

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«КАЗАНСКИЙ (ПРИВОЛЖСКИЙ) ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

**Олимпиада школьников по химии и химической технологии
«Потомки Менделеева» 2023/24 учебный год**

**Комплект решений теоретического тура
11-й класс**

Контактные данные

сайт: <https://malun.kpfu.ru/mendeleev>
telegram: <https://t.me/potomkimendeleeva>
email: ammoniy.olimpiada@mail.ru
тел.: +7(843)233-72-12

Решения задач теоретического тура. 11 класс

Решение задачи 11-1 (Курамшин Б.К.)

1. Начнем определение с соли **Б₄** – только для нее известен весь элементный состав. Рассчитаем соотношение числа атомов всех известных элементов (обозначим пока состав $K_xMn_yB_zH_uO_k$):

$$x : y : u : k = \frac{22.16}{39.1} : \frac{5.19}{54.94} : \frac{1.71}{1.008} : \frac{34.77}{16} = 6 : 1 : 18 : 23$$

Исходя из числа атомов, например, кислорода, рассчитаем молярную массу **Б₄**:

$$M(\mathbf{B}_4) = 23 \cdot 16 / 0.3477 = 1058.4 \text{ г/моль}$$

$$\text{На } z \text{ атомов } \mathbf{B} \text{ приходится } 1058.4 \cdot 0.3617 = 382.8 = z \cdot M(\mathbf{B}).$$

$$M(\mathbf{B}) = 382.8 / z.$$

При $z = 1$ получается нереалистичная $M(\mathbf{B})$.

При $z = 2$ получается $M(\mathbf{B}) = 191.4$ – между Ir и Os, но **Б** – неметалл.

При $z = 3$ получается $M(\mathbf{B}) = 127.6$ – точно соответствует Te.

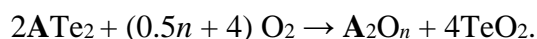
Значит, **Б** – теллур.

Соль **А₂** содержит тетраэдрический анион. С учетом того, что **А₂** и **Б₂** имеют схожий стехиометрический состав, **Б₂** содержит анион, содержащий 4 атома кислорода. По способу получения видно, что **Б₂** – **К₂TeO₄**. При помещении теллулата калия в воду он превращается в соль, содержащую также двухзарядный анион, в структуре имеющий только одинарные связи – это должен быть анион ортотеллуровой кислоты H_6TeO_6 . С учетом заряда, **Б₃** – **К₂H₄TeO₆**. Значит, **Б₄** – **H₆TeO₆**.

Б₅, имеющий по результатам расчета выше брутто-состав $K_6MnTe_3H_{18}O_{23}$, содержит анионы теллуровой кислоты. Значит, 18 атомов кислорода из 23 находятся в составе групп TeO_6 . Значит, остальные 5 атомов кислорода – в составе кристаллизационных молекул воды, то есть 10 из 18 атомов водорода не входят в состав анионов. На 3 группы TeO_6 остается 8 атомов водорода – это возможно в комбинации $1H_2TeO_6^{4-} + 2H_3TeO_6^{3-}$. Тогда итоговая формула **Б₅** – **K₆Mn(H₂TeO₆)(H₃TeO₆)₂·5H₂O**.

Теллур, как и селен и сера, при обжиге дает диоксид, значит, **Б₁** – **TeO₂**.

С учетом того, что **Х** изоструктурен пириту, его формулу можно записать как **АTe₂**. А его реакция сгорания в общем виде может быть записана следующим образом (состав **А₁** запишем как состав оксида в общем виде):



Обозначив молярную массу элемента **А** за a , составим уравнение, выразив массу продуктов через количество исходного дителлурида.

$$1.269 = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{a + 127.6 \cdot 2} \cdot (2a + 16n) + 2 \cdot \frac{1}{a + 127.6 \cdot 2} \cdot 159.6$$

$$1.269 = \frac{a + 8n + 319.2}{a + 255.2}$$

$$a = 29.74n - 17.28.$$

При $n = 1$ получаем 12.46 – близко к С, но это неметалл.

При $n = 2$ получаем 42.2 – нет достаточно близких молярных масс.

При $n = 3$ получаем 71.94 – близко к германию, однако +3 – нехарактерная для него степень окисления.

При $n = 4$ получаем 101.68 – близко к Ru.

При $n = 5$ получаем 131.42 – близко к Хе, но это неметалл.

