Реакция получения **A** представляет собой постановку защитной группы на одну из аминогрупп этилендиамина, поскольку задействован только 1 эквивалент  $\text{Boc}_2\text{O}$ . При взаимодействии **A** с ангидридом происходит конденсация с образованием имида **B**. Обработка **B** трифторуксусной кислотой снимает защитную группу, а триэтиламин используют в качестве стандартной обработки для нейтрализации избытка трифторуксусной кислоты.

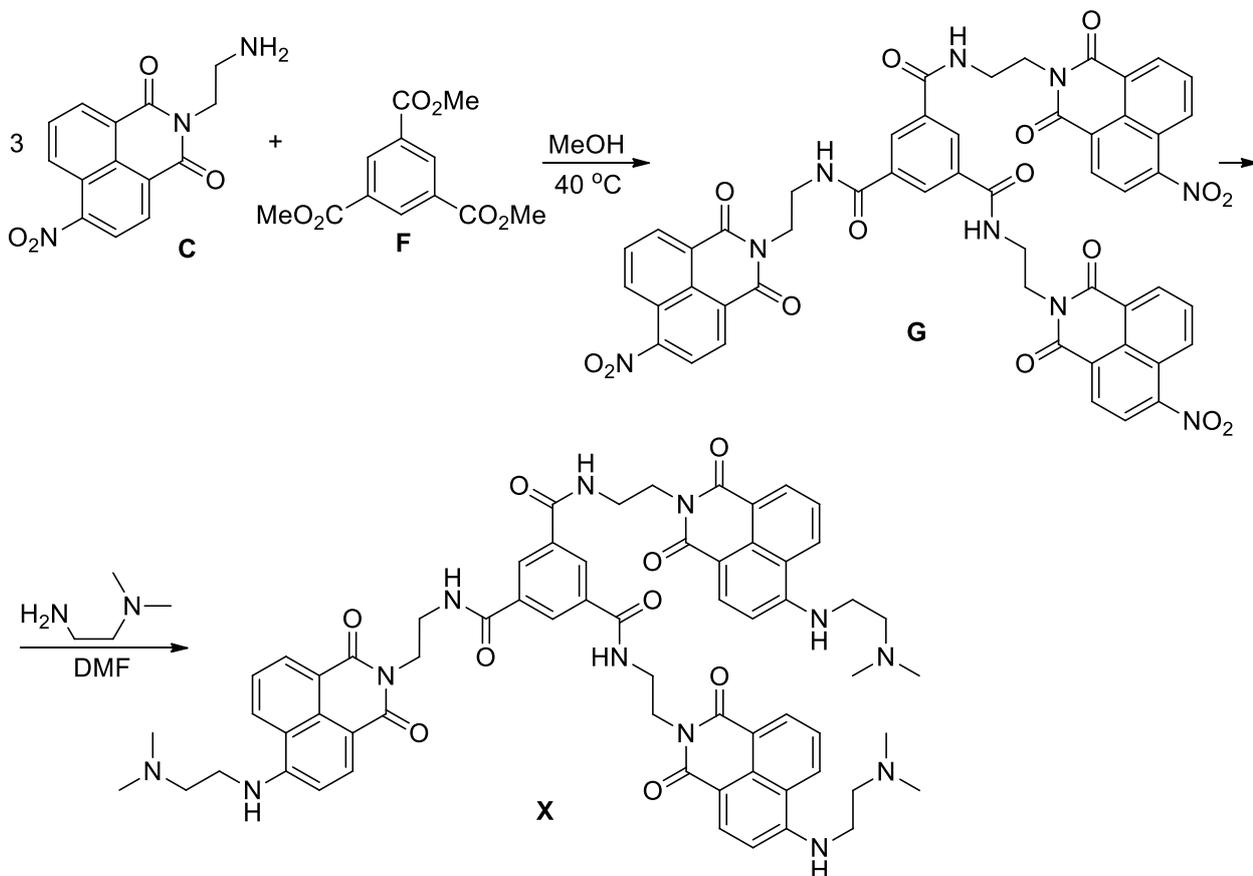


В среде концентрированной серной кислоты при нагревании молекулы ацетона вступают в реакцию конденсации. Молярная масса  $M(\mathbf{D}) = 12.01 \cdot n / 0.8994 = 13.35 \cdot n$  г/моль, что соответствует простейшей формуле  $\text{C}_3\text{H}_4$ . Судя по спектру ЯМР  $^1\text{H}$ , **D** содержит ароматическое кольцо (сигнал при 6.78 м.д.). Единственным вариантом, удовлетворяющим как данным спектроскопии ЯМР, так и простейшей формуле  $\text{C}_3\text{H}_4$ , является 1,3,5-триметилбензол (мезитилен), образующийся в результате конденсации трёх молекул ацетона. Его окисление перманганатом калия при нагревании ведёт к образованию трикарбоновой кислоты **E**. Далее производят этерификацию метанолом полученной кислоты с образованием метилового эфира **F**.



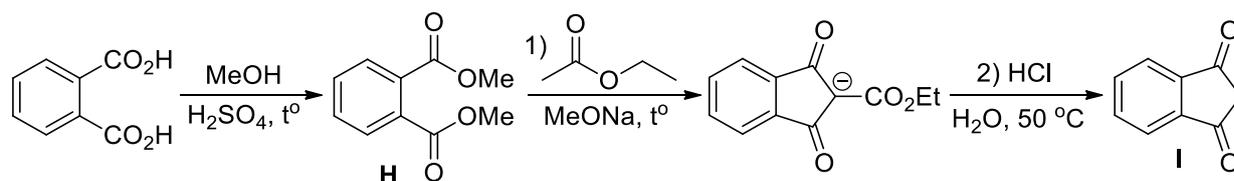
Поскольку целевое вещество должно иметь форму «треножника», логично предположить, что одна молекула **F** выступит как центрообразующая, а три молекулы **C** прореагируют со сложноэфирными группами с образованием симметричного амида **G**. Для установления структуры **X** воспользуемся данными о содержании азота и кислорода. Их мольное соотношение в **X** равно

$n(\text{N}) : n(\text{O}) = (14.81/14.01) : (12.68/16.00) = 1.057 : 0.7925 = 4 : 3$ . В структуре **G** содержится 9 атомов азота и 15 атомов кислорода. Возможные варианты для содержания этих атомов в **X**:  $12\text{N} + 9\text{O}$ ,  $16\text{N} + 12\text{O}$ ,  $20\text{N} + 15\text{O}$  (варианты с уменьшением количества атомов N или увеличением количества атомов O в структуре в результате реакции с *N,N*-диметилэтилендиамином выглядят крайне маловероятными). Логично предположить, что из-за симметрии трипода реакция протекает одинаковым образом для всех трёх «ножек» «треножника». Тогда изменения количества как атомов азота, так и атомов кислорода должны быть кратны трём. Это выполняется только для варианта  $12\text{N} + 9\text{O}$ , что соответствует потере 6 атомов кислорода и добавлению 3 атомов азота по сравнению с **G**. Это может быть объяснено протеканием нуклеофильного замещения *N,N*-диметилэтилендиамином трёх нитрогрупп в ароматических кольцах **G** (нуклеофильное замещение облегчается наличием электроноакцепторных амидных групп в положении 4 относительно нитрогрупп).



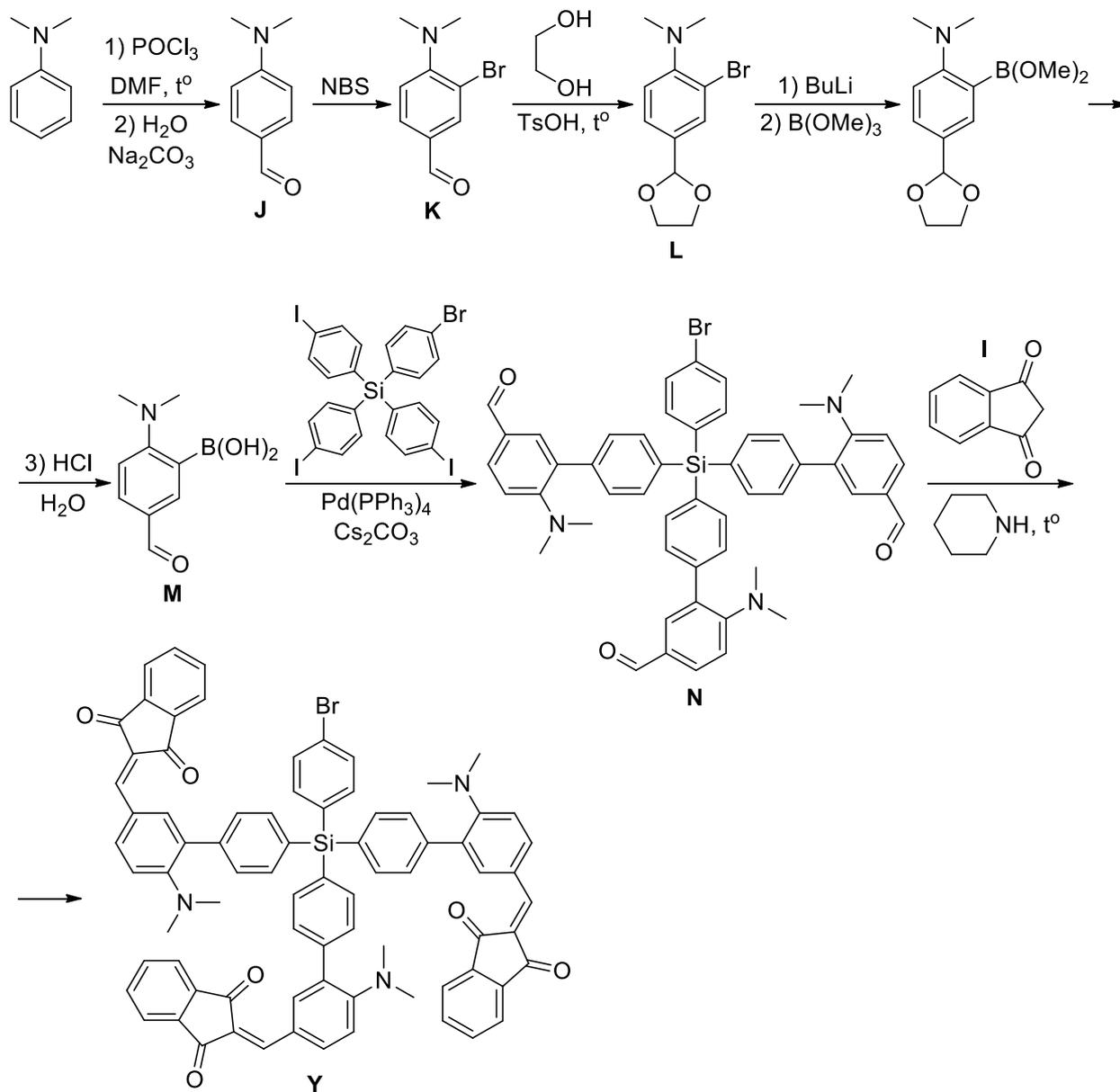
На первой стадии синтеза **Y** проводят этерификацию фталевой кислоты метанолом с образованием диметилфталата **H**. Дальнейшее взаимодействие с

этилацетатом в присутствии метилата натрия однозначно является конденсацией Кляйзена, однако из-за наличия двух сложноэфирных групп в **H** для такой реакции можно предложить несколько возможных продуктов. Для установления структуры **I** воспользуемся данными спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . Мультиплеты при 7.96 и 7.87 м.д. соответствуют протонам в ароматическом кольце. Поскольку в ходе конденсации Кляйзена ароматические атомы водорода не должны отщепляться, то эти сигналы суммарно соответствуют четырём протонам. Тогда из соотношения интенсивностей сигнал при 3.24 м.д. должен соответствовать двум протонам. Отсутствие других сигналов говорит о том, что на первой стадии происходит последовательная конденсация этилацетата с обеими сложноэфирными группами **H** с замыканием пятичленного цикла, а на второй стадии (при нагревании с водным раствором  $\text{HCl}$ ) происходит гидролиз сложноэфирной группы с последующим декарбоксилированием. В результате вещество **I** представляет собой 1,3-индандион.



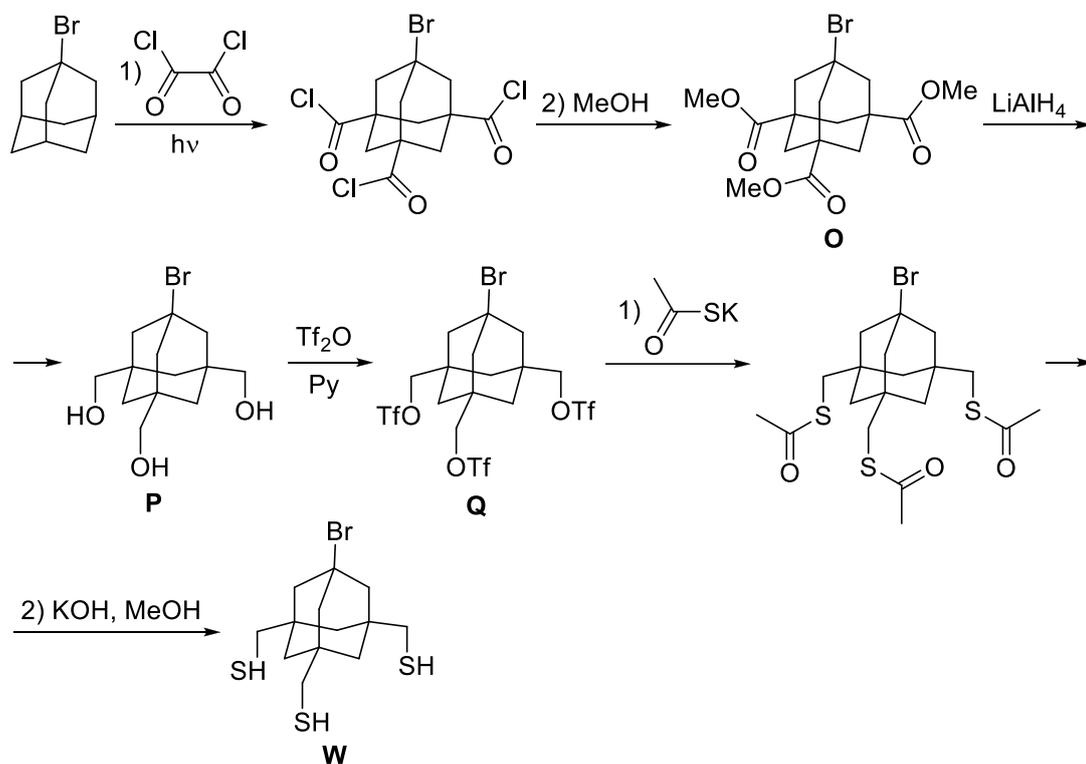
*N,N*-диметиланилин вводят в реакцию Вильсмайера-Хаака с образованием альдегида **J**, который далее бромруют в *орто*-положение к аминогруппе при действии *N*-бромсукцинимидом. Карбонильную группу вещества **K** защищают с помощью диоксолановой защиты. Полученное вещество **L** обрабатывают *n*-бутиллитием и триметилборатом, замещая атом брома на группу  $-\text{B}(\text{OMe})_2$ . Обработка соляной кислотой приводит к снятию диоксолановой защитной группы и гидролизу метоксигрупп, что видно по брутто-формуле вещества **M**. Далее вещество **M** вводят в реакцию кросс-сочетания (Сузуки) с производным тетрафенилсилана, содержащим атомы брома и иода в ароматических кольцах. Исходя из того, что целевое вещество должно иметь структуру трипода, логично предположить, что в ходе кросс-сочетания происходит замещение трёх атомов иода, а атом брома в ходе реакции не замещается (действительно, арилиодиды более активны в реакциях кросс-сочетания,

чем арилбромиды). На последней стадии альдегидные группы вещества **N** вступают в реакцию кротоновой конденсации с тремя эквивалентами 1,3-индандиона с образованием **Y**.



2. На первой стадии на 1-бромадамантан действуют оксалилхлоридом при облучении; полученное в результате вещество обрабатывают метанолом с образованием продукта **O**. Исходный 1-бромадамантан содержит 4 типа неэквивалентных атомов углерода, а **O** – 6 типов (по числу сигналов в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР). Очевидно, один тип атомов углерода добавился из оксалилхлорида, второй – из метанола. Логично предположить, что на первой стадии произошло замещение трёх третичных атомов водорода на группы  $\text{COCl}$  по радикальному механизму, после чего полученные хлорангидридные группы пре-

вратились в сложноэфирные при действии метанола. О замещении именно трёх атомов Н можно сделать вывод исходя из триподального строения конечного продукта **W**. Дополнительно можно подтвердить наши предположения данными спектроскопии  $^1\text{H}$  ЯМР. Сигнал от 9Н при 3.71 м.д. соответствует трём метильным группам; сигнал от 6Н при 2.40 м.д. – группам  $\text{CH}_2$  по соседству с группой  $\text{CBr}$ , сигнал при 2.03 м.д. от 3Н – аксиальным и экваториальным атомам Н в шестичленном цикле с тремя группами  $\text{CO}_2\text{Me}$ . При действии алюмогидридом лития на вещество **O** происходит восстановление групп  $\text{CO}_2\text{Me}$  в  $\text{CH}_2\text{OH}$ . Полученный продукт **P** ацилируют ангидридом трифторметансульфокислоты ( $\text{Tf}_2\text{O}$ ). Затем при действии тиоацетата калия трифлатные группы нуклеофильно замещаются на тиоацетатные. Последующий сольволиз метанолом в щелочной среде даёт тритиол **W** с триподальным строением.



**3.** Соединение **W** связывается с поверхностью золота с помощью трёх прочных ковалентных связей  $\text{S}-\text{Au}$ .

#### Литература:

- 1) M. S. I. Makki, D. Staneva, T. R. Sobahi, P. Bosch, R. M. Abdel-Rahman, I. Grabchev, *Tetrahedron*, **2014**, 70, 9366–9372.
- 2) R. Contreras-Cáceres, M. Doña, M. R. López-Ramírez, M. Algarra, J. Hierrezuelo, M. A. Casado-Rodríguez, M. Sánchez-Molina, A. Díaz, B. B. Campos, J. C. G.

Esteves da Silva, J. M. López-Romero, *New J. Chem.*, **2016**, 40, 2393–2400.

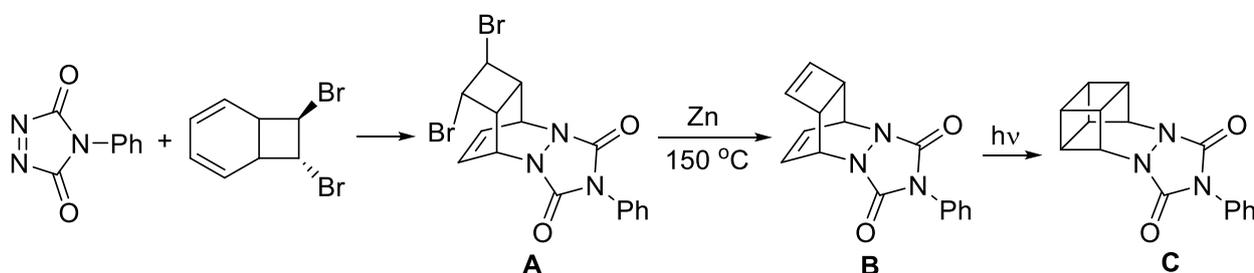
3) T. Kitagawa, Y. Idomoto, H. Matsubara, D. Hobarra, T. Kakiuchi, T. Okazaki, K. Komatsu, *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 1362–1369.

### Система оценивания:

1.	Структурные формулы А – N, X и Y – по 1.25 балла	20 баллов
2.	Структурные формулы O – Q и W – по 1 баллу	4 балла
3.	Объяснение – 1 балл	1 балл
	<b>ИТОГО:</b>	<b>25 баллов</b>

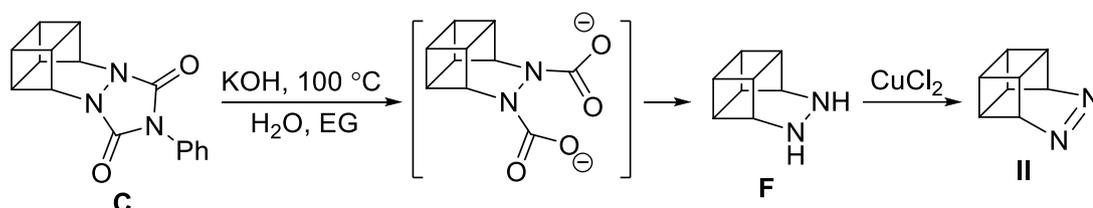
### Решение задачи 3 (автор: Ростовский Н.В.)

1. Молекула РТАД по своей структуре близка к широко используемым диенофилам, таким как малеиновый ангидрид и фенилмалеимид. С учётом того, что партнёр РТАД по реакции имеет в структуре диеновый фрагмент, можно однозначно сказать, что первая стадия представляет собой реакцию Дильса-Альдера ([4+2] циклоприсоединение). При этом РТАД взаимодействует с диеном со стерически более доступной стороны, противоположной расположению четырёхчленного цикла. На второй стадии аддукт реакции Дильса-Альдера А претерпевает дебромирование под действием цинка с образованием циклобутенового фрагмента (соединение В). При облучении алкены вступают в реакции [2+2] циклоприсоединения с образованием производных циклобутана (особенно легко, если такой процесс может идти внутримолекулярно). Таким образом, соединение С содержит в своей структуре 4 циклобутановых цикла.

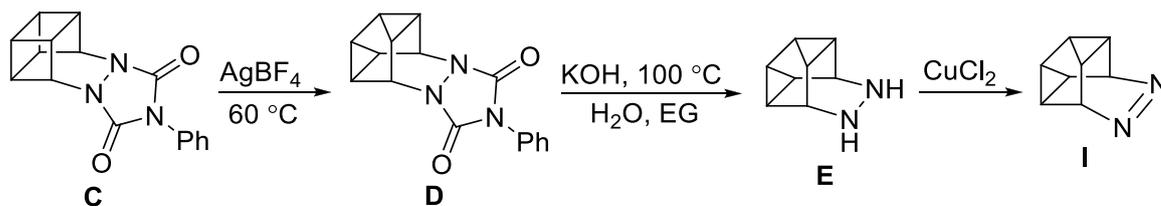


При нагревании вещества С с КОН в водно-спиртовом растворе происходит его гидролиз до гидразина F. Продуктом гидролиза является именно гидразин, так как промежуточно образующаяся соль замещённой карбаминной кислоты при нагревании декарбоксилируется. Последующее окисление F со-

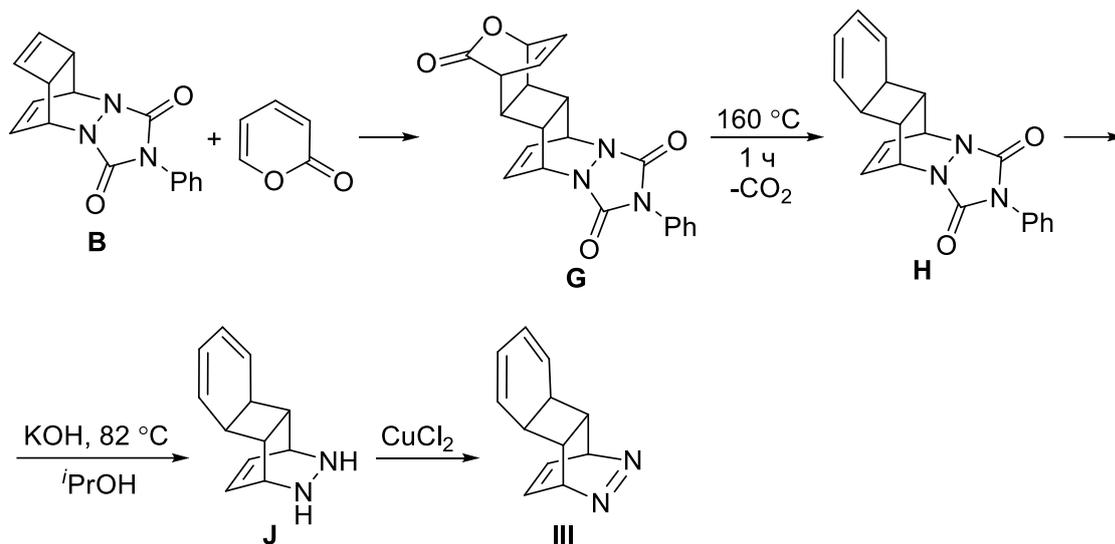
люю двухвалентной меди даёт азосоединение **II** (диаза-аналог углеводорода баскетена). Структура **II** подтверждается приведёнными в условии брутто-формулой, количеством типов неэквивалентных атомов углерода и общими соображениями – потенциальным продуктом отщепления молекулярного азота из такого соединения является каркасный углеводород кубан (который, впрочем, таким путём не образуется).



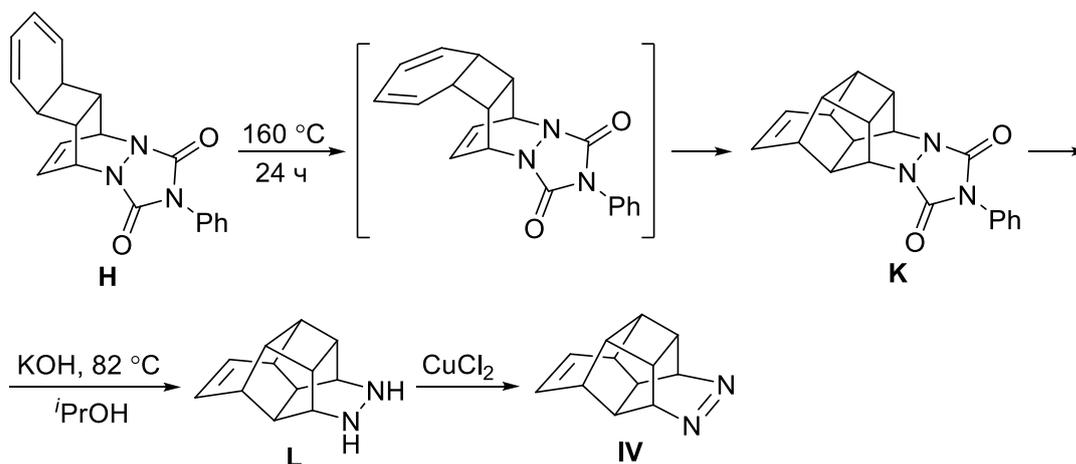
Под действием соли серебра происходит изомеризация углеродного скелета: за счёт перемещения двух связей в каркасной структуре четыре конденсированных циклобутановых цикла превращаются в два фрагмента, включающих циклопентановый цикл, конденсированный с циклопропановым (соединение **D**). Аналогичным образом кубан изомеризуется в углеводород куненан. В ходе этой перегруппировки углеродного скелета количество типов неэквивалентных атомов углерода сохраняется, и все атомы углерода находятся в составе групп  $\text{CH}$ . Дальнейшие реакции (**D** в **E** и **E** в **I**) протекают так же, как было описано выше. Соединение **I** – диаза-аналог углеводорода сноутена.



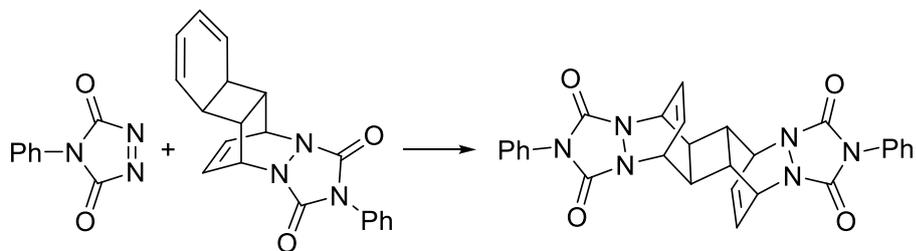
Анализ структуры 2-пирона, с которым реагирует соединение **B**, приводит к выводу о реакции Дильса-Альдера, причём в соединении **B** реагирует более напряжённая двойная связь циклобутенового цикла, в продукте **G** циклобутановый фрагмент имеет *транс*-замещение (2-пирон подходит к  $\text{C}=\text{C}$  связи с более стерически доступной стороны). Далее при нагревании происходит ретро-реакция Дильса-Альдера с выделением углекислого газа и образованием соединения **H**, которое далее превращается в **J** и **III** по схеме, аналогичной превращениям  $\text{C} \rightarrow \text{F} \rightarrow \text{II}$ .



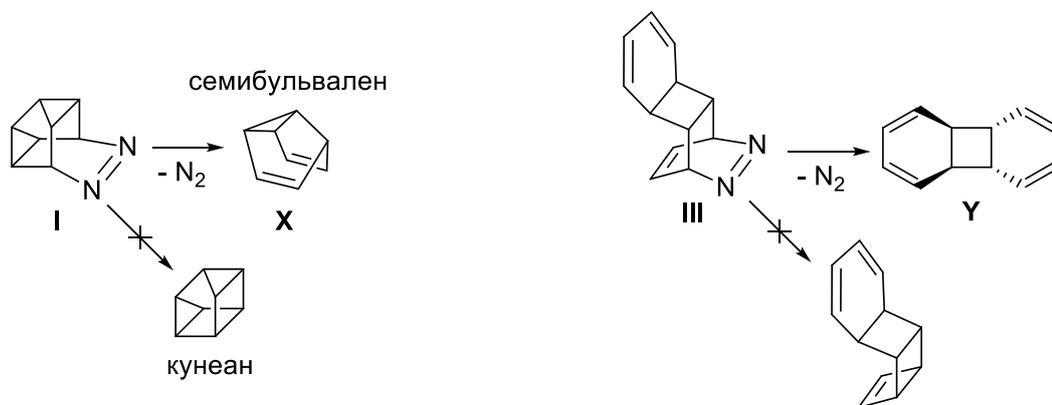
Теоретически соединение **H** могло бы при нагревании вступать во внутримолекулярную реакцию Дильса-Альдера, однако диеновый фрагмент и двойная связь находятся по разные стороны циклобутанового цикла. Тем не менее, при длительном нагревании происходит изомеризация **H** в соединение, в котором диеновый фрагмент и двойная связь находятся по одну сторону циклобутанового цикла, в результате чего становится возможным [4+2] циклоприсоединение с образованием соединения **K**, которое далее превращается в **L** и **IV**.



2. Структурная формула продукта реакции соединения **H** с PTAD (реакция Дильса-Альдера):



3. Азосоединение **I** превращается в семибульвален (**X**). При этом разрывается один циклопропановый цикл, а каркасная структура кунеана не образуется. Выделение азота из соединения **III** происходит как ретро-реакция Дильса-Альдера, в результате чего образуется углеводород **Y** с двумя конденсированными к циклобутану циклогексадиеновыми кольцами (*транс*-изомер).



### Литература:

- 1) R. Askani, *Chem. Ber.*, **1969**, 102, 3304–3309.
- 2) L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.*, **1970**, 92, 5765–5767.
- 3) R. J. Boyd, J.-C. G. Bünzli, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, 98, 2398–2406.
- 4) J. A. Berson, R. F. Davis, *J. Am. Chem. Soc.*, **1972**, 94, 3658–3659.

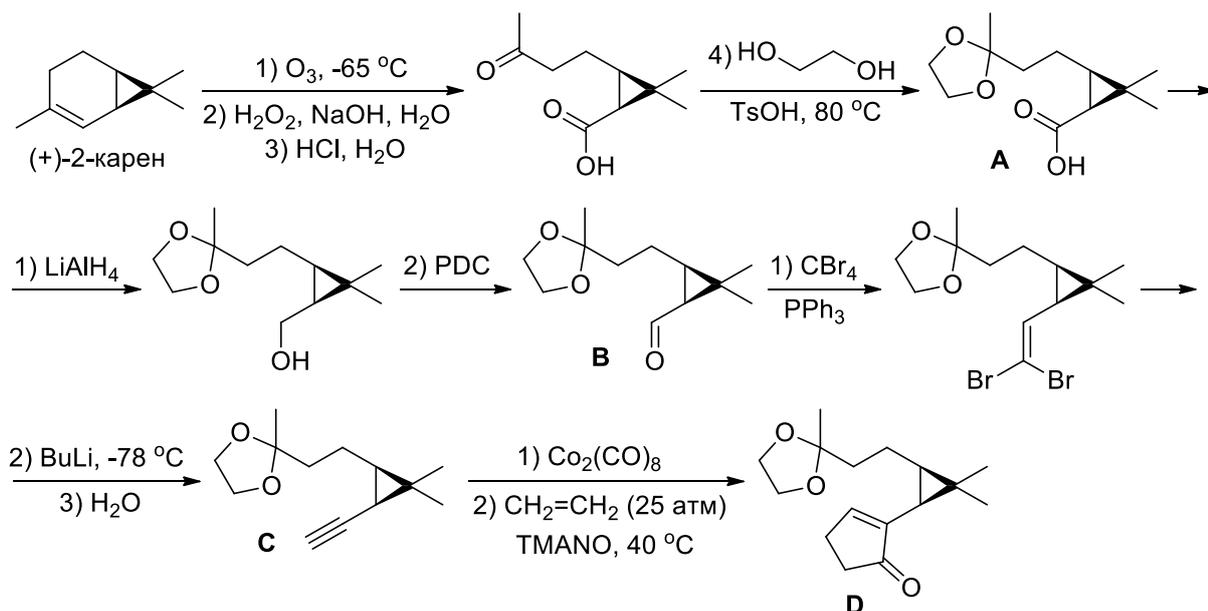
### Система оценивания:

1.	Структурные формулы <b>A – D, G, H и K</b> – по 1.5 балла Структурные формулы <b>E, F, J, L и I – IV</b> – по 1.25 балла	<b>20.5 баллов</b>
2.	Структурная формула продукта – 1.5 балла	<b>1.5 балла</b>
3.	Структурные формулы <b>X и Y</b> – по 1.5 балла	<b>3 балла</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>25 баллов</b>

### Решение задачи 4 (авторы: Романов А.С., Сальников О.Г.)

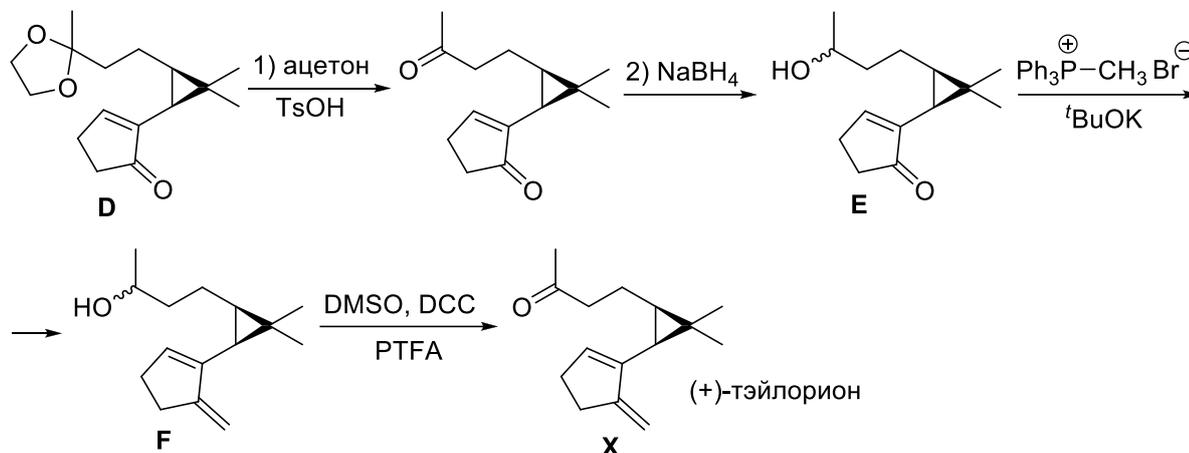
1. *N*-оксид окисляет CO до CO<sub>2</sub>, тем самым смещая равновесие скорость-определяющей стадии механизма – диссоциации CO – вправо.

2. Озонолиз (+)-2-карена с последующей окислительной обработкой пероксидом водорода приводит к разрыву связи C=C с образованием кетокислоты. Далее проводят постановку ацетальной защиты на карбонильную группу действием этиленгликоля в присутствии кислоты TsOH. Затем в полученном продукте **A** карбоксильную группу восстанавливают алюмогидридом лития до группы CH<sub>2</sub>OH, которую сразу же окисляют до карбонильной группы дихроматом пиридиния (PDC). Полученный альдегид **B** превращают в терминальный алкин **C** по двухстадийной реакции Кори-Фукса. На первой стадии альдегид взаимодействует с CBr<sub>4</sub> и PPh<sub>3</sub> с образованием дибромалкена (механизм данного превращения похож на известную реакцию Виттига). Затем при действии *n*-бутиллития образуется соль терминального алкина, которая нейтрализуется обработкой водой. О структуре продукта **C** можно догадаться и не зная этой реакции, поскольку следующая стадия явно представляет собой реакцию Посона-Канда, а для неё предшественник должен быть алкином. Положение карбонильной группы в продукте циклоприсоединения **D** определяется в соответствии с приведённой в условии задачи закономерностью: она оказывается у того атома углерода, при котором в исходном алкине был более объёмный заместитель.



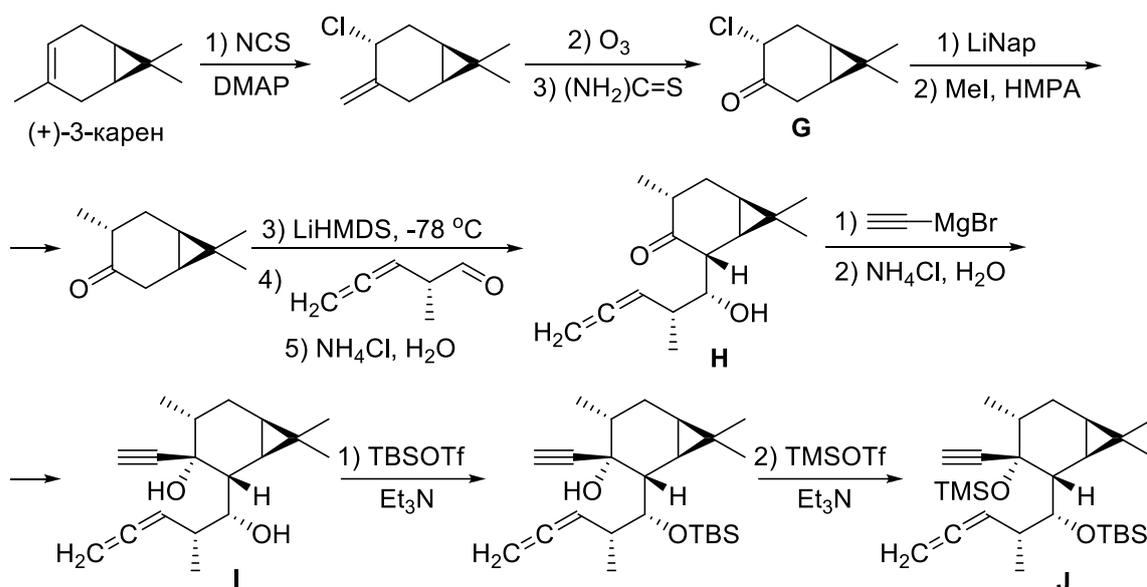
Взаимодействие **D** с ацетоном в присутствии TsOH гипотетически может представлять собой как снятие защитной ацетальной группы, так и реакцию конденсации с участием циклопентеноновой системы. Однако данные спектроскопии  $^{13}\text{C}$  ЯМР однозначно указывают на первый вариант, поскольку вещество **E** даёт 14 сигналов в спектре, притом что исходное вещество **D** должно давать 15 сигналов, а возможный продукт его конденсации с ацетоном – не менее 17 сигналов. После снятия защиты образуется дикетон, который восстанавливают борогидридом натрия. Этот реагент может восстановить как обе карбонильных группы, так и одну из них. Однако наличие в спектре  $^{13}\text{C}$  ЯМР продукта **E** сигнала при 211.1 м.д. (химический сдвиг соответствует атому углерода кетогруппы) говорит в пользу последнего варианта. Осталось установить, какая именно из групп восстанавливается. Для этого следует также воспользоваться данными спектроскопии  $^1\text{H}$  ЯМР. Из представленного набора сигналов для нас будут полезны дублет при 1.18 м.д. (3H) и сигнал при 7.26 м.д. (1H). Первый из этих сигналов соответствует протонам метильной группы, соседствующей с группой СН. Такой фрагмент будет присутствовать в продукте восстановления изолированной кетогруппы в экзоциклической углеродной цепи. В то же время при восстановлении кетогруппы в пятичленном цикле такого дублета в спектре  $^1\text{H}$  ЯМР не будет (соответствующая метильная группа будет давать синглет с ожидаемым химсдвигом около 2.0–2.2 м.д.). Вывод о региоселективности восстановления подтверждается сильным смещением сигнала от протона при связи С=С в слабое поле (7.26 м.д.), которое объясняется сопряжением с непрореагировавшей акцепторной карбонильной группой. В случае образования альтернативного продукта связь С=С была бы не сопряжённой, и сигнал от протона при ней можно было бы ожидать в области от 5.5 до 6.0 м.д. Наконец, химические соображения также говорят о том, что восстановление изолированной карбонильной группы должно идти проще, чем сопряжённой. Итого, соединение **E** является циклопентеноном с гидроксильной группой в экзоциклической цепи. Его взаимодействие с бромидом метилтрифенилфосфония в присутствии *tert*-бутилата калия представляет

собой реакцию Виттига, приводящую к диену **F**. На последней стадии гидроксильная группа окисляется диметилсульфоксидом в карбонильную группу по реакции Пфицнера-Моффатта (аналог более известной реакции Сверна), давая (+)-тэйлорион **X**.