При $n = 6$ получаем 161.16 – нет достаточно близких молярных масс.

При $n = 7$ получаем 190.9 – близко к Os, однако +7 – нехарактерная для него степень окисления.

Значит, **A – Ru, A₁ – RuO₂, A₂ – K₂RuO₄.**

Судя по описанию, **A₃ – RuO₄, A₄ – KRuO₄.**

Рассчитаем молярную массу **A₅** в предположении, что он содержит 1 атом Ru на формульную единицу, исходя из количества вещества дителлурида рутения:

$$M = 0.734 : \frac{1}{101.07 + 127.6 \cdot 2} = 261.5 \text{ г/моль}$$

A₅ по условию содержит рутений +3. Видно, что молярная масса **A₅** на 54 г/моль превышает молярную массу ожидаемого в таком случае RuCl₃. Значит, **A₅ – это RuCl₃·3H₂O.**

Рассчитаем соотношение числа атомов хлора и водорода в **A₆**:

$$n(\text{H}) : n(\text{Cl}) = \frac{0.27}{1.008} : \frac{47.45}{35.45} = 1 : 5$$

С учетом того, что **A₆** – это моногидрат, то, скорее всего, в его формульной единице содержится 2 атома водорода, а значит – 10 атомов хлора. Тогда его молярная масса равна $10 \cdot 35.45 / 0.4745 = 747.1$ г/моль. За вычетом 1 молекулы воды и 10 атомов хлора остается 374.6 г/моль. С учетом того, что в этом соединении рутений имеет степень окисления +4, 10 атомов хлора должны компенсироваться по заряду одной из комбинаций K₆Ru ($M = 335.67$), K₂Ru₂ ($M = 280.34$), которые не подходят по молярной массе. Соединения металлов в высоких степенях окисления могут захватывать из раствора оксо- или гидроксо-группы, что даёт альтернативные комбинации для общего заряда +10: K₇Ru(OH) ($M = 391.8$), K₃Ru₂(OH) ($M = 336.44$), K₄Ru₂(OH)₂ ($M = 392.54$), K₄Ru₂O ($M = 374.5$). Последняя комбинация отлично попадает в оставшуюся молярную массу, а значит, формула **A₆ – K₄[Ru₂OCl₁₀]·H₂O.**

Итого:

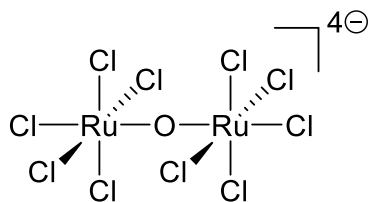
X	A ₁	A ₂	A ₃	A ₄	A ₅	A ₆
RuTe ₂	RuO ₂	K ₂ RuO ₄	RuO ₄	KRuO ₄	RuCl ₃ ·3H ₂ O	K ₄ [Ru ₂ OCl ₁₀]·H ₂ O

Б ₁	Б ₂	Б ₃	Б ₄	Б ₅
TeO ₂	K ₂ TeO ₄	K ₂ H ₄ TeO ₆	H ₆ TeO ₆	K ₆ Mn(H ₂ TeO ₆)(H ₃ TeO ₆) ₂ ·5H ₂ O

2. Уравнения реакций:

- (1) $\text{RuTe}_2 + 3\text{O}_2 \xrightarrow{t} \text{RuO}_2 + 2\text{TeO}_2$
- (2) $\text{RuTe}_2 + 3\text{KClO}_3 + 6\text{KOH} \xrightarrow{t} \text{K}_2\text{RuO}_4 + 2\text{K}_2\text{TeO}_4 + 3\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$
- (3) $\text{K}_2\text{RuO}_4 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{RuO}_4 + 2\text{KCl}$
- (4) $\text{RuO}_4 \rightarrow \text{RuO}_2 + \text{O}_2$
- (5) $4\text{RuO}_4 + 4\text{KOH} \rightarrow 4\text{KRuO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- (6) $4\text{KRuO}_4 + 4\text{KOH} \rightarrow 4\text{K}_2\text{RuO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$
- (7) $2\text{RuO}_4 + 16\text{HCl} \rightarrow 2 \text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + 5\text{Cl}_2$
- (8) $2\text{RuO}_4 + 14\text{HCl} + 4\text{KCl} \rightarrow \text{K}_4[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}] \cdot \text{H}_2\text{O} + 4\text{Cl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$
- (9) $\text{K}_2\text{TeO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6$
- (10) $\text{K}_2\text{H}_4\text{TeO}_6 + 2\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_6\text{TeO}_6 + 2\text{KNO}_3$
- (11) $3\text{H}_6\text{TeO}_6 + \text{MnCl}_2 + 9\text{KClO} + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_6\text{Mn}(\text{H}_2\text{TeO}_6)(\text{H}_3\text{TeO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + 3\text{KCl} + 8\text{HClO}$.

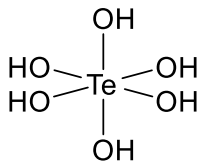
3. Подобные биядерные комплексы содержат мостиковый атом кислорода:



Рутений +4 имеет электронную конфигурацию $4d^4$.

В подобных соединениях парамагнетизм часто отсутствует из-за антиферромагнитного взаимодействия электронов d -орбиталей 2 атомов рутения через p -орбитали кислорода. Зачет по упоминанию данного типа взаимодействий.

4. Структурная формула молекулы ортотеллуровой кислоты:



Молекула имеет октаэдрическую геометрию.

5. Окраска $\text{K}_6\text{Mn}(\text{H}_2\text{TeO}_6)(\text{H}_3\text{TeO}_6)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ обусловлена наличием марганца в степени окисления +4 в кислородном окружении: известные примеры таких соединений (MnO_2 , молибдоманганаты(IV)) имеют характерную окраску – от оранжевой до коричневой (зачет также: красный, красно-оранжевый, бурый, коричнево-красный, рыжий).

Система оценивания

№	Содержание	Балл
1	Формулы соединений X, A ₁ -A ₆ , B ₁ -B ₅	По 0.5 балла, итого 6 баллов
2	Уравнения реакций 1-10 Уравнение реакции 11	По 0.5 балла 1 балл, итого 6 баллов
3	Структура комплекса Электронная конфигурация рутения Объяснение диамагнетизма	0.5 балла 0.5 балла 0.5 балла
4	Структура кислоты Геометрия молекулы	0.5 балла 0.5 балла
5	Окраска вещества	0.5 балла

Итого 15 баллов

Решение задачи 11-2 (Багаутдинов А.Г.)

Легче всего начать решение с определения **D₂**. Каталаза – фермент, расщепляющий перекиси, поэтому **D₂ = H₂O₂**. Если перекись выступает в реакции в качестве окислителя, побочным продуктом обычно является вода. Отметим, что вещество **D₁** также является побочным продуктом многих превращений, что также характерно для воды. Тогда **D₁ = H₂O**. С учётом того, что на схеме указаны только продукты, содержащие Э₁ или Э₂, а массовые доли этих элементов в веществах **C** и **N** достаточно высоки, можно предположить, что одним из элементов является кислород. Внимательный анализ условия второй половины задачи также позволяет понять, что как минимум часть соединений содержит азот (солью, целиком разлагающейся на продукты, газообразные при 150 °С, может быть только соль аммония, если исключить совсем экзотические варианты).

Попробуем подобрать элементы Э₁ или Э₂ и соединения **C** и **N** в предположении, что один из элементов – кислород.

$$\omega(O) = \frac{16n}{M(C)} = 0.3588 \Rightarrow M(C) = 44.6n$$

Дробное значение эквивалента не позволяет найти решений при небольших n , а при больших значениях n молярной массе **C** может соответствовать слишком много вариантов. Проверим вещество **N**:

$$\omega(O) = \frac{16n}{M(N)} = 0.3719 \Rightarrow M(N) = 43n$$

43 является комбинацией атомных масс кислорода, азота, углерода и водорода. Тогда простейшая формула **N** - HOCN, а элемент Э₂ – **кислород**. Индексы 3 на схеме получения вещества **N** подсказывают, что вещество, вероятно, является тримером. Это циануровая кислота: **N = (HOCN)₃**.