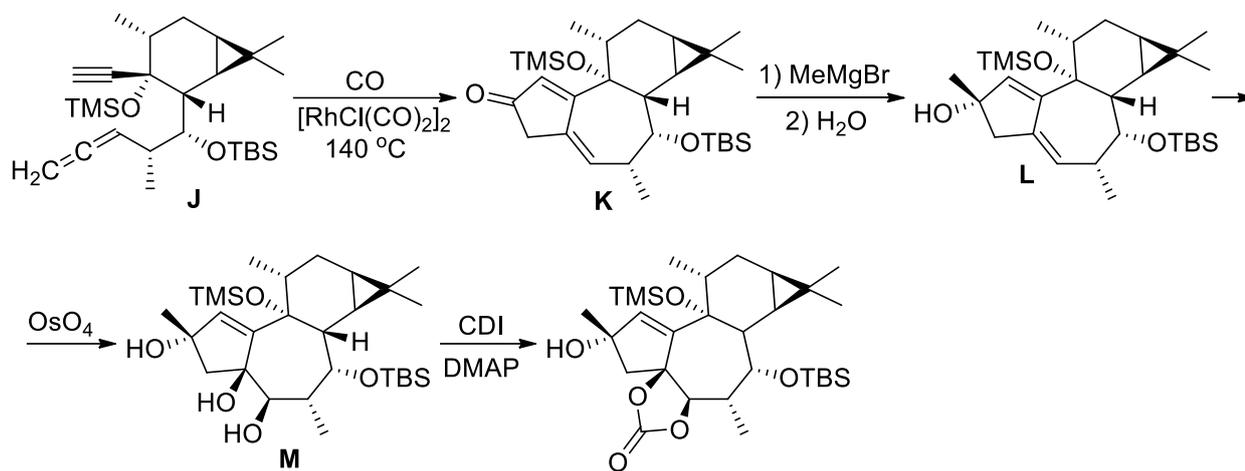


3. Брутто-формула (+)-3-карена –  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ; таким образом, в результате его превращения в **G** произошла потеря группы  $\text{CH}_3$ , но добавилось по одному атому хлора и кислорода. Вторая и третья стадии этого превращения, очевидно, представляют собой озонлиз связи  $\text{C}=\text{C}$  с восстановительной обработкой, приводящей к получению карбонильных соединений. Единственный разумный вариант, при котором в результате бы образовывалось соединение с одним, а не двумя атомами кислорода – если озонлизу подвергалось вещество с экзоциклической двойной связью. Более того, при этом как раз произойдет потеря одного атома углерода. Таким образом, при действии *N*-хлорсукцинимиды (NCS) происходит электрофильное хлорирование (+)-3-карена со стерически более доступной стороны; образующийся катион депротонируется DMAP с образованием экзоциклической двойной связи. Озонлиз полученного алкена с последующей обработкой озонида тиомочевинной даёт  $\alpha$ -хлоркетон **G**. При действии нафталиниды лития образуется литийорганическое соединение, которое сразу же метилируют метилиодидом в присутствии НМРА (таким образом, хлор замещается на  $\text{CH}_3$  с сохранением конфигурации хирального центра). Далее сильное основание LiHMDS депротонирует вторичный атом углерода в  $\alpha$ -положении к карбонильной группе (в условиях кинетического контроля при  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ). Полученный карбанион вступает в реак-

цию альдольной конденсации с (*R*)-2-метилпента-3,4-диеналем. Стадия превращения **H** в **I** представляет собой присоединение реактива Гриньяра по карбонильной группе. Далее на спиртовые группы последовательно ставятся силильные защиты, причём вводящийся в реакцию первым стерически более нагруженный TBSOTf реагирует с более доступной вторичной OH-группой, а затем TMSOTf реагирует с оставшейся третичной OH-группой.



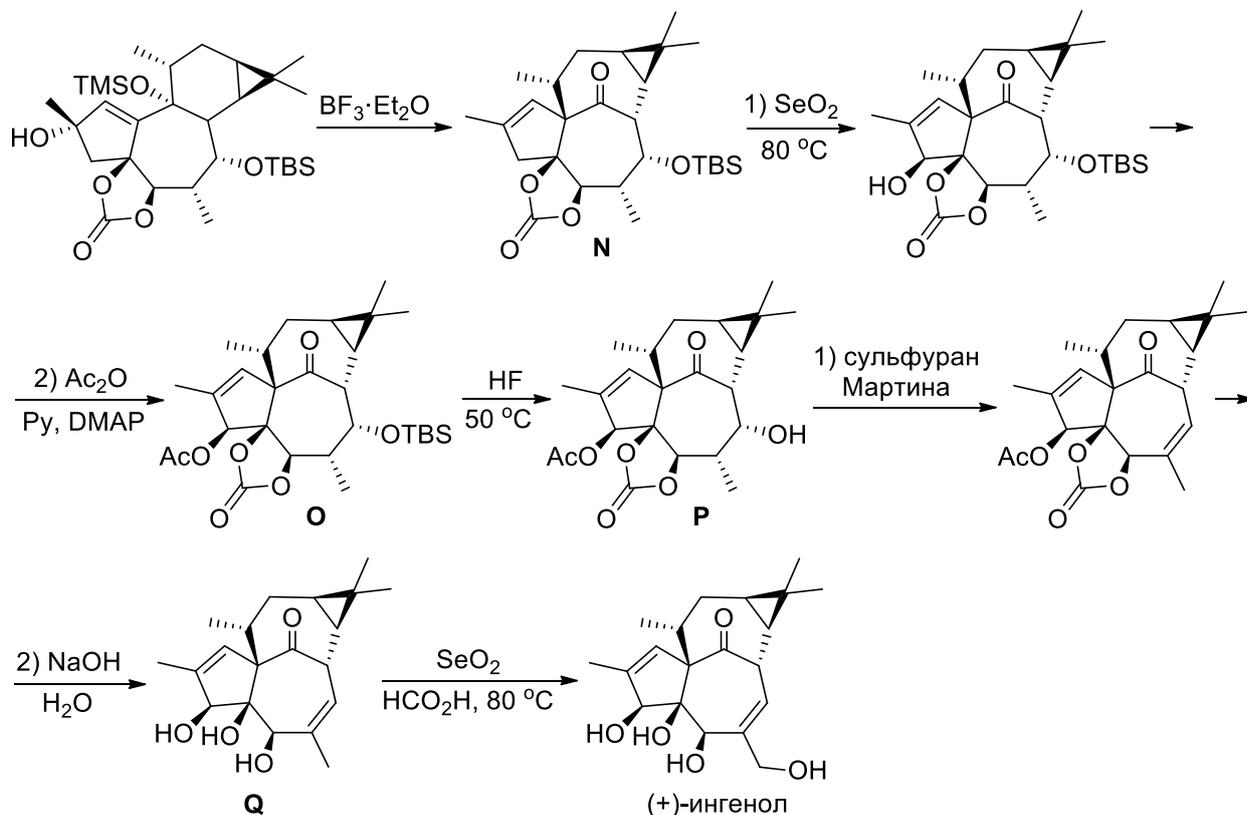
Условия превращения **J** в **K** соответствуют внутримолекулярной реакции Посона-Канда. В реакцию вступает терминальная двойная связь алленового фрагмента, о чём можно догадаться исходя из сравнения с открытой структурой одного из дальнейших продуктов синтеза. Образовавшийся  $\alpha,\beta$ -ненасыщенный кетон **K** обрабатывают метилмагнийбромидом, который присоединяется к связи C=O; последующий аккуратный гидролиз алкоголята даёт спирт **L**. Следующая стадия представляет собой *син*-гидроксилирование связи C=C с дальнейшим образованием лактона при действии CDI. О том, какая именно связь подвергается гидроксилированию, можно догадаться исходя из открытой далее структуры. Стоит отметить, что расшифровку соединений **H** – **M** также можно проводить и в обратном порядке, и такой подход к решению может оказаться даже немного проще, поскольку в этой последовательности превращений наименее однозначной является именно первая стадия.



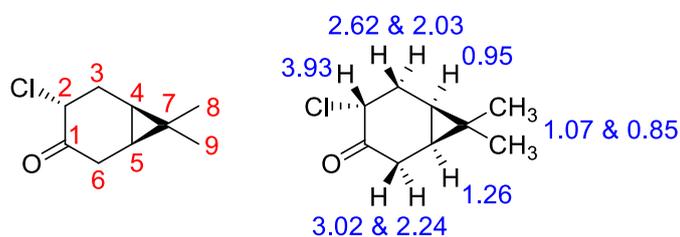
Взаимодействие открытого на схеме соединения (для удобства дальнейших рассуждений назовём его **Y**) с эфиром трифторида бора довольно нетривиально. Для начала можно заметить, что брутто-формула **Y** отличается от формулы продукта **N** на  $C_3H_{10}OSi$ , что соответствует формальному отщеплению группы TMS и группы OH. Далее можно обратить внимание, что в ходе многостадийного превращения **Y** в (+)-ингенол углеродный скелет в основном сохраняется, за исключением расширения шестичленного цикла в семичленный с образованием бициклической системы с мостиковой группой C=O. Этот мостиковый атом углерода соответствует атому углерода с группой OTMS в структуре **Y**. С учётом вышеописанных фактов, а также того, что  $BF_3$  – кислота Льюиса, логично предположить, что перегруппировка углеродного скелета произошла именно на этой стадии. Далее можно заметить, что в ходе превращения **Y** в (+)-ингенол дважды используется  $SeO_2$ . Этот реагент характерен для окисления по Райли – реакции окисления алкенов в аллильное положение (до ненасыщенных спиртов или карбонильных соединений) или карбонильных соединений в  $\alpha$ -положение (до 1,2-дикарбонильных соединений). В структуре (+)-ингенола как раз присутствуют две OH-группы в аллильных положениях относительно связей C=C. Далее заметим, что первому окислению по Райли подвергается вещество **N** – значит, в этом соединении уже содержится одна из этих связей. Очевидно, что это связь C=C в пятичленном цикле, поскольку атом углерода, который позже образует связь C=C в семичленном цикле, пока ещё связан с группой OTBS (которая, в свою очередь,

должна удаляться лишь на стадии **O** → **P** при действии HF). Объединив все эти рассуждения, можно нарисовать структуру **N**. Стоит отметить, что механизм процесса его образования весьма логичен и представляет собой реакцию типа пинакон-пинаколиновой перегруппировки (точнее говоря, винилогическую пинакон-пинаколиновую перегруппировку).

Далее вещество **N** подвергают окислению  $\text{SeO}_2$  в аллильное положение (по Райли). Региоселективность реакции определяется исходя из известной структуры (+)-ингенола. Затем гидроксильную группу ацилируют уксусным ангидридом с образованием продукта **O**. Далее при помощи плавиковой кислоты снимают *трет*-бутилдиметилсилильную защиту с группы OH. Полученный продукт **P** вводят в реакцию с сульфуром Мартина. Можно заметить, что для превращения **P** в (+)-ингенол нужно дегидратировать спирт до алкена, окислить его в аллильное положение по Райли, а также гидролизовать все сложноэфирные группы. Окисление происходит на последней стадии, гидролиз – на предпоследней (при обработке водным раствором щёлочи). Значит, сульфур Мартина выполняет функцию дегидратирующего реагента.

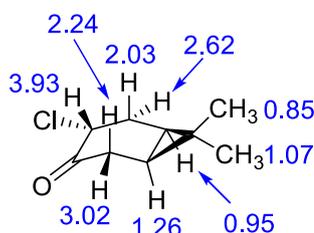


4. Для начала проведём наиболее полное соотнесение сигналов на основе данных стандартной одномерной спектроскопии ЯМР  $^1\text{H}$ . Пронумеруем атомы углерода соединения **G** (см. рисунок ниже). Сигналы с интенсивностью 3H при 1.07 и 0.85 м.д. очевидно соответствуют метильным группам при C-8 и C-9. Для соотнесения остальных сигналов нужно внимательно посмотреть на величины констант спин-спинового взаимодействия и, в меньшей степени, на химические сдвиги. Сигнал с наибольшим химсдвигом (при 3.93 м.д.) должен соответствовать протону группы  $\text{CHCl}$  при C-2. Этот сигнал представляет собой триплет с  $J = 3.0$  Гц из-за расщепления на протонах при C-3 с одинаковыми константами  $J$ . Значит, два диастереотопных протона при C-3 должны иметь в своём наборе констант  $J = 3.0$  Гц или очень близкую к ней величину. Этому условию удовлетворяют сигналы при 2.62 и 2.03 м.д. ( $J = 2.9$  и 3.1 Гц, соответственно). Теперь рассмотрим набор остальных констант спин-спинового взаимодействия у этих двух сигналов. Константа  $J = 16.4\text{--}16.5$  Гц есть у обоих сигналов – значит, это константа взаимодействия между этими двумя диастереотопными протонами. Кроме этого, у одного из сигналов есть  $J = 9.2$  Гц, у другого –  $J = 5.0$  Гц. Обе эти константы присутствуют у сигнала при 0.95 м.д.; следовательно, этот сигнал относится к протону при C-4. Сигнал при 0.95 м.д. представляет собой триплет дублетов с  $J = 9.2, 5.0$  Гц – значит, константа его взаимодействия с протоном при C-5 тоже равна 9.2 Гц. Это позволяет соотнести с этим протоном сигнал при 1.26 м.д. Тогда сигналы при 3.02 и 2.24 м.д. соответствуют протонам при C-6.



Осталось соотнести протоны в парах сигналов при C-3 и C-6 и в составе метильных групп с учётом стереохимии, воспользовавшись данными спектра NOESY. Кросс-пик между сигналами при 3.93 и 2.03 м.д. указывает на то, что два соответствующих протона близко расположены в пространстве. Значит,

сигнал при 2.03 м.д. соответствует протону в *цис*-положении относительно протона при С-2. Тогда сигнал при 2.62 м.д. относится к протону в *цис*-положении к атому хлора, что также подтверждается наличием кросс-пика с сигналом при 0.95 м.д. Аналогичным образом, кросс-пик между сигналами при 3.02 и 1.26 м.д. говорит о том, что эти протоны находятся в *цис*-положении относительно друга. Сигнал при 1.07 м.д. даёт кросс-пики с сигналами при 1.26 и 0.95 м.д. Значит, он соответствует протонам метильной группы, расположенной *цис* относительно этих двух протонов. Кросс-пики между сигналами при 2.24 и 0.85 м.д. и при 2.03 и 0.85 м.д. объясняются пространственным строением бициклической системы, из-за которой соответствующие протоны оказываются близко друг от друга.



### Литература:

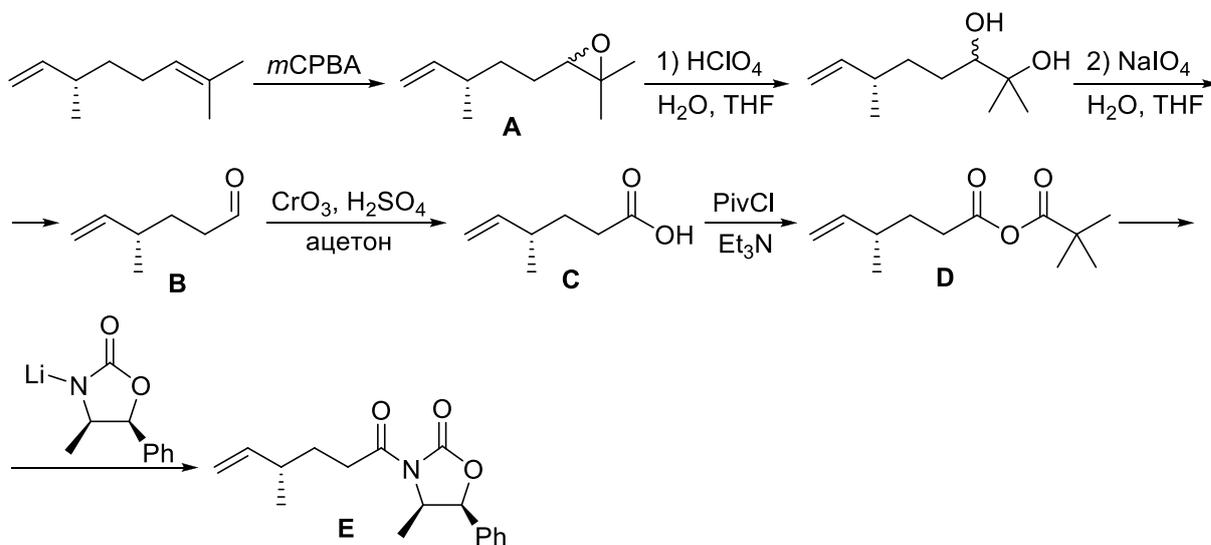
- 1) J. G. Donkervoort, A. R. Gordon, C. Johnstone, W. J. Kerr, U. Lange, *Tetrahedron*, **1996**, 52, 7391–7420.
- 2) A. Speicher, T. Eicher, *Synthesis*, **1995**, 998–1002.
- 3) L. Jørgensen, S. J. McKerrall, C. A. Kuttruff, F. Ungeheuer, J. Felding, P. S. Baran, *Science*, **2013**, 341, 878–882.

### Система оценивания:

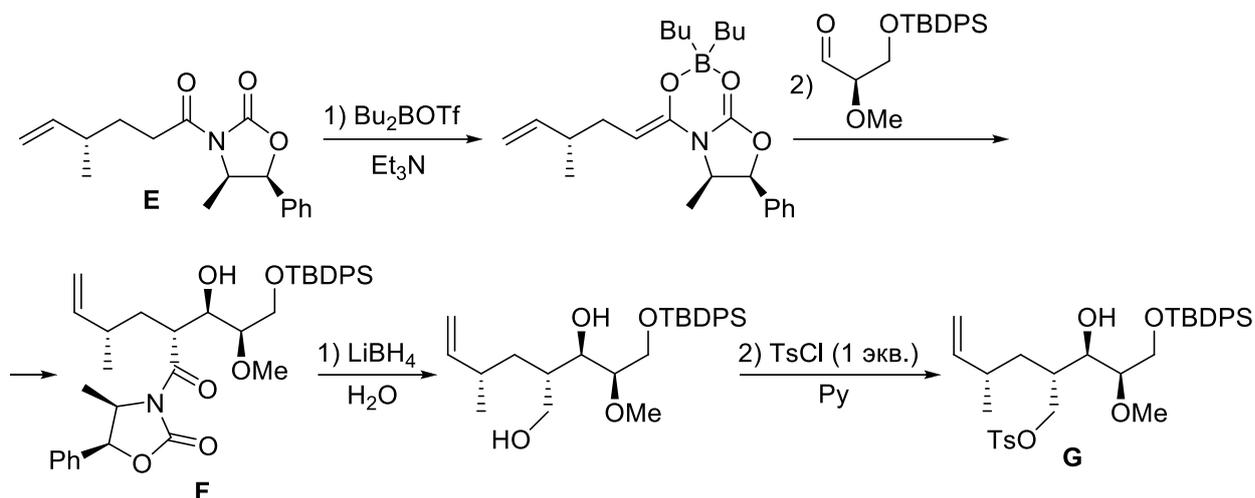
1.	Объяснение роли <i>N</i> -оксидов – 0.5 балла	<b>0.5 балла</b>
2.	Структурные формулы <b>A – F</b> и <b>X</b> – по 1.25 балла	<b>8.75 балла</b>
3.	Структурные формулы <b>G – Q</b> – по 1.25 балла	<b>13.75 балла</b>
4.	Соотнесение сигналов – 2 балла за полностью правильное соотнесение, при наличии ошибок – по 0.25 балла за каждый правильно соотнесённый сигнал	<b>2 балла</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>25 баллов</b>

## Решение задачи 5 (автор: Качмаржик А.Д.)

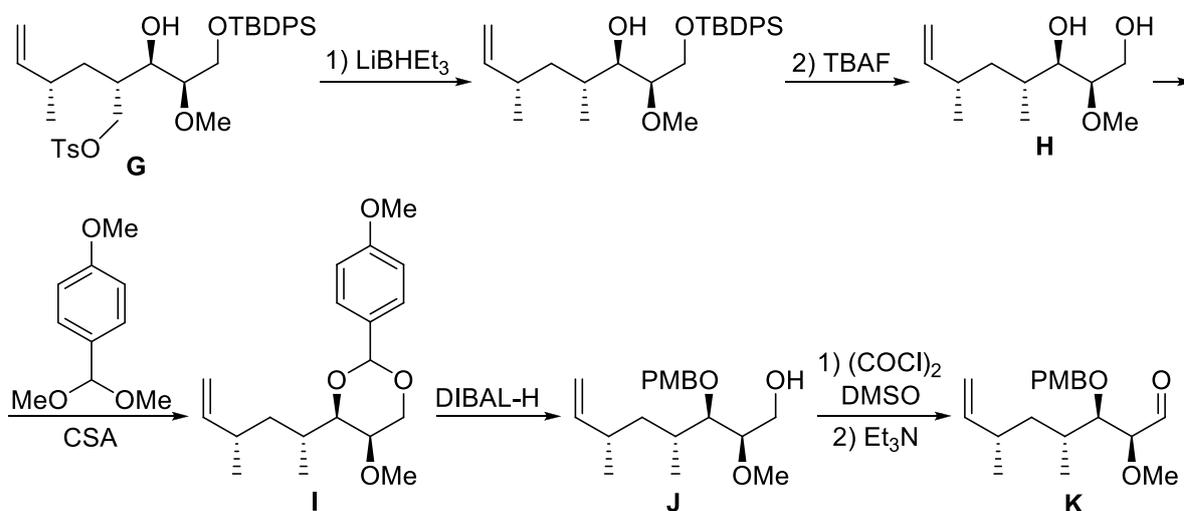
1. На первой стадии синтеза протекает реакция Прилежаева с образованием эпоксида **A**, причём в качестве нуклеофила выступает более замещённая связь C=C вследствие положительного индуктивного эффекта дополнительных метильных групп. На это также указывает приведённая в условии структура продукта взаимодействия **K** и **O**, которая содержит терминальную связь C=C со стереоцентром в аллильном положении. Далее эпоксид раскрывается в вицинальный диол при действии хлорной кислоты в смеси H<sub>2</sub>O/THF. На это также указывают характерные условия следующей стадии – реакции Малапрада, в которой протекает окисление вицинального диола периодатом натрия с разрывом связи C–C. В результате образуется альдегид **B**, который затем окисляется по Джонсу в кислоту **C**. Далее при взаимодействии с хлорангидридом пивалевой кислоты в присутствии основания образуется смешанный ангидрид **D**. Затем пивалатная группа замещается (4*R*,5*S*)-4-метил-2-оксо-5-фенилоксазолидин-3-идом лития с образованием продукта **E**.