Продолжать решение можно несколькими путями. Выберем расчётный путь. Предположим, что один из оставшихся элементов (Э₁) – азот или углерод, – и проведём аналогичный расчёт:

$$\omega(C) = \frac{12n}{M(C)} = 0.3588 \Rightarrow M(C) = 33.44n$$

$$\omega(N) = \frac{14n}{M(C)} = 0.3588 \Rightarrow M(C) = 39n$$

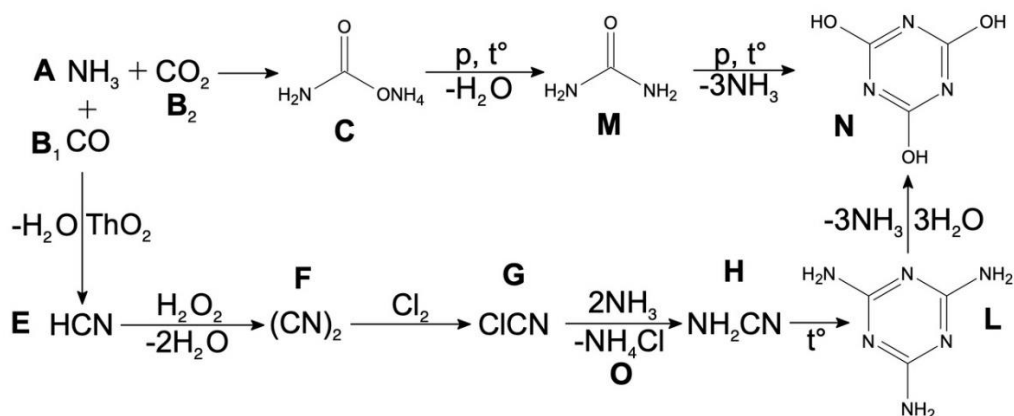
В случае с углеродом получается дробное значение эквивалента, а в случае с азотом – величина 39 г/моль. Получить такой остаток из углерода, азота, водорода и кислорода не представляется возможным, однако удвоение даёт формулу $CN_2O_2H_6$. Это карбамат аммония – соль неустойчивой карбаминовой кислоты. Итак, $C = NH_4OC(O)NH_2$. Мысленно «разлагая» вещество на исходные, получаем, что это углекислый газ и аммиак. Анализ схемы позволяет понять, что $A = NH_3$, а $B_2 = CO_2$, так как выделение CO_2 маловероятно на стадии образования циануровой кислоты. Отщепление от карбамата аммония воды даёт мочевины: $M = (NH_2)_2CO$. Обратный анализ второго варианта получения циануровой кислоты позволяет установить, что $L = (NH_2CN)_3$. Это соединение носит название меламина.

Вода и пероксид водорода зашифрованы в задаче как D_1 и D_2 , а углекислый газ – как B_2 . Отсюда или с использованием других рассуждений можно понять, что $B_1 = CO$. Каталитическое взаимодействие CO с NH_3 , сопровождающееся отщеплением воды, приводит к образованию HCN , что можно подтвердить расчётом:

$$\frac{1.0000}{0.9649} = \frac{15.999 + 12.011}{12.011 + 1.008 + 14.006}$$

Итак, $E = HCN$. Используя информацию об уже известных веществах, получаем, что $F = (CN)_2$, дициан, а $G = ClCN$. Прямой и обратный анализ превращений вещества H позволяет понять, что $H = NH_2CN$, $O = NH_4Cl$.

Эти превращения отражены на схеме:



Рассчитаем молярную концентрацию HCN в растворе, полагая, что плотность такого раствора равна плотности воды. Расчёт проведём для 1 л раствора, масса HCN в котором равна 5 г:

$$C(HCN) = \frac{5 \text{ г}}{27 \text{ г/моль} \cdot 1 \text{ л}} = 0.185 \text{ М}$$

Предполагая, что степень диссоциации невелика, а автопротолизом воды можно пренебречь, используем приближённые равенства $[CN^-] \approx [H^+]$ и $C(HCN) \approx [HCN]$ и проведём расчёт концентрации аниона:

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]} \approx \frac{[CN^-]^2}{C}$$

Откуда $[CN^-] = 1.07 \cdot 10^{-5}$ М. Это существенно меньше исходной концентрации кислоты, а также превосходит концентрацию гидроксид-ионов на 3 порядка, так что используемые допущения были справедливы.

Степень диссоциации найдём как отношение анионной формы к начальной концентрации кислоты:

$$\alpha = \frac{[CN^-]}{C} = \frac{1.07 \cdot 10^{-5}}{0.185} = 5.77 \cdot 10^{-5} \Rightarrow 0.00577\%$$

(расчёт без использования приближений даёт аналогичный результат)

В бесконечно разбавленном растворе кислота слабо влияет на кислотность, поэтому рН такого раствора стремится к 7. Комбинируя уравнение, связывающие общую концентрацию протонированной и депротонированной формы, с константой кислотности, получим:

$$K_a = \frac{[H^+][CN^-]}{[HCN]}$$

$$C = [HCN] + [CN^-]$$

$$\alpha = \frac{[CN^-]}{[HCN] + [CN^-]} = \frac{[CN^-]}{\frac{[H^+][CN^-]}{K_a} + [CN^-]} = \frac{1}{\frac{[H^+]}{K_a} + 1} = \frac{1}{\frac{10^{-7}}{10^{-9.21}} + 1} = 6.1 \cdot 10^{-3}$$

Рассчитаем молярную массу газовой смеси. Преобразуем уравнение Менделеева-Клапейрона, чтобы выразить молярную массу через плотность:

$$M = \frac{\rho RT}{p} = \frac{0.7145 \cdot 8.314 \cdot 423}{101.325} = 24.8 \text{ г/моль}$$

Указанная смесь содержит аммиак, вероятнее всего, содержит воду, и должна содержать как минимум один газ с молярной массой более 25 г/моль. Возможные варианты – CO, CO₂ и HCN. Искомая молярная масса получается при смешении NH₃, CO, CO₂ и H₂O в соотношении 2:1:1:1, что соответствует **X = (NH₄)₂C₂O₄**. Данный состав может быть установлен либо трудоёмким перебором, либо допущением, что как минимум одна из зашифрованных солей будет оксалатом или гидрооксалатом аммония.

Y₁ также является солью аммония и проявляет восстановительные свойства, поэтому не может быть карбонатом. Для восстановительного аминирования альдегидов и кетонов (реакция Лейкарта) используется формиат аммония: **Y₁ = HCOONH₄**. Учитывая предыдущую логику обозначения веществ **B₁**, **B₂**, **D₁** и **D₂**, допустим, что **Y₂** содержит на 1 атом кислорода больше. Тогда **Y₂ = NH₄HCO₃**. Эта кислая соль, как и средняя соль **Z =**

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, используется в качестве разрыхлителя за счёт способности выделять газообразные продукты.

Система оценивания

№	Содержание	Балл
1	Формулы соединений A, B₁, B₂, C, D₁, D₂, E₁, F-O	По 0.75 балла за формулу, итого 9 баллов
2	Расчёт степени диссоциации	1.5 балла
3	Расчёт доли аниона в бесконечно разбавленном растворе	1.5 балла
4	Формулы солей X, Y₁, Y₂ и Z	По 0.75 балла за формулу, итого 3 балла

Итого 15 баллов

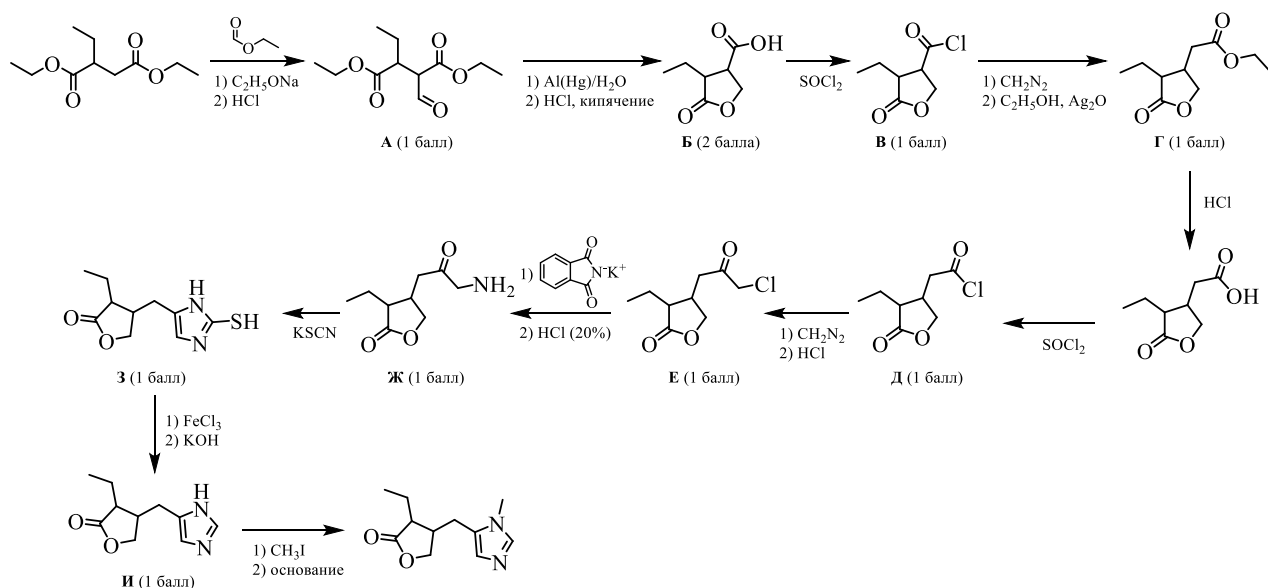
Решение задачи 11-3 (Гамиров Р.Р.)