Далее соединение **E** вступает в конденсацию Эванса с (*R*)-3-(*трет*-бутилдифенилсилокси)-2-метоксипропаналем. Оксазолидиноновый фрагмент образующегося соединения **F** удаляется в результате восстановления имидной группы до группы CH<sub>2</sub>OH борогидридом лития. Далее происходит тозилрование менее пространственно затруднённой первичной гидроксильной группы с образованием продукта **G**.

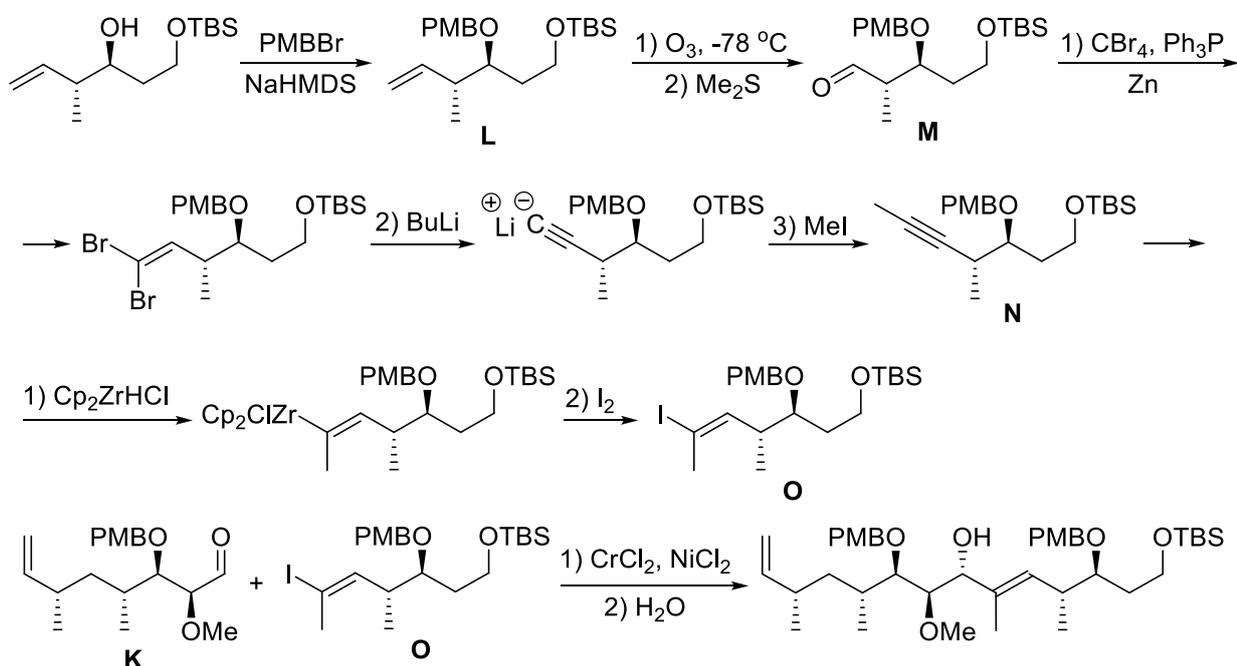


При действии на **G** триэтилборогидрида лития происходит нуклеофильное замещение тозилата гидрид-ионом, после чего силильную защиту снимают фторидом тетрабутиламмония. Полученный продукт **H** представляет собой 1,3-диол. При его взаимодействии с *para*-(диметоксиметил)анизолом в присутствии камфорсульфоновой кислоты (CSA) происходит образование шестичленного циклического ацетала **I**. Дальнейшее восстановление диизобутилалюминийгидридом менее очевидно; однако структура продукта **J** однозначно устанавливается исходя из приведённой в условии структуры продукта взаимодействия **K** и **O**. При восстановлении DIBAL-H происходит формальное расщепление циклического ацетала с образованием свободной первичной гидроксильной группы, а второй атом кислорода оказывается связанным с *para*-метоксибензильной группой. На следующей стадии спирт **J** окисляется по Сверну в альдегид **K**.

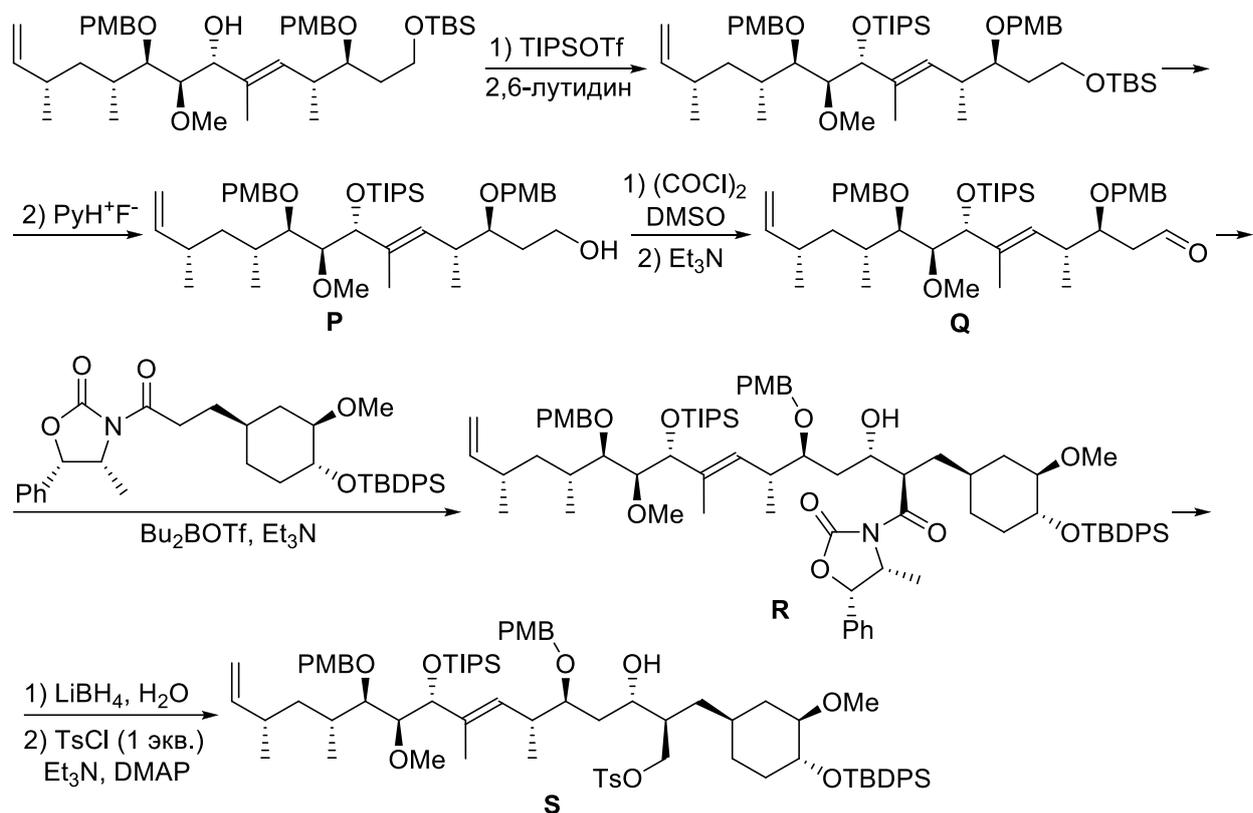


При действии на (3*S*,4*R*)-1-(*tert*-бутилдиметилсилокси)-4-метилгекс-5-

ен-3-ол *para*-метоксибензилбромид в присутствии основания NaHMDS происходит алкилирование гидроксильной группы (постановка PMB-защиты). Затем связь C=C соединения **L** подвергают озонолузу с восстановительной обработкой диметилсульфидом, получая альдегид **M**. Дальнейшая последовательность превращений представляет собой реакцию Кори-Фукса с последующим алкилированием ацетиленида метилиодидом. К полученному алкину **N** присоединяют реагент Шварца  $\text{Cp}_2\text{ZrHCl}$ . Дальнейшая обработка иодом приводит к получению винилиодида **O** с (*E*)-конфигурацией двойной связи. Наконец, **O** вводится в реакцию Нозаки-Хиямы-Киши с альдегидом **K** с образованием продукта с известной структурой.



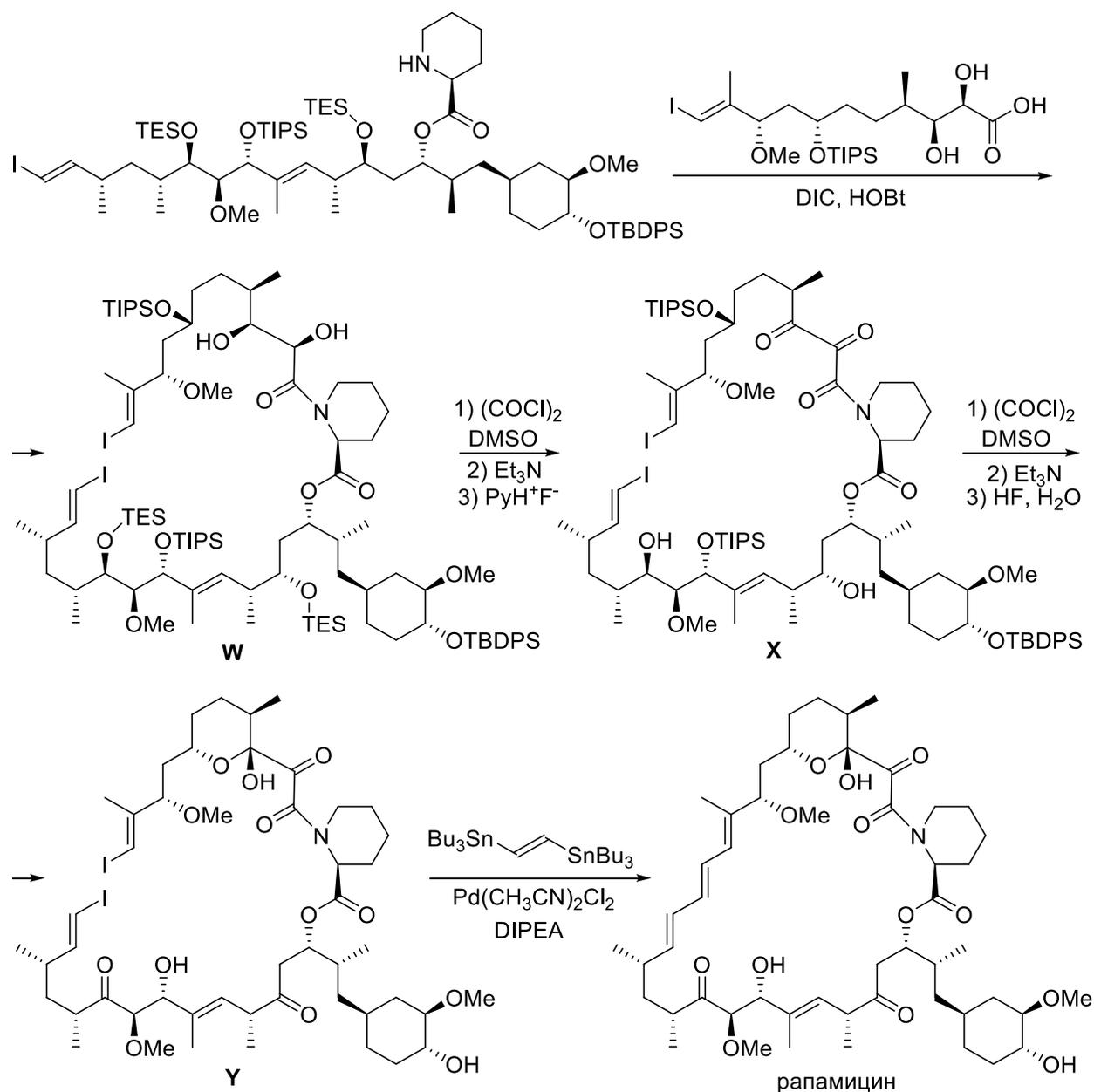
При действии TIPSOTf в присутствии 2,6-лутидина на свободную гидроксильную группу продукта реакции Нозаки-Хиямы-Киши устанавливается триизопропилсилильная защита. Далее при действии фторида пиридиния происходит удаление *tert*-бутилдифенилсилильной защиты с первичной гидроксильной группы. Несложно понять, что группа OTIPS при этом не расщепляется, поскольку в противном случае неясно, для чего нужно было её устанавливать на предыдущей стадии. Затем «освободившаяся» гидроксильная группа продукта **P** окисляется по Сверну в карбонильную группу. Полученный альдегид **Q** вступает в альдольную конденсацию Эванса. Восстановление имидной группы  $\text{LiBH}_4$  и селективное тозилрование первичной гидроксильной группы дают продукт **S** аналогично предшествующей части схемы.



Обработка **S** LiBHEt<sub>3</sub> приводит к замещению тозилата на атом водорода. На следующей стадии происходит этерификация свободной гидроксильной группы (*R*)-*N*-(*mpem*-бутоксикарбонил)пипеколиновой кислотой в присутствии диизопропилкарбодиимида. Полученное вещество **T** окисляют *N*-оксидом *N*-метилморфолина в присутствии тетраоксида осмия. Эти условия соответствуют Апджон-гидроксилированию связи C=C; при этом сравнение со структурой открытого в условии соединения указывает на то, что в реакцию вступает терминальная двойная связь. Полученный вицинальный диол окисляется тетраацетатом свинца по Криге (аналог реакции Малапрада). Далее альдегид **U** вступает в реакцию олефинирования иодоформом в присутствии хлорида хрома(II) по Такаи, давая винилиодид **V**. Об этом можно догадаться и не зная этой реакции, так как соответствующая функциональная группа присутствует в открытом в условии соединении. Далее при действии DDQ на вещество **V** снимаются две *para*-метоксибензильные защитные группы. После этого свободные гидроксильные группы защищаются триэтилсилитрифлатом в присутствии 2,6-лутидина. Также на одной из стадий (либо при обработке TESOTf, либо при выдерживании над силикагелем) происходит удаление Вос-защиты с аминогруппы.



фторида пиридиния снимаются триэтилсилильные защитные группы, при этом группы OTIPS и OTBDPS не разрушаются. Этого можно было бы ожидать исходя из того, что группы OTES стерически более доступны. Однако есть и более явный аргумент в пользу такого варианта: несложно заметить, что в структуре рапамицина карбонильные группы находятся как раз в тех местах, где были группы OTES в соединении **W** (а следующая стадия после снятия защиты – вновь окисление по Сверну). После окисления все оставшиеся силильные защитные группы снимают при действии водного раствора HF. Завершает синтез и замыкает 29-членный макроцикл двойная реакция кросс-сочетания по Стилле с (*E*)-1,2-бис(трибутилстаннил)этиленом в присутствии палладиевого катализатора и основания.



**Литература:**

- 1) К. С. Nicolaou, P. Bertinato, A. D. Piscopio, T. K. Chakraborty, N. Minowa, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1993**, 619–622.
- 2) К. С. Nicolaou, T. K. Chakraborty, A. D. Piscopio, N. Minowa, P. Bertinato, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 4419–4420.

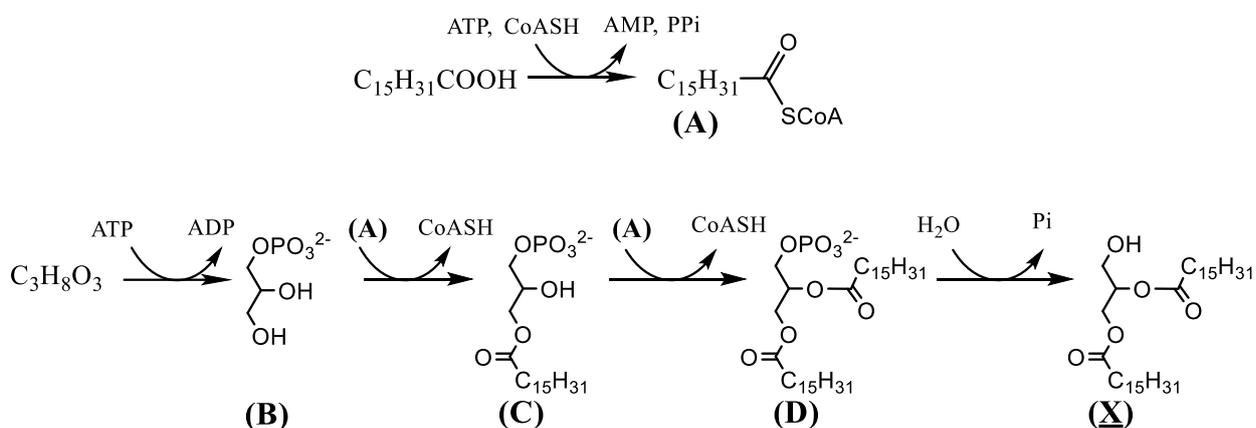
**Система оценивания:**

<b>1.</b>	Структурные формулы веществ А – Y – по 1 баллу	<b>25 баллов</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>25 баллов</b>

## Решение задачи 1 (автор: Ожималов И.Д.)

*(курсивом выделена информация, не касающаяся решения задачи, но важная для понимания биологической части вопроса)*

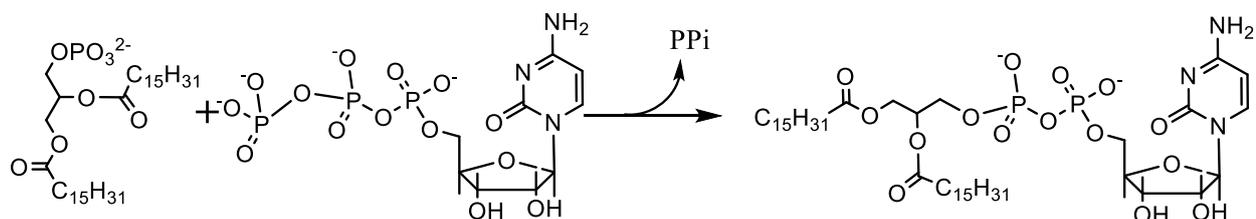
1. Синтез вторичного мессенджера **X** начинается с широко известных метаболических реакций. В начале происходит активация жирной кислоты путем образования вещества **A** - ацил-кофермента А с тиоэфирной связью. Активация глицерина происходит путем его фосфорилирования по терминальной гидроксильной группе, о чем можно догадаться из указания на ацилирование по второму положению в **C**. Такое прямое фосфорилирование может протекать только в тканях печени – другой путь синтеза фосфоглицерина, свойственный для остальных тканей, заключается в восстановлении *NADH* продукта гликолиза – дигидроксиацетон-фосфата. Образовавшийся фосфоглицерин (**B**) дважды ацилируется с образованием лизофосфатидной кислоты (**C**) и фосфатидной кислоты (**D**). Далее под действием фосфатаз происходит удаление остатка фосфорной кислоты и образование вторичного мессенджера **X** – 1,2-диацилглицерина.



Как было замечено в условии, образование диацилглицерина из фосфатидной кислоты не является ответом на гормональный сигнал, потому что такая реакция является частью анаболического пути триацилглицеринов – образующийся диацилглицерин сразу же ацилируется до триацилглицерина и разносится в липопротеидных частицах по организму. Роль истинного вторичного мессенджера диацилглицерин выполняет лишь при расщеплении фосфатидилинозитолов (**L2**) фосфолипазой C. Гормон активирует рецепто-

ры, сопряженные с Gq-белком, который в свою очередь активирует фосфолипазу C, продуцирующую вторичные мессенджеры 1,4,5-инозитол-трифосфат Y и диацилглицерин X.

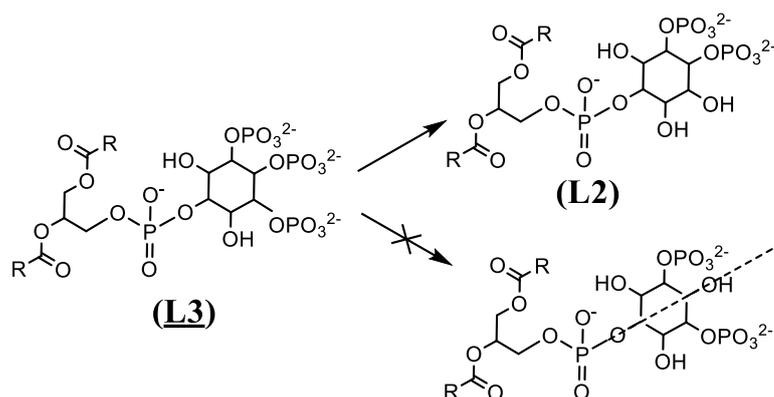
2. Реакция активации лизофосфатидной кислоты путем образования цитидин-дифосфат-диацилглицерина (**X**-CDP) аналогична таковой для глюкозы во время синтеза гликогена – образуется эфирная связь между вторым остатком фосфорной кислоты СТР и свободной от ацильных заместителей гидроксильной группой глицерина. Далее **X**-CDP выступает основой для построения всех глицерофосфолипидов, в том числе и фосфатидилинозитолов (**L2**).