Первая стадия синтеза представляет собой конденсацию Кляйзена, электрофильной компонентой которой является этилформиат, неспособный вступать в данную реакцию в другой роли. Следовательно, протекание конденсации приводит к формилированию диэтилового эфира 2-этилянтарной кислоты по третьему атому углерода, поскольку протоны в третьем положении обладают немного большей кислотностью, чем протон во втором положении. Образующееся вещество **A** далее подвергается восстановлению, аналогичному восстановлению по Клемменсену, но в более «мягком» варианте с использованием амальгамы алюминия. Далее при кипячении в кислой среде протекает гидролиз сложноэфирных групп продукта восстановления с последующей лактонизацией освободившейся карбоксильной группы с первичным спиртом, полученным в результате восстановления. Полученная этилпараоксеновая кислота **B** далее превращается в хлорангидрид под действием тионилхлорида. На следующей стадии хлорангидрид **B** вступает в реакцию гомологизации по Арндту-Эйстерту с присоединением этанола по карбонильной группе кетенового интермедиата (механизм представлен в ответе на второй вопрос) с образованием сложного эфира **Г**, который гидролизуется в кислой среде на следующей стадии. Вторая часть синтеза начинается с превращения карбоновой кислоты в соответствующий хлорангидрид **Д** под действием тионилхлорида. На следующей стадии сначала протекает замещение хлора при карбонильной группе атомом углерода диазометана; перегруппировка Арндта-Эйстера, однако, не протекает ввиду отсутствия основания. Вместо этого образовавшийся интермедиат вступает в обычную реакцию нуклеофильного замещения азота хлорид-ионом. Полученное вещество **E** далее вступает в реакцию Габриэля, что приводит к замене хлора на аминогруппу. На следующей стадии аминогруппа вещества **Ж** должна вступать в реакцию нуклеофильного присоединения по связи $\text{C}\equiv\text{N}$ тиоцианат-аниона. Следовательно, молекула **З** содержит в своем составе 2 атома азота. Тогда, в соответствии с условием, молярная масса **З** равна:

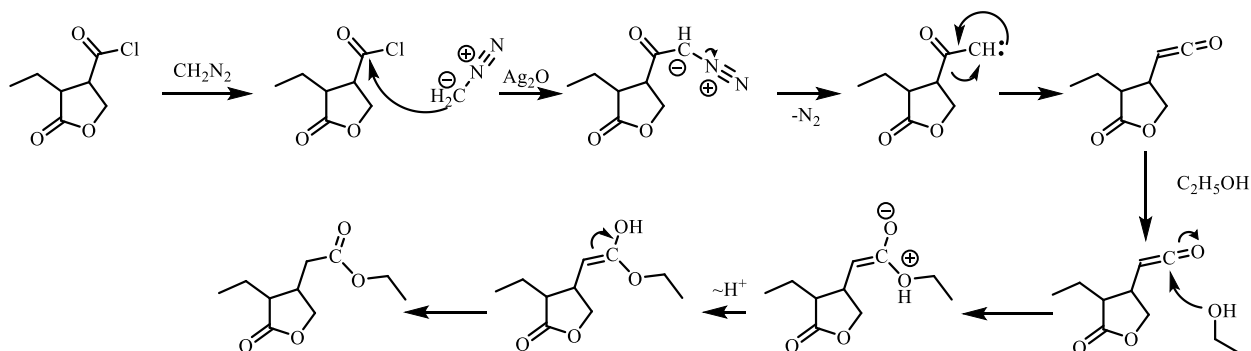
$$M(\text{З}) = 28.014 / \left(\frac{14.007}{185.223} + 0.0482 \right) = 226.243 \text{ г/моль},$$

в то время как сумма молярных масс тиоциановой кислоты и вещества **Ж** равна 244.314 г/моль. Разница составляет приблизительно 18 г/моль, что соответствует молекуле воды. Следовательно, после нуклеофильного присоединения атом азота тиоцианата атакует по углероду карбонильной группы молекулы **Ж**, что приводит к удалению воды и образованию имидазолового гетероцикла, присутствующего и в конечной структуре пилокарпина.

Последние две стадии синтеза представляют собой последовательное удаление тиольной группы и метилирование атома азота имидазолового фрагмента, соответственно. Решение продублировано на схеме:



Механизм реакции **В** → **Г**:



Гидрохлорид используется для повышения растворимости в воде и, следовательно, улучшения биодоступности. Засчитывать любой ответ, связанный с улучшением растворимости в воде.

Система оценивания

№	Содержание	Балл
1	Структурные формулы А , В-И – по 1 баллу Структурная формула Б – 2 балла <i>Если реакция записана верно с химической точки зрения, но исходное вещество было неверным, то ставится половина баллов.</i>	10 баллов
2	Механизм перегруппировки <i>При отсутствии стадий кето-енольной таутомеризации или миграции протона – полный балл. Стадия с образованием карбена обязательна.</i>	4 балла
3	Обоснование использование гидрохлорида	1 балл

Итого 15 баллов

Решение задачи 11-4 (Нуритдинов М.М., Маляров С.С.)

1. При получении 1.000 г. катализатора Grubbs I выделяется 29.73 мл азота при стандартных условиях. Из схемы реакции видно, что на 1 моль катализатора выделяется 1 моль азота. Тогда:

$$n(N_2) = n(\text{Grubbs I}) = \frac{pV}{RT} = \frac{101.325 \cdot 0.02973}{8.314 \cdot 298} = 0.0012159 \text{ моль}$$

$$M(\text{Grubbs I}) = \frac{m}{n} = \frac{1.000 \text{ г.}}{0.0012159 \text{ моль}} = 822.46 \text{ г/моль}$$

Также из схемы видно, что в структуре катализатора присутствуют две группировки PR_3 , следовательно, для получения 1 моля катализатора требуется 2 моль триалкилфосфина.

$$M(PR_3) = \frac{0.6814 \text{ г.}}{2n(\text{Grubbs I}) \text{ моль}} = 280.21 \text{ г/моль}$$

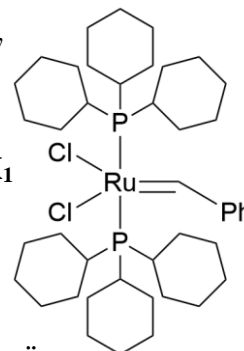
$$M(R) = \frac{280.21 - 30.97}{3} = 83.08 \text{ г/моль} \Rightarrow R - C_6H_{11}$$

$$M(X) = M(\text{Grubbs I}) - 2M(PR_3) - 2M(Cl) - M(CH) - M(Ph) = \\ = 822.46 - 2 \cdot 280.21 - 2 \cdot 35.45 - 13.01 - 77.06 = 101.07 \text{ г/моль}$$

Металл **X** – **Ru**.

Используя информацию о том, что **алкил** в PR_3 имеет 5 вторичных атомов углерода, можно сделать вывод, что алкил – циклогексил. Структурная формула катализатора Grubbs I приведена справа.

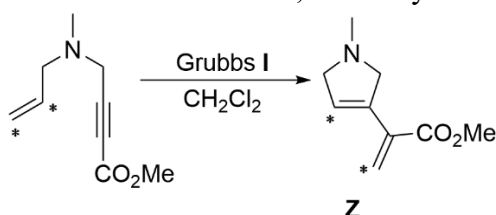
Допустимо использовать обозначения: Ph (фенил), Cy (циклогексил).



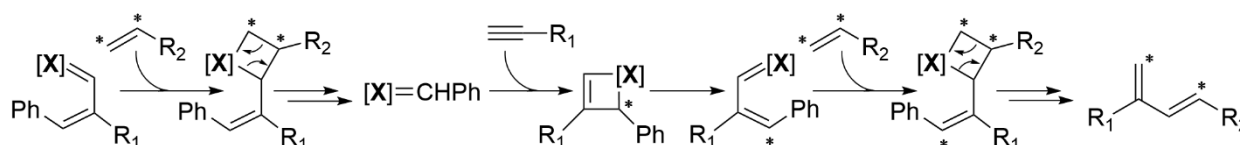
Зная, что все реакции проходят с выходом 100%, можно сделать вывод, что количество вещества рутения в катализаторе и веществе **X₁** равны $\Rightarrow m(xCl + yH_2O) = \frac{0.3179 \text{ г.}}{0.0012159 \text{ моль}} - 101.07 \text{ г/моль} = 160.38 \text{ г/моль}$