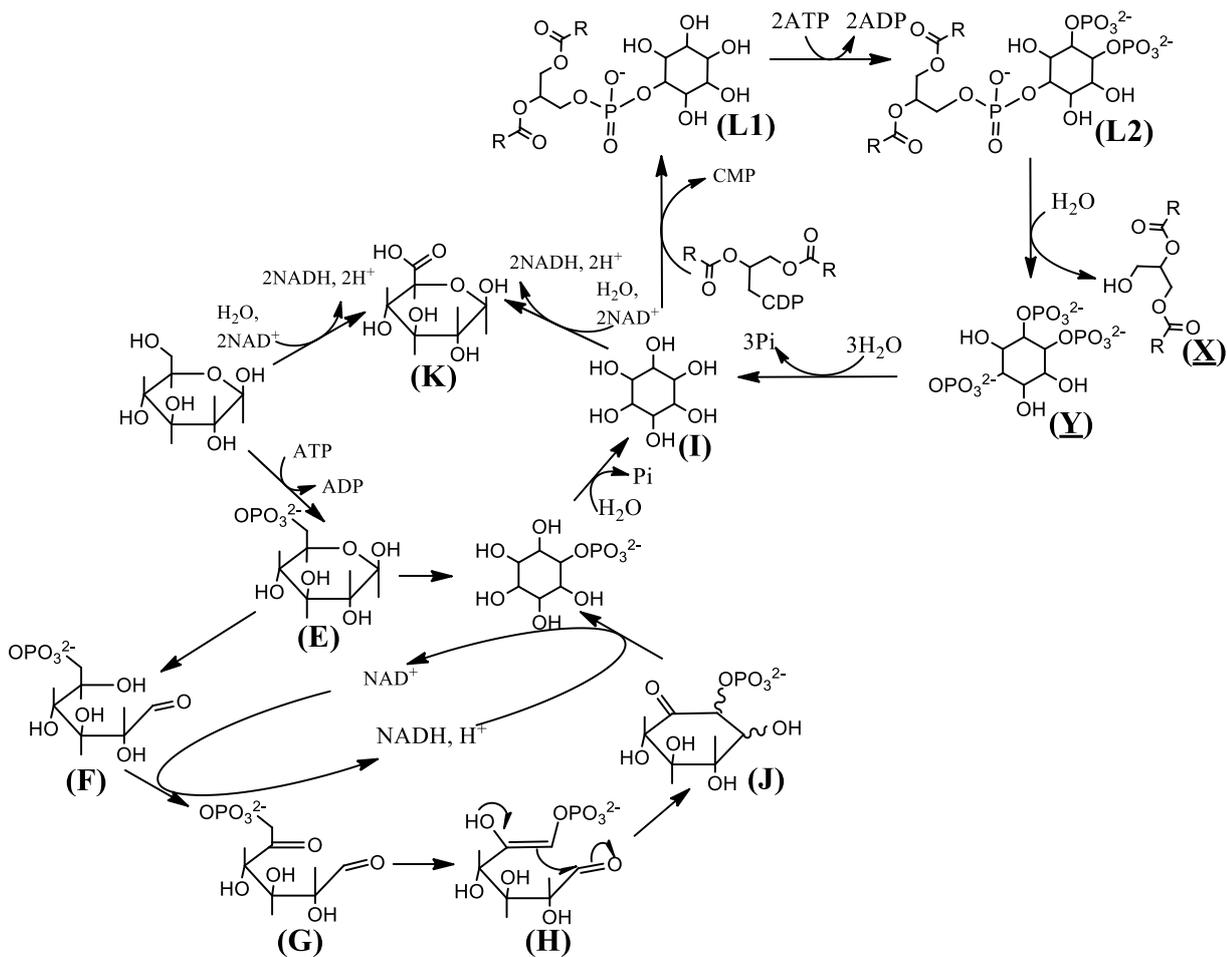
3. Синтез инозитола из глюкозы протекает в несколько стадий. Первая – хорошо известная реакция фосфорилирования глюкозы гексокиназой до глюкозо-6-фосфата (**E**) – положение фосфорилирования можно определить из указания на наибольшую стерическую доступность гидроксильной группы. Во второй реакции глюкозо-6-фосфат изомеризуется в инозитол-фосфат. Механизм изомеризации не так прост – он включает в себя окислительно-восстановительные преобразования субстрата в активном центре фермента. Сначала глюкозо-6-фосфат изомеризуется в свою линейную (ациклическую) форму (**F**), в которой далее происходит окисление одной из гидроксильных групп (структура конечного продукта не дает оснований предполагать окисление альдегидной группы с образованием глюконата). Исходя из указания на то, что **H** является производным 5,6-ендиола, получаем единственно возможный вариант: **G** – 5-кетоглюкозо-6-фосфат, **H** – 5,6-дегидроглюкозо-6-фосфат. Далее замыкается циклогексановое кольцо (**J**) и восстанавливается кетогруппа. С другой стороны, структуру **J** можно предположить ретроспективно.

Образование инозитола (**I**) из инозитол-фосфата – тривиальная реакция гидролиза остатка фосфорной кислоты. Путь катаболизма инозитола достаточно сложен, поэтому вещество **K** можно было определить только исходя из окисления глюкозы двумя эквивалентами  $\text{NAD}^+$  до глюкуроновой кислоты.

Формирование фосфатидилинозита **L2** происходит в три стадии – на первой инозитол присоединяется к диацилглицерин-CDP (**X**-CDP) и образует фосфатидилинозитол **L1** (связь диацилглицерина и инозитола через остаток фосфорной кислоты можно установить при подсчете фосфатов – в **X**-CDP их было 2, в побочном продукте CMP только 1). Далее установим структуру вторичного мессенджера **L3**. Из условия известно, что в **L3** инозитол связан с фосфатами в 1,3,4,5 положениях. Это позволяет установить структуру **L3** – фосфатидилинозитол-3,4,5-трисфосфат. Поскольку **L3** получается при фосфорилировании **L2**, то для определения **L2** необходимо убрать один из фосфатов **L3**. Фосфат в 1 положении связан с глицерином – его убрать невозможно. Удаление фосфата в 4 положении приведет к образованию молекулы с симметричным расположением фосфатов, что противоречит условию. Остается единственный вариант - фосфатидилинозитол-4,5-бисфосфат **L2**.

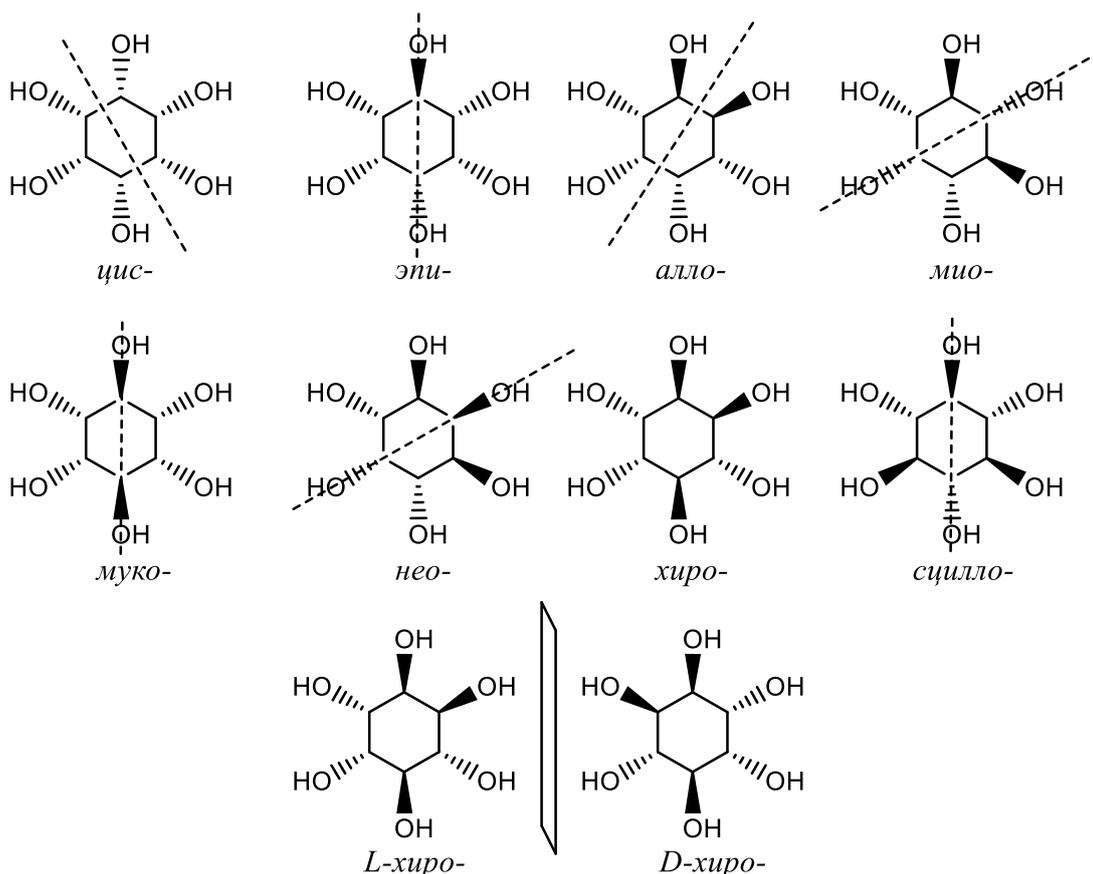


При расщеплении фосфатидилинозитол-4,5-бисфосфата фосфолипазой С образуются уже известный диацилглицерин X и 1,4,5-инозитолтрисфосфат Y. Для регуляции сигнальной передачи для вторичных мессенджеров обязательно должна существовать система синтеза и распада. За распад **Y** отвечает система фосфатаз, полностью гидролизующих остатки фосфорной кислоты.



(!) Система вторичных мессенджеров ( $\underline{X+Y}$ ) и  $\underline{L3}$  работают в ответ на разные гормональные сигналы

4. Инозитолы – группа молекул, различающихся ориентацией гидроксильных групп относительно плоскости циклогексанового кольца. Диастереомеров может быть 8 штук. Для определения оптически активных изомеров необходимо найти такие инозитолы, в которых нет ни одной плоскости симметрии (обратите внимание, что наличие осей симметрии не исключает возможность молекулы быть оптически активной). Из 8 изомеров положения лишь один не имеет плоскостей симметрии, а значит он единственный обладает оптической активностью и имеет зеркальный энантиомер. Итого может существовать 9 изомеров инозитола.



5. Из условия понятно, что  $\underline{Z}$  является заряженной частицей, так как способен формировать электрический потенциал. Рассчитаем заряд  $\underline{Z}$ , исходя из равновесного потенциала:

$$V_m = -\frac{RT}{zF} \cdot \ln\left(\frac{C_{in}}{C_{out}}\right) \Rightarrow -0,092 = -\frac{8,314 \cdot 307}{z \cdot 96485} \cdot \ln(10^{-3})$$

$$z = +2$$

Из всех неорганических катионов наиболее подходящими вариантами являются  $Zn^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ . Из указания на фосфатную форму депонирования и на участие в процессах минерализации костей предполагаем, что  $\underline{Z}$  -  $Ca^{2+}$ . Для расчета  $\mathbf{P}$  проверим обычный фосфат кальция  $Ca_3(PO_4)_2$ . Такой вариант не подходит, поэтому вычислим молярную массу на 1 ион  $Ca^{2+}$  и определим целое количество фосфатов.

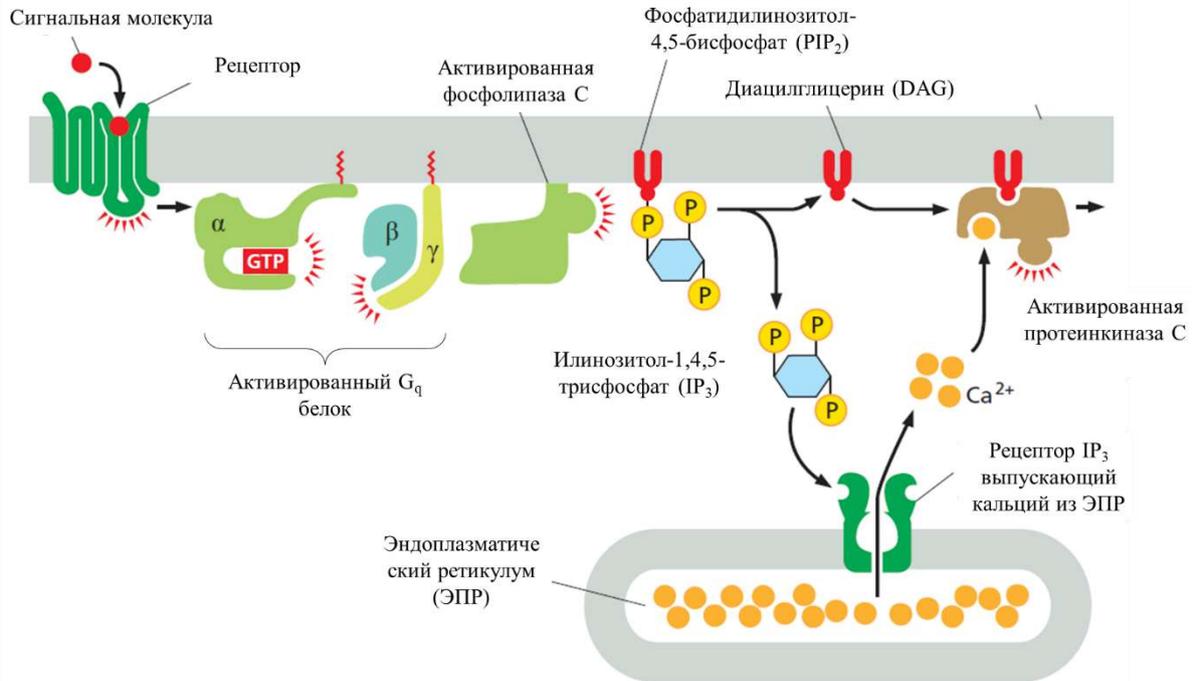
Количество ионов $Ca^{2+}$	1	2	3	4	5
Мол. масса аниона	60,4	120,8	181,2	241,6	302
Количество фосфатов	-	1	1	2	3
Остаток	60,4	25,8	86,2	51,6	17

Наиболее логичным будет остановиться на  $Ca_5(OH)(PO_4)_3$ , что соответствует формуле гидроксиапатита  $Ca_{10}(OH)_2(PO_4)_6 - \mathbf{P}$ .

Для суммирования информации про сигнальные каскады ниже приведена таблица рассмотренных вторичных мессенджеров и схема фосфоинозитидного сигналинга.

<b>Вторичный мессенджер</b>	<b>Система синтеза</b>	<b>Система распада</b>	<b>Мишень</b>	<b>Гормон/рецептор</b>
Диацилглицерол DAG	Фосфолипаза C (PLC)	DAG липаза DAG киназа DAG ацилтрансфераза	Протеинкиназа C (PKC)	- Окситоцин - M <sub>1</sub> и M <sub>3</sub> холинорецепторы - α <sub>1</sub> -адренорецепторы и многие другие
Инозитол-1,4,5-трифосфат IP <sub>3</sub>		Инозитол-фосфатазы	IP <sub>3</sub> R рецепторы на мембране ЭПР	
Ca <sup>2+</sup>	IP <sub>3</sub> R рецепторы на мембране ЭПР	Ca <sup>2+</sup> -АТФазы класса SERCA на мембране ЭПР	Ca <sup>2+</sup> связывающие домены белков: протеинкиназы C, кальмодулина, кальциневрина, тропонина C	
Фосфатидилинозитол-3,4,5-трифосфат PIP <sub>3</sub>	Фосфоинозитид-3-киназа (PI3K)	Фосфатаза PTEN	Протеинкиназа B (Akt)	- Инсулин и его рецептор
<b>Вторичный мессенджер</b>	<b>Система синтеза</b>	<b>Система распада</b>	<b>Мишень</b>	<b>Гормон/рецептор</b>
Диацилглицерол DAG	Фосфолипаза C (PLC)	DAG липаза DAG киназа DAG ацилтрансфераза	Протеинкиназа C (PKC)	- Окситоцин - M <sub>1</sub> и M <sub>3</sub> холинорецепторы - α <sub>1</sub> -адренорецепторы и многие другие
Инозитол-1,4,5-трифосфат IP <sub>3</sub>		Инозитол-фосфатазы	IP <sub>3</sub> R рецепторы на мембране ЭПР	
Ca <sup>2+</sup>	IP <sub>3</sub> R рецепторы на мембране ЭПР	Ca <sup>2+</sup> -АТФазы класса SERCA на мембране ЭПР	Ca <sup>2+</sup> связывающие домены белков: протеинкиназы C,	

			кальмодулина, кальциневрина, тропонина С	
Фосфатидилинозитол-3,4,5-трисфосфат $PIP_3$	Фосфоинозитид-3-киназа ( $PI3K$ )	Фосфатаза $PTEN$	Протеинкиназа В ( $Akt$ )	- Инсулин и его рецептор



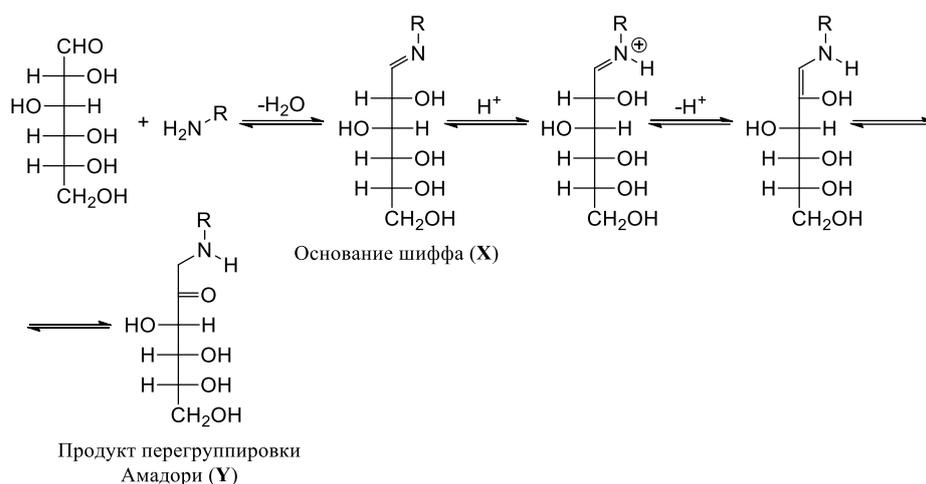
Фосфоинозитидный сигнальный каскад - Alberts 2014 с дополнениями

Система оценивания:

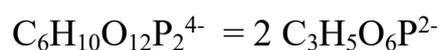
1	Структурные формулы <b>A-D</b> – по 1 баллу Структурная формула <b>X</b> – 2 балла	<b>6 баллов</b>
2	Структурная формула <b>DAG-CDP</b> – 1 балл	<b>1 балл</b>
3	Структурные формулы <b>E-K, L1, L2</b> – по 1 баллу Структурные формулы <b>L3, Y</b> – по 1,5 балла	<b>12 баллов</b>
4	Определение количества изомеров: - положения гидроксильных групп (8 штук) – 1 балл - с учетом оптических (9 штук) – 1 балл Определение оптически активного изомера – 1 балл	<b>3 балла</b>
5	Определение <b>Z</b> - 1 балл Определение <b>P</b> - 2 балла	<b>3 балла</b>
		<b>ИТОГО: 25 баллов</b>

## Решение задачи 2 (автор: Денисов В.С., Ожималов И.Д.)

1. В общем виде гликирование включает в себя конденсацию карбонильной группы глюкозы (или любой другой альдозы) с аминогруппами боковых заместителей белка - неферментативное образование основания Шиффа (**X**). В последующем оно претерпевает перегруппировку Амадори через промежуточные катион иминия и енол с образованием конечного продукта гликирования (**Y**).



2. На первой стадии гликолиза происходит реакция фосфорилирования по гидроксильной группе при шестом атоме углерода, в результате чего образуется продукт **A** – глюкозо-6-фосфат. Определить положение присоединения остатка фосфорной кислоты можно, исходя из промежуточного продукта фруктозо-1,6-бисфосфата. Из условия известно, что изомеризация глюкозы в фруктозу (альдозы в кетозу) протекает через промежуточный продукт ендольной природы, а значит в этом интермедиате 1 и 2 атомы углерода содержат свободные гидроксильные группы. Отсюда становится очевидно, что фосфат в 1 положении у фруктозо-1,6-бисфосфата появляется после изомеризации (иначе она была бы невозможна), следовательно первое фосфорилирование затрагивает С6 гидроксильную группу. Далее глюкозо-6-фосфат изомеризуется в фруктозо-6-фосфат (**B**). Фруктозо-6-фосфат вновь фосфорилируется по С1 гидроксильной группе, образуя фруктозо-1,6-бисфосфат. Далее происходит расщепление на 2 изомерные триозы, что означает, что **C** и **D** содержат по 3 атома углерода. Также можно вычислить их брутто-формулу:

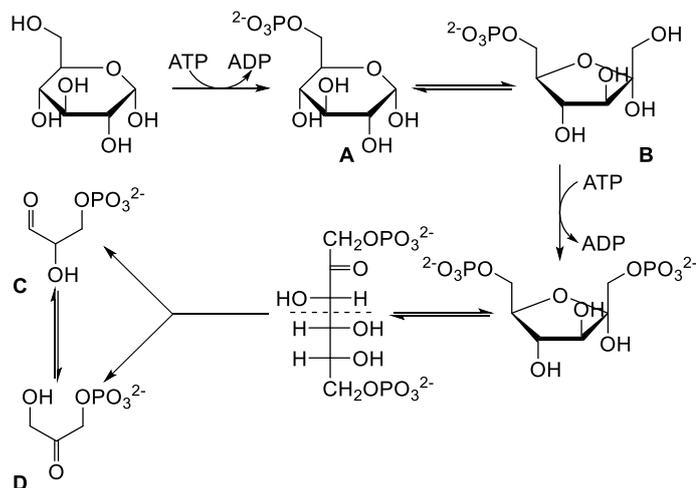


Брутто-формула триоз в основе **C** и **D** вычисляется либо как  $(\text{CH}_2\text{O})_3 = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ , либо как  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_6\text{P}^{2-} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3 + \text{HPO}_4^{2-}$ . Существует только две структурно изомерные триозы, удовлетворяющие этой брутто-формуле – глицеральдегид, и дигидроксиацетон.



Исходя из того, что **D** не реагирует с реактивом Толленса, можно однозначно определить **D** – дигидроксиацетон-фосфат. Следовательно, **C** – производное глицеральдегида, однако для него возможно два фосфата – глицеральдегид-2-фосфат и глицеральдегид-3-фосфат. Первый вариант можно отбросить, поскольку изомеризация **C** в **D** происходит аналогично реакции **A**→**B** через эндиол.

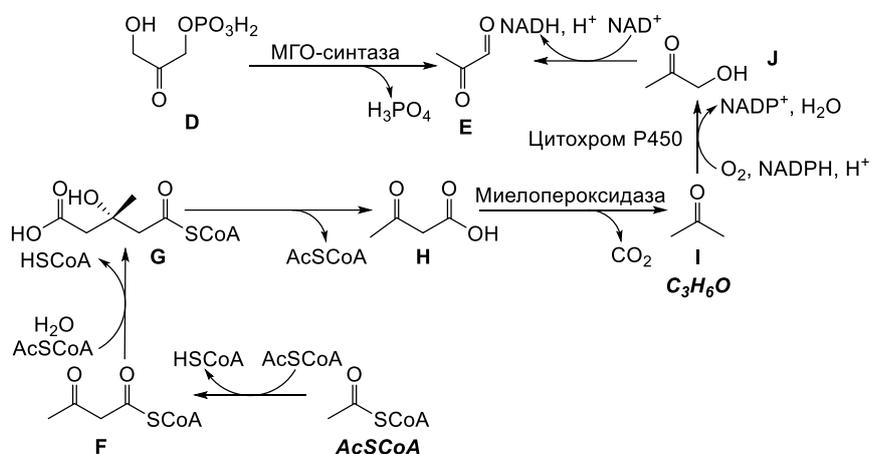
Другой способ определить **C** – изобразить фруктозо-1,6-бисфосфат в проекции Фишера и расщепить ее на два трехуглеродных фрагмента — глицеральдегид-3-фосфат (**C**) (альдегиды реагируют с реактивом Толленса в отличие от кетонов) и дигидроксиацетонфосфат (**D**), являющиеся изомерами.



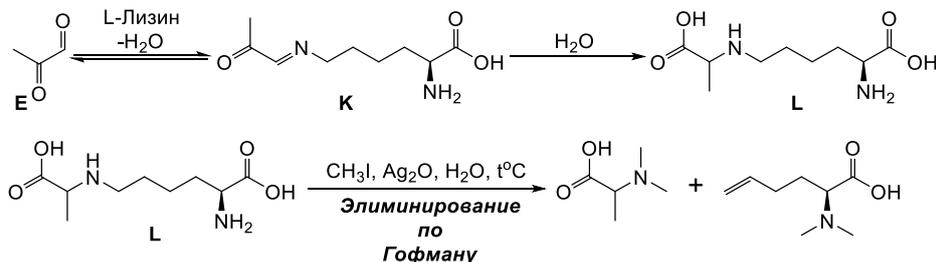
3. Дигидроксиацетонфосфат (**D**) может превращаться в метилглиоксаль (**E**) за счет отщепления фосфатной группы.

Другой метаболический путь образования метилглиоксаля – через кетоновые тела. Синтез кетоновых тел начинается с конденсации двух эквива-

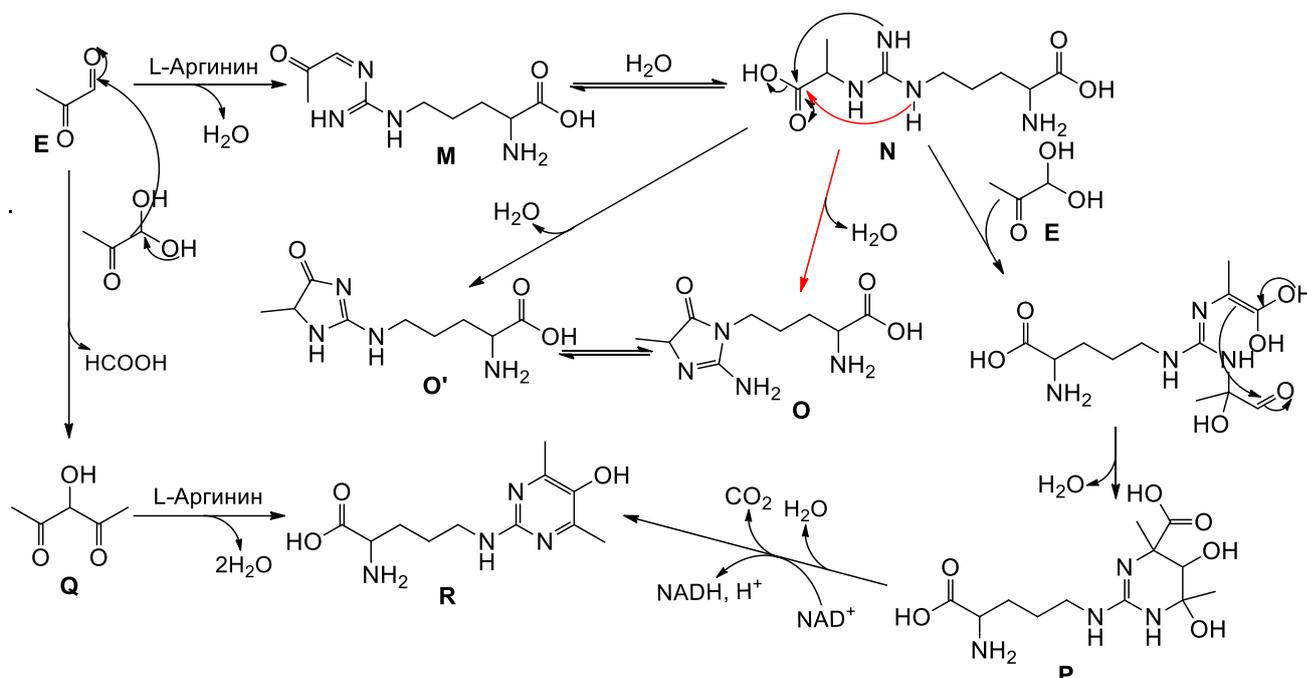
лентов ацетилкофермента А с образованием ацетоацетилкофермента (F). В последующем он превращается в гидроксиметилглутарил-кофермент А (G) по реакции альдольной конденсации. При отщеплении от G ацетилкофермента А образуется первое кетоновое тело ацетоацетат (H). При его декарбоксилировании под действием фермента миелопероксидазы (или неферментативно) получается второе кетоновое тело с брутто-формулой  $C_3H_6O$  – ацетон (I), который может быть гидроксильирован цитохром P450 комплексом с образованием ацетола (J). Дальнейшее окисление ацетола приводит к метилглиоксалу (E).



4. Гликирование L-лизина метилглиоксалем (E) происходит по его наиболее доступному нуклеофильному центру - ε-аминогруппе. Со стороны метилглиоксаля в реакцию вступает альдегидная группа вследствие большей реакционной способности относительно кетона. При этом образуется основание Шиффа **K** согласно механизму из пункта 1, которое затем преобразуется в конечный продукт N(6)-карбоксиэтиллизин (**L**) путём присоединения молекулы воды. Однозначно установить структуру **L**, а именно наличие метильной группы на альфа атоме углерода, позволяет информация, что при элиминировании по Гофману образуется производная аланина.



5. Гликирование L-аргинина метилглиоксалем (**E**) по аналогии с лизином сначала приводит к образованию альдимины **M**, который затем превращается в дикарбоновую кислоту **N** аналогичную по строению **L**. Далее продукт **N** может циклизоваться при дегидратации и формировать два циклических изомера **O** и **O'**, причем **O**, согласно условию, содержит третичную аминогруппу.



6. Однако, возможен и другой путь протекания реакции, если метилглиоксаль **E** находится в избытке. Тогда **N** в енольной форме способен взаимодействовать с гидратированной формой метилглиоксаля. Промежуточный продукт может преобразовываться в **P** согласно механизму, показанному стрелками на схеме, причем в основе **P** лежит тетрагидропиримидиновое кольцо. При этом сам метилглиоксаль сначала может вступить в реакцию со своей гидратированной формой с образованием соединения **Q**, которое при взаимодействии с аминокислотой даёт продукт конденсации **R**, который содержит в своем составе пиримидиновое кольцо. Тетрагидропиримидин **P** может преобразовываться в пиримидин **R** в результате окислительного декарбоксилирования, сопряженного с дегидратацией.

7. Боковые заместители L-аргинина и L-лизина обладают нуклеофильными свойствами и легко атакуют карбонильную группу углевода.

**8.** Реакции дикарбонильных соединений с пептидами могут приводить не только к модификации боковых остатков отдельных аминокислот, когда обе карбонильные группы взаимодействуют с одной молекулой белка, но и, что имеет наибольшее значение, образовывать межмолекулярные ковалентные сшивки. При сшивании белков межклеточного матрикса между собой происходит уменьшение эластических свойств сосудистой стенки, поскольку такие сшивки увеличивают жесткость белкового каркаса.



### Литература:

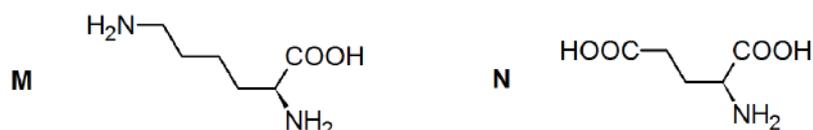
- 1) Vistoli, G.; De Maddis, D.; Cipak, A.; Zarkovic, N.; Carini, M.; Aldini, G. (2013). Advanced glycoxidation and lipoxidation end products (AGEs and ALEs): an overview of their mechanisms of formation. Free Radical Research, 47(S1), 3–27.
- 2) Oya T , Hattori N , Mizuno Y , Miyata S , Maeda S , Osawa T , Uchida K . Methylglyoxal modification of protein – Chemical and immunochemical characterization of methylglyoxalarginine adducts . J Biol Chem **1999** ; 274 : 18492 – 18502 .

### Система оценивания:

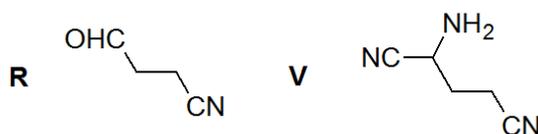
1.	Структурные формулы веществ <b>X, Y</b> – по 1,5 балла	<b>3 балла</b>
2.	Структурные формулы веществ <b>A–D</b> – по 1 баллу	<b>4 балла</b>
3.	Структурные формулы веществ <b>E–J</b> – по 1 баллу	<b>6 баллов</b>
4.	Структурные формулы веществ <b>K, L</b> – по 1 баллу	<b>2 балла</b>
5.	Структурные формулы веществ <b>M, N</b> – по 1 баллу Структурные формулы веществ <b>O, O'</b> – по 1,5 балла	<b>5 баллов</b>
6.	Структурные формулы веществ <b>P, Q, R</b> – по 1 баллу	<b>3 балла</b>
7.	Правильный ответ на вопрос	<b>1 балл</b>
8.	Верное аргументированное объяснение	<b>1 балл</b>
<b>ИТОГО:</b>		<b>25 баллов</b>

### Решение задачи 3 (автор: Веденский В.А.)

1) Все протеиногенные аминокислоты являются  $\alpha$ -аминокислотами, это значит, что по структуре открытых соединений можно четко идентифицировать глутаминовую кислоту **N** (верхняя часть синтеза) и лизин **M** (нижняя часть синтеза). Кроме того, из схемы образования соединений **X** и **X'** можно однозначно увидеть, что амин **W** представляет собой защищенное производное лизина, а единственной аминокислотой, отличающейся от лизина по массе на 1 Да, является глутаминовая кислота.

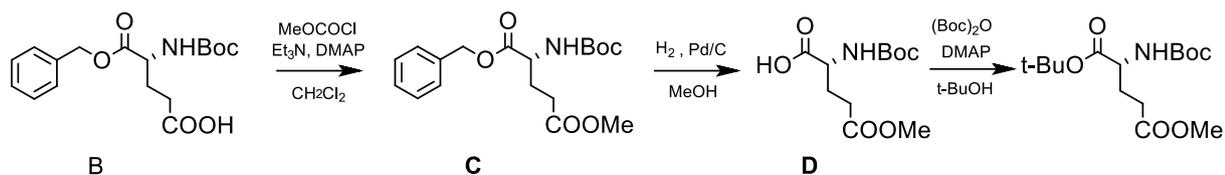


2) Зная структуру **N**, можно расшифровать эту несложную цепочку. Реакция с цианидом аммония, скорее всего, является реакцией присоединения цианидов к карбонильным соединениям, а  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$  – типичная смесь для проведения реакции гидроформилирования, т.е. присоединения к алкену атома водорода и формильной группы. Нужно отметить, что на первой стадии получается около 10% изомерного продукта гидроформилирования. Таким образом, имеем следующие формулы **R** и **V**:

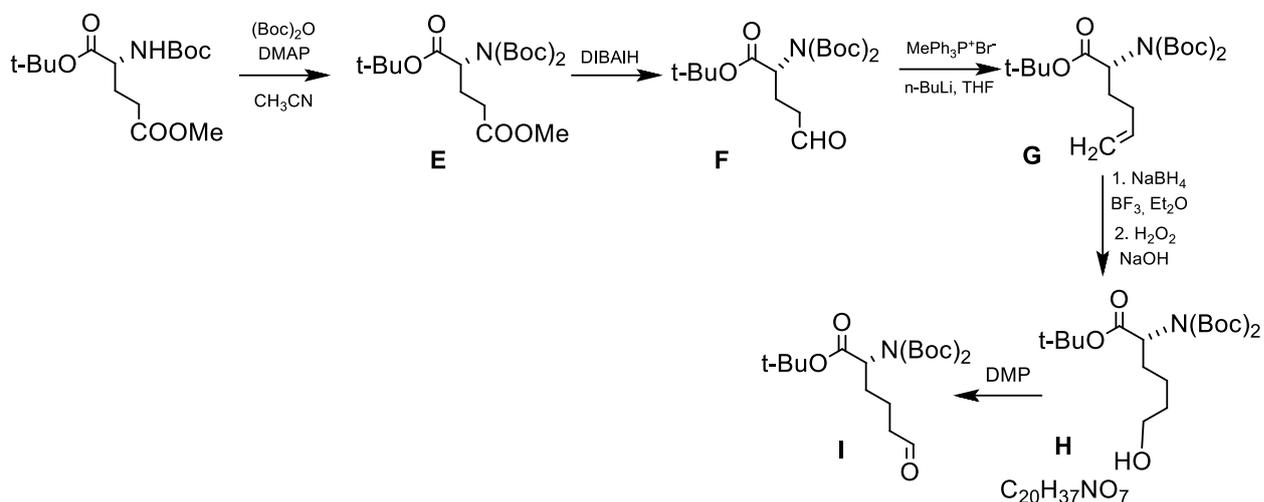


3) Итак, для синтеза **X** и **X'** было использовано производное лизина. Значит, соединение **B** – производное глутаминовой кислоты. На первой стадии этого процесса происходит образование метилового сложного эфира, это видно по открытой структуре. На самом деле процесс протекает в две стадии: сначала при взаимодействии карбоксильной группы с метилхлорформиатом в присутствии триэтиламина образуется метиловый эфир смешанного ангидрида вида  $\text{R-C(O)OC(O)Me}$ , а добавление каталитических количеств DMAP приводит к образованию сложного эфира **C** с высоким выходом. Далее происходит снятие бензильной защиты водородом на палладии (образование соединения

**D)** и образование устойчивого к действию щелочей трет-бутилового эфира.

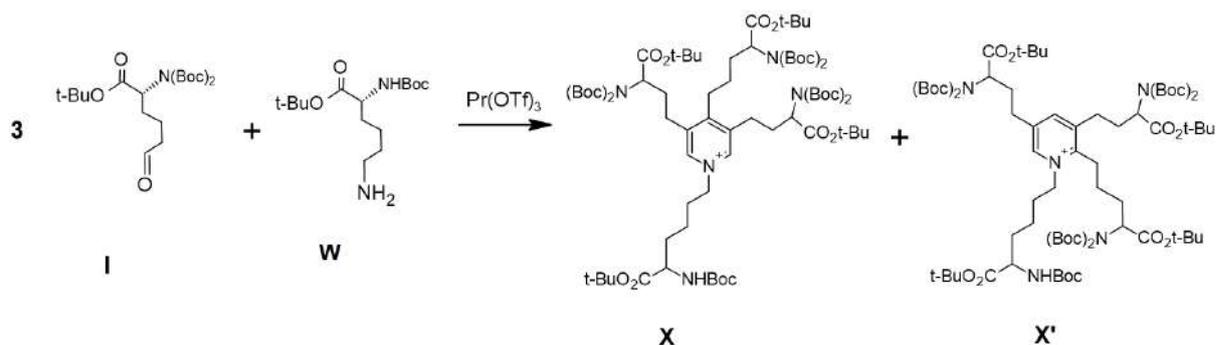


На следующей стадии происходит присоединение *трет*-бутоксикарбонильной группы (Boc-защита) к атому азота с образованием полностью защищенного амина  $-N(\text{Boc})_2$ . DIBALH – мягкий восстановитель, способный восстанавливать метиловый сложный эфир до альдегида ( $-\text{COO}t\text{Bu}$  из-за стерических затруднений в таких условиях не восстановится), который впоследствии в этом синтезе вступает в реакцию Виттига с образованием соединения **G**. Соединение **G** далее обрабатывается смесью боргидрида натрия и фторидом бора, которые *in situ* превращаются в диборан  $\text{B}_2\text{H}_6$  и присоединяются против правила Марковникова к терминальному алкену, который затем гидроксилируется до спирта. Последней стадией синтеза является селективное окисление спиртовой группы до альдегидной с помощью перидинана Десс-Мартина.

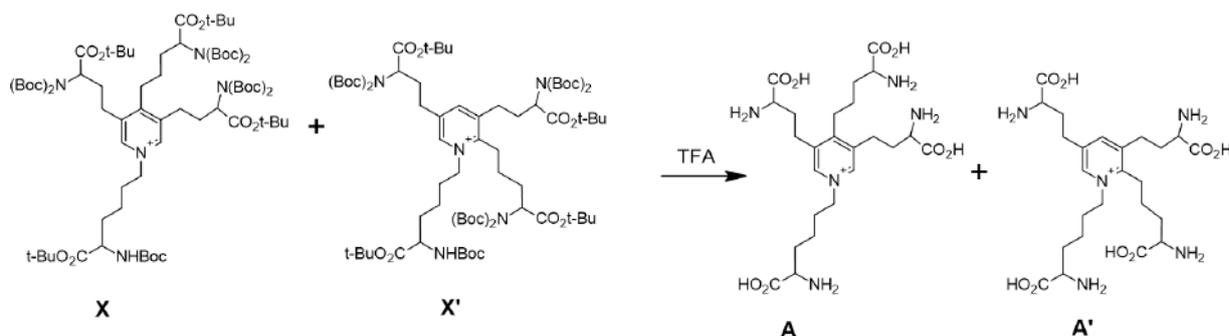


Далее при взаимодействии трех молекул защищенного альбизина (**I**) и одной молекулы защищенного лизина **W** в присутствии солей лантанидов в качестве кислот Льюиса протекает реакция циклообразования, в которой получается пиридиновое кольцо. Данная реакция носит имя её открывателя –

Чичибабина.



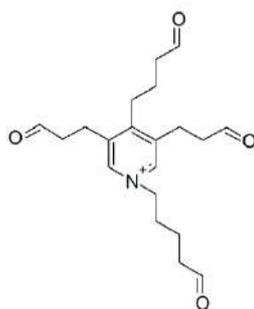
Финальная обработка соединений **X** и **X'** приводит к снятию трет-бутоксикарбонильной защиты с атома азота и гидролиз трет-бутилового эфира с образованием конечных соединений **A** и **A'**. Эти аминокислоты называются десмозин (**A**) и изодесмозин (**A'**), соответственно.



4) Аминокислоты **A** и **A'** входят в состав эластина благодаря своему свойству входить в состав сразу четырех полипептидных цепей (четыре свободных  $\alpha$ -аминогруппы и  $\alpha$ -карбоксильных группы). Таким образом, своей подвижной структурой ветвей он придает эластину его эластические свойства.

5) Для начала следует идентифицировать молекулярную массу итоговой частицы, чтобы выяснить, какая суммарная молекулярная масса у отщепляющихся фрагментов. Увеличение массовой доли углерода составляет 14,611%. В десмозине и изодесмозине массовая доля углерода составляет 54,753%, значит в **O** она равна 69,364%. Массовая доля азота, соответственно, равна 4,046%. Так как в результате электронного удара происходит четырехкратное отщепление одинаковых фрагментов **Y** и **Z**, то можно предположить, что происходит потеря количества атомов углерода, кратное четырем. Путем расчета брутто-формулы можно прийти к выводу, что и атомов углерода, и

атомов азота отщепилось четыре, а формула соединения **O** - C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>NO<sub>4</sub>. Углерод может отщепляться в виде CO или CO<sub>2</sub> (при масс-спектрометрии происходит отщепление сначала малых молекул), однако все говорит в пользу CO, так как углекислый газ не подходит по количеству потерянных атомов кислорода. Тогда, если допустить, что в процессе отщепилось четыре молекулы CO, а суммарно на каждом этапе произошла потеря массы 180 г/моль (526 – 346 г/моль), то масса второй молекулы составляет (180/4-28) г/моль = 17 г/моль, что соответствует молекуле NH<sub>3</sub>. Значит, на каждом этапе произошло отщепление CO и NH<sub>3</sub> и итоговый продукт имеет следующую формулу:



***Использованная литература:***

- 1) Tetrahedron Letters, 1983, Vol.24, No.32, 3365-3368
- 2) Org. Lett. 2014, 16, 1672–1675

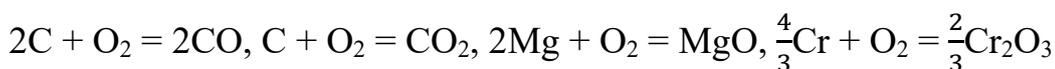
**Система оценивания:**

<b>1.</b>	Структурные формулы веществ <b>M, N</b> – по 1,5 балла	<b>3 балла</b>
<b>2.</b>	Структурные формулы веществ <b>R, V</b> – по 1 баллу	<b>2 балла</b>
<b>3.</b>	Структурные формулы веществ <b>B, C, D, E, F, G, H, I, X, X'</b> – по 1 баллу ( <b>10 баллов</b> ) Структурные формулы веществ <b>A, A'</b> – по 1,5 балла (за неверное количество атомов углерода в заместителях или любое другое несоответствие брутто-формуле, но с верной логикой образования гетероцикла – минус 0,5 балла за каждое соединение)	<b>13 баллов</b>
<b>4.</b>	Верный ответ на вопрос с указанием на четыре полипептидные цепи	<b>2 балла</b>
<b>5.</b>	Формулы <b>Y</b> и <b>Z</b> – по 1,5 балла, Структурная формула <b>O</b> – 2 балла	<b>5 баллов</b>
<b>ИТОГО:</b>		<b>25 баллов</b>

## Физическая химия

### Решение задачи 1 (автор: Жомин Г.М.):

1. Учитывая то, что энергии Гиббса приводятся на 1 моль  $O_2$ :



2. Для начала выясним связь между характером зависимости и параметрами реакции.  $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ , значит, коэффициент наклона прямой равен  $-\Delta S^\circ$ , пересечение с осью ординат  $\Delta H^\circ$ .

Для реакции образования  $CO$   $\Delta S^\circ > 0$ , так как из 1 моль газа образуется 2 моль. Для реакции образования  $CO_2$   $\Delta S^\circ$  должно быть близко к нулю, так как из 1 моль газа образуется 1 моль. Для реакций образования  $MgO$  и  $Cr_2O_3$   $\Delta S^\circ < 0$ , так как в реакции расходуется 1 моль газа.

Таким образом, прямой 1 с отрицательным коэффициентом наклона соответствует реакция образования  $CO$ , прямой 2 с практически нулевым коэффициентом наклона соответствует реакция образования  $CO_2$ .

Осталось соотнести реакции образования  $MgO$  и  $Cr_2O_3$  с прямой 3 и кривой 4. Можно заметить, что кривую 4 отличает от остальных наличие точки излома около 1400 К, при этом коэффициент наклона линейного участка до 1400 К значительно меньше, чем линейного после 1400 К. Это говорит о том, что при данной температуре происходит кипение металла, что увеличивает количество газов в левой части уравнения, уменьшая энтропию реакции, а значит и коэффициент наклона. Известно, что температура кипения хрома лежит значительно выше температуры кипения магния, из чего можно сделать вывод, что прямая 3 соответствует образованию  $Cr_2O_3$ , а кривая 4 –  $MgO$ .

3. Рассмотрим элементы  $X$  и  $Y$ , образующие оксиды  $X_aO_b$  и  $Y_cO_d$ . Тогда уравнения реакций, соответствующие кривым на диаграмме Эллингема, записываются следующим образом:  $\frac{2a}{b}X + O_2 = \frac{2}{b}X_aO_b$ ,  $\frac{2c}{d}Y + O_2 = \frac{2}{d}Y_cO_d$ .

Будем считать стандартные энергии Гиббса этих реакций равными  $\Delta G_X^\circ$  и  $\Delta G_Y^\circ$ .

В таком случае стандартная энергия Гиббса реакции восстановления  $\frac{2}{d}Y_cO_d + \frac{2a}{b}X = \frac{2c}{d}Y + \frac{2}{b}X_aO_b$  равна  $\Delta G_X^\circ - \Delta G_Y^\circ$ . Процесс будет идти в прямую сторону

при условии  $\Delta G_X^\circ - \Delta G_Y^\circ < 0$ , что равносильно  $\Delta G_X^\circ < \Delta G_Y^\circ$ . То есть восстановление оксида Y простым веществом X возможно, если кривая, соответствующая Y, лежит выше аналогичной для X. Заметим, что если бы коэффициенты в уравнениях реакции перед кислородом не были бы равны 1, то энергия Гиббса желаемого процесса восстановления получалась бы вычитанием одной энергии Гиббса из другой с некоторыми неединичными коэффициентами, что сделало бы невозможным графическое определение возможности протекания процесса.

Реакциям окисления углерода на диаграмме соответствуют две прямых – **1** и **2**. Для восстановления оксида хрома достаточно, чтобы прямая 3 оказалась выше любой из них. Это происходит правее точки пересечения прямых 1 и 3, то есть при  $T > 1500$  К. Это и есть искомый температурный диапазон.

**4.** В уравнении прямой  $y = kx + b$  коэффициент  $b$  равен ординате пересечения прямой с осью OY,  $k$  – коэффициент наклона прямой. Зная абсциссу точки пересечения прямых 1 и 2, а также уравнение прямой 2, можно найти ординату точки пересечения.

$$y_{12} = k_2 x_{12} + b_2 = -396.3 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Теперь остаётся выразить  $b_1$ , исходя из  $k_1$  и координат точки пересечения:

$$b_1 = y_{12} - k_1 x_{12} = -221.1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Далее найдём ординату точки пересечения прямых 1 и 3, исходя из уравнения

$$\text{прямой 1: } y_{31} = k_1 x_{31} + b_1 = -487.8 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$$

Затем выразим коэффициент наклона прямой 3, исходя из  $b_3$  и координат точки пересечения:

$$k_3 = \frac{y_{31} - b_3}{x_{31}} = 182.5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

Остаётся рассчитать абсциссу точки пересечения прямых 2 и 3, исходя из системы уравнений:

$$\begin{cases} y_{23} = k_2 x_{23} + b_2 \\ y_{23} = k_3 x_{23} + b_3 \end{cases}$$

Решением системы будет точка  $\left(1979.4 \text{ К}, -399.2 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}\right)$ .

5. Используя данные из заполненной таблицы, можно получить значения энтальпий и энтропий реакций  $2C + O_2 = 2CO$  и  $C + O_2 = CO_2$ :

$$\Delta H_{CO}^{\circ} = -221.1 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

$$\Delta S_{CO}^{\circ} = 178.6 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

$$\Delta H_{CO_2}^{\circ} = -393.5 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

$$\Delta S_{CO_2}^{\circ} = 2.9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

В таком случае энтальпию и энтропию реакции  $2CO = C + CO_2$  можно вычислить следующим образом:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta H_{CO_2}^{\circ} - \Delta H_{CO}^{\circ} = -172.4 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

$$\Delta S^{\circ} = \Delta S_{CO_2}^{\circ} - \Delta S_{CO}^{\circ} = -175.7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Константу равновесия можно рассчитать следующим образом:

$$K = e^{-\frac{\Delta G^{\circ}}{RT}} = e^{-\frac{\Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ}}{RT}} = e^{\frac{\Delta S^{\circ}}{R}} \cdot e^{-\frac{\Delta H^{\circ}}{RT}} = 6.96 \cdot 10^{-2}$$

Заметим, что знак десятичного логарифма совпадает со знаком натурального, а знак натурального логарифма противоположен знаку стандартной энергии Гиббса реакции в силу равенства  $\Delta G^{\circ} = -RT \ln K$ , при этом  $\Delta G^{\circ} = \Delta G_{CO_2}^{\circ} - \Delta G_{CO}^{\circ}$ . Поскольку при 850 °С прямая 2 лежит выше прямой 1,  $\Delta G^{\circ} > 0$  и  $\lg K < 0$ .

6. Как обсуждалось при решении пункта 2, точки излома на кривой соответствуют фазовым переходам участников реакции, в данном случае плавлению и кипению магния соответственно. Фазовые переходы участников других реакций в рассматриваемом температурном диапазоне не наблюдаются, поэтому точки излома на других кривых отсутствуют. При этом первая точка излома на кривой 4 незаметна, так как энтропия плавления магния мала, а значит коэффициент наклона прямой при переходе через температуру плавления практически не меняется.

### Система оценивания:

1	4 реакции – по 1 баллу Если не на 1 моль O <sub>2</sub> – по 0.5 балла	4 балла
2	Каждое верное соотнесение – по 1 баллу	4 балла
3	Формулировка критерия – 1.5 балла Температурный диапазон – 1 балл Ответ на вопрос об 1 моль O <sub>2</sub> – 1 балл	3.5 балла
4	Заполнение каждого пропуска – 1.5 балла	4.5 балла
5	Энтальпия, энтропия – по 1.5 балла Константа равновесия – 2 балла Знак логарифма – 1 балл	6 баллов
6	Обоснование наличия точек излома – 2 балла Обоснование незаметности первого излома – 1 балл	3 балла
		<b>Итого: 25 баллов</b>

### Решение задачи 2 (автор: Болматенков Д. Н.)

1. Для реакции  $I_{2(тв)} = I_{2(газ)}$  константа равновесия  $K = P(I_{2(г)})$  численно совпадает с парциальным давлением молекулярного иода в газовой фазе, выраженным в барах. Записав систему уравнений

$$\Delta_r G_1^\circ = -RT_1 \ln K_1 = \Delta_r H^\circ - T_1 \cdot \Delta_r S^\circ$$
$$\Delta_r G_2^\circ = -RT_2 \ln K_2 = \Delta_r H^\circ - T_2 \cdot \Delta_r S^\circ,$$

получим для энтальпии фазового перехода выражение:

$$\Delta_r H^\circ = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \left( \frac{K_1}{K_2} \right) = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \left( \frac{P_1}{P_2} \right)$$

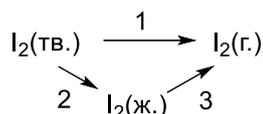
Первые два значения в таблице соответствуют сублимации, оставшиеся два – испарению. Тогда:

$$\Delta_{субл.} H^\circ = \frac{8.314 \cdot 306 \cdot 340}{306 - 340} \cdot \ln \left( \frac{10^{-3}}{10^{-2}} \right) = 58600 \text{ Дж/моль} = 58.6 \text{ кДж/моль}$$

Аналогично вычислим энтальпию испарения:

$$\Delta_{исп.} H^\circ = \frac{8.314 \cdot 401 \cdot 455}{401 - 455} \cdot \ln \left( \frac{0.2}{1} \right) = 45200 \text{ Дж/моль} = 45.2 \text{ кДж/моль}$$

2. Применим закон Гесса к фазовым переходам иода:



Видно, что переход (1) – сублимация – эквивалентен сумме переходов (2) и (3). Отсюда получаем, что энтальпия плавления равна разности энтальпий сублимации и испарения:

$$\Delta_{\text{плавл.}} H^\circ = \Delta_{\text{субл.}} H^\circ - \Delta_{\text{исп.}} H^\circ = 58.6 - 45.2 = 13.4 \text{ кДж/моль}$$

Для определения температуры плавления иода воспользуемся равенством

$$\Delta_{\text{плавл.}} H^\circ = \Delta_{\text{плавл.}} S^\circ \cdot T_{\text{плавл.}},$$

которое вытекает из условия равновесия жидкой и твёрдой фаз при температуре плавления.

Для определения энтропии плавления вычислим энтропии испарения и сублимации, используя приведённые в условии формулы и известные величины энтальпий испарения и сублимации:

$$\Delta_{\text{субл.}} G^\circ = -RT \ln P = \Delta_{\text{субл.}} H^\circ - T \Delta_{\text{субл.}} S^\circ$$

Для температуры 33 °С, или 306 К:

$$\Delta_{\text{субл.}} G^\circ = -8.314 \cdot 306 \cdot \ln 10^{-3} = 17600 = 58600 - 306 \cdot \Delta_{\text{субл.}} S^\circ$$

Откуда  $\Delta_{\text{субл.}} S^\circ = 134.0 \text{ Дж/моль/К}$ .

Аналогично вычислим изменение энтропии при испарении. Здесь удобно воспользоваться температурой 455 К вследствие равенства нулю свободной энергии Гиббса испарения:

$$\Delta_{\text{исп.}} G^\circ = -8.314 \cdot 455 \cdot \ln 1 = 0 = 45200 - 455 \cdot \Delta_{\text{исп.}} S^\circ$$

Откуда  $\Delta_{\text{исп.}} S^\circ = 99.3 \text{ Дж/моль/К}$

Тогда  $\Delta_{\text{плавл.}} S^\circ = \Delta_{\text{субл.}} S^\circ - \Delta_{\text{исп.}} S^\circ = 134.0 - 99.3 = 34.7 \text{ Дж/моль/К}$ , а

$$T_{\text{плавл.}} = \frac{\Delta_{\text{плавл.}} H^\circ}{\Delta_{\text{плавл.}} S^\circ} = \frac{13400}{34.7} = 386.2 \text{ К} = 113^\circ \text{С}$$

**3.** Объединив записанные выше уравнения, получим, что давление пара (в ба-  
рах) над жидким иодом в сосуде описывается уравнением:

$$\ln P = \frac{-\Delta_{\text{исн}} G^{\circ}}{RT} = \frac{-\Delta_{\text{исн}} H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta_{\text{исн}} S^{\circ}}{RT}$$

Причём параметры этого уравнения уже были вычислены ранее.

Это уравнение будет справедливо до тех пор, пока в сосуде будет оставаться жидкий иод. В момент, когда весь иод испарится, его давление может быть найдено с использованием уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$P = \frac{nRT}{V}$$

И давления, задаваемые двумя этими уравнениями, совпадут:

$$P = \exp\left[\frac{-\Delta_{\text{исн}} H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta_{\text{исн}} S^{\circ}}{RT}\right] = \frac{nRT}{V}$$

Данное уравнение не имеет аналитического решения, однако мы можем приближённо оценить величину  $T$ , соответствующую равенству. Воспользуемся тем фактом, что левая часть – экспонента – растёт с температурой значительно быстрее правой части, и рассчитаем значение правой части при температуре 200 °С, указанной в качестве стартовой точки (в барах). Количество вещества иода  $2.54/254 = 0.01$  моль, объём сосуда 0.2 л:

$$P = \frac{0.01 \cdot 8.314 \cdot 473}{0.2} = 197 \text{ кПа} = 1.97 \text{ бар}$$

Подставим это давление в зависимость

$$\ln P = \frac{-\Delta_{\text{исн}} G^{\circ}}{RT} = \frac{-\Delta_{\text{исн}} H^{\circ}}{RT} + \frac{\Delta_{\text{исн}} S^{\circ}}{RT}$$

и найдём температуру:

$$T = \frac{\Delta_{\text{исн}} H^{\circ}}{\Delta_{\text{исн}} S^{\circ} - R \ln P} = \frac{45200}{99.3 - 8.314 \cdot \ln(1.97)} = 483 \text{ К} \approx 210 \text{ °С}$$

(точное решение даёт величину лишь незначительно выше).

**4.** Давление иода при температуре 850 °С в отсутствие диссоциации может быть найдено с использованием уравнения Менделеева–Клапейрона:

$$P = \frac{0.01 \cdot 8.314 \cdot 1123}{0.2} = 467 \text{ кПа} = 4.67 \text{ бар}$$

**5.** В ходе протекания реакции  $\text{I}_2 (\text{газ}) = 2\text{I} (\text{газ})$  давления молекулярного иода уменьшилось на величину  $x$ , что привело к образованию атомарного иода с

давлением  $2x$ . Общее давление составило  $4.67 - x + 2x = 4.81$  бар, откуда  $x = 0.14$  бар. Тогда константа равновесия при температуре 1123 К равна:

$$K(1123) = \frac{P_I^2}{P_{I_2}} = \frac{0.28^2}{4.67 - 0.14} = 0.0173$$

6. Энергия связи в молекуле иода – это энтальпия реакции диссоциации. Выше для взаимосвязи энтальпии с константами равновесия при двух разных температурах уже была получена формула:

$$\Delta_r H^\circ = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \cdot \ln \left( \frac{K_1}{K_2} \right)$$

Воспользуемся ей, чтобы найти неизвестную температуру:

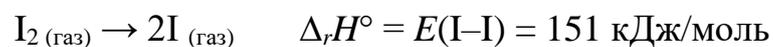
$$151000 = \frac{8.314 \cdot 1123 \cdot T}{1123 - T} \cdot \ln \left( \frac{1}{2} \right)$$

Решением данного уравнения является  $T = 1173$  К = 900 °С.

7. Необходимо установить энтальпию реакции



При этом известны энтальпии процессов:



Энтальпия искомого процесса будет суммой энтальпий всех приведённых реакций за вычетом энтальпии кристаллической решётки:

$$\Delta_r H^\circ (?) = 58.6 + 151 + 1008 - 295 - 837 = 85.6 \text{ кДж/моль.}$$

Экзотермическая величина энтальпии говорит, что превращение является термодинамически невыгодным (если принять, что энтропии в обоих состояниях близки).

Энергия ионизации и энергия сродства к электрону были переведены из эВ в Дж/моль умножением на величину  $1.602 \cdot 10^{-19}$  Дж и число Авогадро  $6.022 \cdot 10^{23}$  моль<sup>-1</sup>.

**Система оценивания:**

1	Расчёт энтальпий испарения и сублимации	<b>По 2 балла</b>
2	Расчёт энтальпии плавления Расчёт температуры плавления	<b>2 балла</b> <b>3 балла</b>
3	Условие равенства давлений Величина температуры	<b>2 балла</b> <b>2 балла</b>
4	Расчёт давления	<b>2 балла</b>
5	Расчёт константы равновесия	<b>3 балла</b>
6	Расчёт температуры	<b>3 балла</b>
7	Расчёт энтальпии процесса Вывод о термодинамической возможности протекания процесса	<b>3 балла</b> <b>1 балл</b>
		<b>Итого 25 баллов</b>

**Решение задачи 3 (автор: Жомин Г. М.):**

1. Для реакции диспропорционирования  $2\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ti}^{2+} + \text{TiO}^{2+} + 2\text{H}^+$   
 $\Delta G^\circ = -F(E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^\circ - E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^\circ)$ .  $\text{Ti}^{3+}$  устойчив к диспропорционированию, если  $\Delta G^\circ > 0$ , что равносильно условию  $E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^\circ < E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^\circ$ . Значит, если на диаграмме Латимера правый потенциал меньше левого, то форма устойчива к диспропорционированию в стандартных условиях. Для  $\text{Ti}^{3+}$  данное условие выполнено.

2. Для начала рассчитаем стандартную энергию Гиббса реакции  
 $\Delta G^\circ = -F(E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^\circ - E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^\circ) = 45.35 \frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$ . Рассчитаем константу равновесия реакции  $K = e^{-\frac{\Delta G^\circ}{RT}} = 1.136 \cdot 10^{-8}$ . Предположим, что начальная концентрация ионов  $\text{Ti}^{3+}$  в растворе равна  $c_0$ , степень диспропорционирования  $\text{Ti}^{3+}$  равна  $\alpha$ . Тогда

$$K = \frac{[\text{TiO}^{2+}][\text{Ti}^{2+}][\text{H}^+]^2}{[\text{Ti}^{3+}]^2} = \frac{\left(\frac{\alpha c_0}{2}\right)^2}{((1-\alpha)c_0)^2} [\text{H}^+]^2 = \left(\frac{\alpha}{2(1-\alpha)} [\text{H}^+]\right)^2$$

$$[\text{H}^+]\alpha = 2(1-\alpha)\sqrt{K} \Leftrightarrow \alpha = \frac{2\sqrt{K}}{[\text{H}^+] + 2\sqrt{K}} = 2.09\%$$

3. Выразим стандартный потенциал пары  $\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{2+}$ :

$$E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{2+}}^\circ = \frac{E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^\circ + E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^\circ}{2}$$

Теперь запишем уравнения Нернста для пар  $\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{2+}$  и  $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$ :

$$E = E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[\text{TiO}^{2+}]}{[\text{Ti}^{2+}]}, \quad E = E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Ti}^{3+}]}{[\text{Ti}^{2+}]}$$

$$[\text{TiO}^{2+}] = [\text{Ti}^{2+}] \cdot e^{\frac{2F}{RT}(E - E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ})}, \quad [\text{Ti}^{3+}] = [\text{Ti}^{2+}] \cdot e^{\frac{F}{RT}(E - E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ})}$$

$$\alpha_{\text{Ti}^{2+}} = \frac{[\text{Ti}^{2+}]}{[\text{Ti}^{2+}] + [\text{Ti}^{3+}] + [\text{TiO}^{2+}]}$$

$$= \frac{[\text{Ti}^{2+}]}{[\text{Ti}^{2+}] + [\text{Ti}^{2+}] \cdot e^{\frac{F}{RT}(E - E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ})} + [\text{Ti}^{2+}] \cdot e^{\frac{2F}{RT}(E - E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ})}}$$

$$\alpha_{\text{Ti}^{2+}} = \frac{1}{1 + e^{\frac{F}{RT}(E - E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ})} + e^{\frac{F}{RT}(2E - E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^{\circ})}}$$

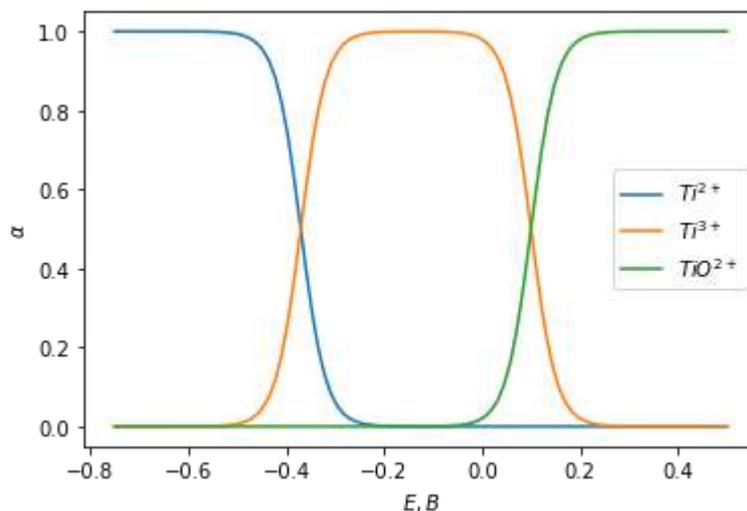
$$e^{\frac{F}{RT}(E - E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ})}$$

$$\alpha_{\text{Ti}^{3+}} = \frac{e^{\frac{F}{RT}(E - E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ})}}{1 + e^{\frac{F}{RT}(E - E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ})} + e^{\frac{F}{RT}(2E - E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^{\circ})}}$$

$$e^{\frac{F}{RT}(2E - E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^{\circ})}$$

$$\alpha_{\text{TiO}^{2+}} = \frac{e^{\frac{F}{RT}(2E - E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^{\circ})}}{1 + e^{\frac{F}{RT}(E - E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ})} + e^{\frac{F}{RT}(2E - E_{\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}}^{\circ} - E_{\text{TiO}^{2+}/\text{Ti}^{3+}}^{\circ})}}$$

Можно заметить, что мольная доля  $\text{Ti}^{2+}$  – убывающая функция от  $E$ , так как знаменатель возрастает при увеличении  $E$ . Если разделить числитель и знаменатель выражения для мольной доли  $\text{TiO}^{2+}$  на  $e^{\frac{2FE}{RT}}$ , то в числителе окажется постоянное значение, а в знаменателе – убывающая функция. То есть мольная доля  $\text{TiO}^{2+}$  возрастает с увеличением  $E$ . Таким образом можно схематично изобразить мольные доли  $\text{Ti}^{2+}$  и  $\text{TiO}^{2+}$ , а мольную долю  $\text{Ti}^{3+}$  дорисовать таким образом, чтобы в сумме все три кривые давали прямую  $\alpha = 1$ .



Координаты точек пересечения можно найти, попарно приравнявая выражения для мольных долей между собой. В таком случае приходим к абсциссам точек пересечения  $E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ} = -0.37$  В,  $E_{TiO^{2+}/Ti^{2+}}^{\circ} = -0.135$  В и  $E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}}^{\circ} = 0.10$  В для пар кривых  $Ti^{3+}$  и  $Ti^{2+}$ ,  $TiO^{2+}$  и  $Ti^{2+}$ ,  $TiO^{2+}$  и  $Ti^{3+}$  соответственно. Ординаты можно найти подстановкой полученных потенциалов в выражения для мольных долей. Они равны 50%, 0.011% и 50% соответственно. При  $E = -0.15$  В мольные доли  $Ti^{2+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $TiO^{2+}$  равны соответственно 0.02%, 100%, 0.006%

4. Пусть концентрация  $TiOSO_4$  равна  $c_0$ , тогда концентрация  $Ti_2(SO_4)_3$  также равна  $c_0$ . При этом общая концентрация всех форм титана будет равна  $3c_0$ . Баланс запишется следующим образом:

$$4[TiO^{2+}] + 3[Ti^{3+}] + 2[Ti^{2+}] = 4[TiO^{2+}]_0 + 3[Ti^{3+}]_0 + 2[Ti^{2+}]_0$$

Вычитая из него два уравнения

$$[TiO^{2+}] + [Ti^{3+}] + [Ti^{2+}] = [TiO^{2+}]_0 + [Ti^{3+}]_0 + [Ti^{2+}]_0$$

и выражая концентрации через мольные доли, получим

$$2\alpha_{TiO^{2+}} \cdot 3c_0 + \alpha_{Ti^{3+}} \cdot 3c_0 = 4c_0$$

$$6e^{\frac{F}{RT}(2E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ} - E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}}^{\circ})} + 3e^{\frac{F}{RT}(E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ})}$$

$$= 4 \left( 1 + e^{\frac{F}{RT}(E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ})} + e^{\frac{F}{RT}(2E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ} - E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}}^{\circ})} \right)$$

$$2e^{\frac{F}{RT}(2E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ} - E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}}^{\circ})} - e^{\frac{F}{RT}(E - E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ})} - 4 = 0$$

Сделаем замену  $e^{\frac{FE}{RT}} = x$ . Тогда уравнение примет вид

$$2x^2 e^{-\frac{F}{RT}(E_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ} + E_{TiO^{2+}/Ti^{3+}}^{\circ})} - x e^{-\frac{FE_{Ti^{3+}/Ti^{2+}}^{\circ}}{RT}} - 4 = 0$$

Данное квадратное уравнение имеет единственный положительный корень  $x = 24.51$ , откуда  $E = 0.082$  В.

### Система оценивания:

1	Обоснованная формулировка правила и применение его к $Ti^{3+}$ – 2 балла	2 балла
2	Константа диспропорционирования – 2 балла Степень диспропорционирования – 3 балла	5 баллов
3	Мольные доли – 4 балла График – 2 балла Точки пересечения – 3 балла Значения при $-0.15V$ – 2 балла	11 баллов
4	Баланс – 2 балла Концентрации через мольные доли – 2 балла Значение потенциала – 3 балла	7 баллов
		<b>Итого: 25 баллов</b>

### Решение задачи 4 (автор: Качмаржик А.Д.)

1. По определению конверсия  $\alpha_t$  – доля вещества, прореагировавшего к моменту времени  $t$ . Изменение концентрации реагента к моменту времени  $t$  равно  $C_0 - C$ , тогда конверсия равна

$$\alpha_t = \frac{C_0 - C}{C_0} = 1 - \frac{C}{C_0}.$$

2. Для того, чтобы связать между собой два способа представления скорости реакции, необходимо продифференцировать полученное выше выражение по времени ( $C_0$  – константа):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{C_0} \cdot \frac{d(C_0 - C)}{dt} = -\frac{dC}{C_0 dt}.$$

3. Из выражения, полученного в п. 1, выразим концентрацию через конверсию:

$$C = C_0 - \alpha C_0 = C_0 \cdot (1 - \alpha),$$

следовательно

$$C^2 = C_0^2 \cdot (1 - \alpha)^2.$$

Комбинируя два варианта закона действующих масс, можно получить тождество

$$k'(T) \cdot f(\alpha) = \frac{k(T) \cdot C^2}{C_0}.$$

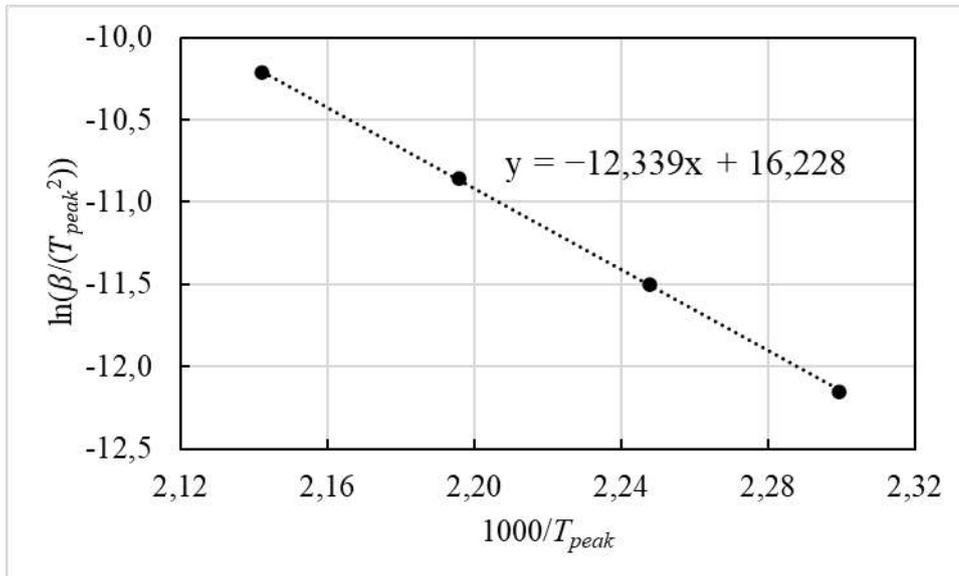
Следовательно,

$$k'(T) \cdot f(\alpha) = \frac{k(T) \cdot C_0^2 \cdot (1 - \alpha)^2}{C_0} = k(T) \cdot C_0 \cdot (1 - \alpha)^2,$$

откуда получаем, что

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^2.$$

4. Строим график функции в координатах  $\ln\left(\frac{\beta}{T_{peak}^2}\right) - \frac{1000}{T_{peak}}$ :



Угловой коэффициент соответствует множителю  $-\frac{E_{eff}}{1000R}$ , свободный член соответствует слагаемому  $\ln\left(\frac{A_{eff}R}{E_{eff}}\right)$ . Получаем, что

$$E_{eff} = 12339 \cdot R = 12339 \cdot 8.314 = 102586 \text{ Дж/моль} \approx 102.6 \text{ кДж/моль},$$

$$\begin{aligned} \ln(A_{eff}) &= 16.228 - \ln R + \ln(E_{eff}) = 16.228 \\ &\quad - \ln(8.314) + \ln(102586) = 25.65. \end{aligned}$$

5. Для того, чтобы найти скорость нагрева, необходимо решить уравнение

$$\ln\left(\frac{\beta}{473.43^2}\right) = 16.228 - \frac{12339}{473.43},$$

откуда

$$\ln \beta = 16.228 - \frac{12339}{473.43} + \ln(473.43^2) = 2.485,$$

следовательно,  $\beta = 12 \text{ К/мин}$ .

6. Примеры сложных реакций – параллельные, автокаталитические, цепные.

7. Для того, чтобы провести линеаризацию, уравнение необходимо прологарифмировать:

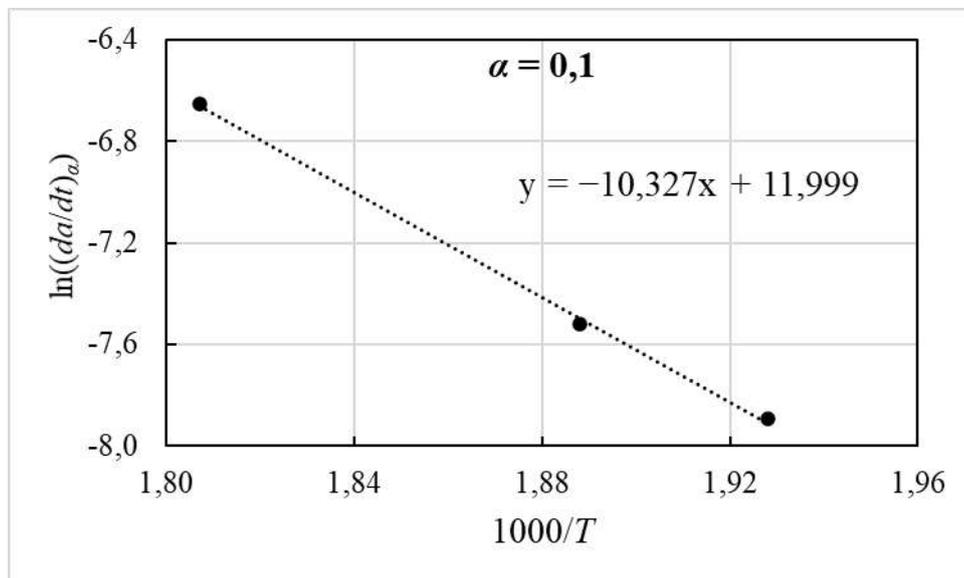
$$\ln\left(\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha\right) = \ln A_\alpha - \frac{E_\alpha}{RT_\alpha} + \ln\left((f(\alpha))_\alpha\right).$$

Группируя члены уравнения, получаем:

$$\ln\left(\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha\right) = \ln\left(A_\alpha \cdot (f(\alpha))_\alpha\right) - \frac{E_\alpha}{R} \cdot \frac{1}{T_\alpha},$$

откуда видно, что линеаризацию необходимо проводить в координатах  $\ln\left(\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha\right) - \frac{1}{T_\alpha}$ .

8. Пропущенное значение энергии активации, соответствующее конверсии  $\alpha = 0.1$  находится в соответствии со способом, указанным выше. Строим график в координатах  $\ln\left(\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha\right) - \frac{1000}{T_\alpha}$ :



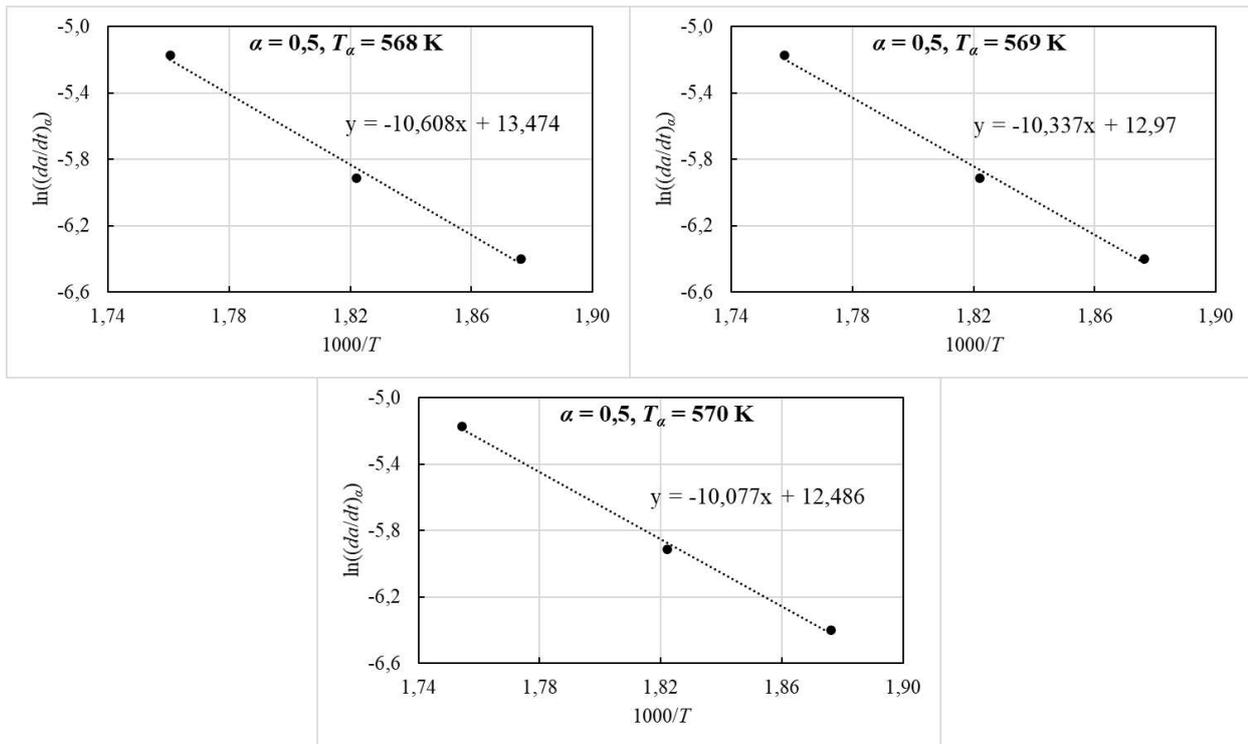
В соответствии с полученным графиком получаем, что  $E_{0,1} = 10327 \cdot 8.314 = 85859$  Дж/моль  $\approx 85.86$  кДж/моль.

Заполнение оставшихся пропусков в таблице можно произвести с помощью метода итераций. Зная значения энергий активации, можем рассчитать угловые коэффициенты (а) зависимостей  $\ln\left(\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha\right) - \frac{1000}{T_\alpha}$  вида  $y = ax + b$  путем деления на универсальную газовую постоянную:

$\alpha$	$E_\alpha$ , Дж/моль	a
0.5	83920	10.0938
0.9	82460	9.91821

Начнем с первой конверсии  $\alpha = 0.5$ , где недостающей является температура,

полученная при скорости нагрева  $\beta = 8$  К/мин. Можно заметить, что температура  $T_\alpha$  увеличивается при увеличении конверсии, следовательно, искомая температура должна лежать в интервале от 564.5 К до 574.7 К. Проверим три значения: 568, 569 и 570 К; для этого построим три графика зависимости  $\ln\left(\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha\right) - \frac{1000}{T_\alpha}$  с двумя известными и одной «плавающей» точкой:



Из приведенных графиков видно, что ближе всего к истинному значению находится температура  $T_\alpha = 570$  К, причем угловой коэффициент уменьшается при увеличении температуры, значит, истинное значение  $T_\alpha$  должно быть немного меньше 570 К. Подобным образом при желании можно уточнить искомое значение  $T_\alpha$  (точное значение соответствует температуре 569.93 К).

Аналогичным образом заполняем оставшийся пропуск. При анализе таблицы можно заметить, что при переходе от скорости нагрева  $\beta = 2$  К/мин к скорости  $\beta = 4$  К/мин скорость реакции увеличивается в среднем приблизительно в 1.6 раза, а при увеличении скорости нагрева с 4 до 8 К/мин – приблизительно в 2.2 раза, поэтому подбор разумно начать со значений  $8 \cdot 10^{-4}$ ,  $9 \cdot 10^{-4}$  и  $1 \cdot 10^{-3}$  с $^{-1}$ . Полностью завершенная таблица имеет следующий вид:

$\alpha$	$\beta = 2 \text{ К/мин}$		$\beta = 4 \text{ К/мин}$		$\beta = 8 \text{ К/мин}$		$E_{\alpha}$ , кДж/моль
	$T_{\alpha}$ , К	$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha}$ , с <sup>-1</sup>	$T_{\alpha}$ , К	$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha}$ , с <sup>-1</sup>	$T_{\alpha}$ , К	$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_{\alpha}$ , с <sup>-1</sup>	
0.1	518.67	0.0003728	529.64	0.0005409	553.38	0.0012888	85.86
0.3	528.29	0.0011459	542.81	0.0017224	564.54	0.0039560	85.60
0.5	532.97	0.0016641	548.85	0.0027020	569.93	0.0056584	83.92
0.7	537.00	0.0015042	553.64	0.0025804	574.71	0.0051099	83.29
0.9	543.67	0.0005531	561.59	0.0009220	582.72	0.0018739	82.46

**Система оценивания:**

1	Выражение конверсии через начальную и текущую концентрации – 2 балла	2 балла
2	Выражение, связывающее две разновидности скорости реакции – 2 балла	2 балла
3	Выражение для модели реакции через конверсию – 3 балла	3 балла
4	Значения $E_{eff} = 102.6 \pm 2.0$ кДж/моль и $\ln(A_{eff}) = 25.65 \pm 0.50$ – по 1 баллу Значения $E_{eff} = 102.6 \pm 3.0$ кДж/моль и $\ln(A_{eff}) = 25.65 \pm 0.75$ – по 0.75 балла Краткое описание процедуры решения (построение графика или использование статистической обработки) – 1 балл Поиск значений путем решения системы из двух уравнений с двумя неизвестными – 0 баллов	3 балла
5	Составление уравнения – 0.5 балла Значение скорости нагрева – 1 балл	1.5 балла
6	За каждый верный тип сложной реакции – по 0.5 балла	1.5 балла
7	Идея о логарифмировании выражения – 1.5 балла Верно указанные координаты – 1.5 балла	3 балла
8	Три верно заполненных пропуска – по 3 балла При определении $E_{\alpha}$ допускается погрешность не более чем на 1 кДж/моль. при определении $T_{\alpha}$ – не более чем на 1 К. при определении скорости – не более чем на $2.5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ Ответы без способа решения – по 1.5 балла	9 баллов
<b>ИТОГО: 25 баллов</b>		