. Так как число нецелое, значит **X₁** содержит нечетное кол-во хлора. Вариант с 1 атомом хлора даёт дробное количество молекул воды, равное 6.94, а вариант с 3 атомами хлора даёт остаток, соответствующий трём молекулам воды. Тогда **X₁** – **RuCl₃•3H₂O**.

Используя механизм енинового метатезиса, можно установить структуру **Z**:



Для определения расположения меченых атомов углерода в структуре вещества **Z** необходимо изобразить полный механизм енинового метатезиса с использованием меченых атомов:

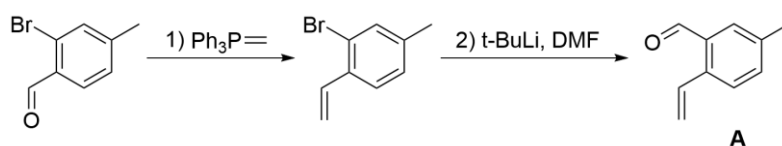


Как видно из представленного механизма, существуют два случая. Первый: только один меченый атом в структуре вещества. Второй: присутствуют 2 радиоактивные метки в

веществе. По условию задачи необходимо изобразить второй случай. Верное расположение меток указано выше.

Рассмотрим подробнее каждую из стадий получения ингибитора холестерина.

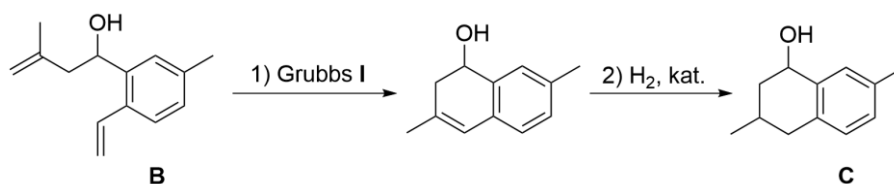
Первая стадия получения вещества **A** является реакцией Виттига, в ходе которой происходит атака карбонильного атома углерода илидом фосфора. Как можно понять из условия задачи, вещество **A** не содержит атомов брома. Следовательно, вторая стадия направлена на связь C-Br. Используя массовую долю кислорода можно найти, что на 1 атом O приходится 146 г/моль. Данная молярная масса соответствует формуле – C₁₀H₁₀O (**A**). Степень ненасыщенности равна 6, соответственно, 4 приходится на бензольное кольцо, 1 - на двойную связь (р-ция Виттига) и последняя - на альдегидную группу, образовавшуюся в



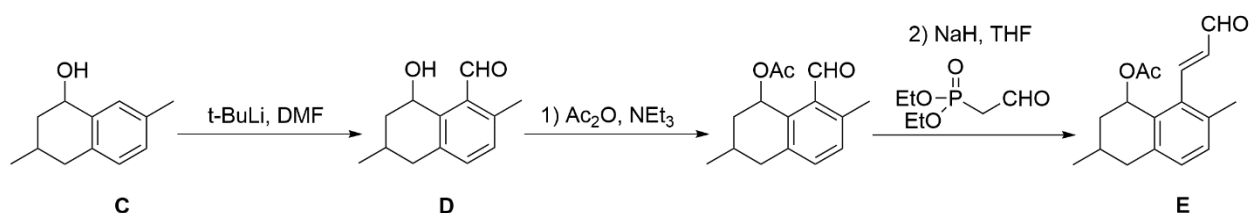
результате реакции формилирования при участии DMF.

По условию задачи, на стадии **A-B** используется аналог реактива Гриньяра. Таким образом, можно изобразить структуру, аналогичную продукту реакции с использованием RMgCl. В дальнейшем, полученное вещество **B** вступает в реакцию алкенового метатезиса. Исходя из условий задачи, можно самостоятельно предположить механизм и путь протекания первой реакции получения **C**. На следующей стадии происходит восстановление промежуточного вещества водородом на катализаторе. Из открытого финального вещества видно, что восстанавливается только двойная связь, которая образовалась на предыдущей стадии.

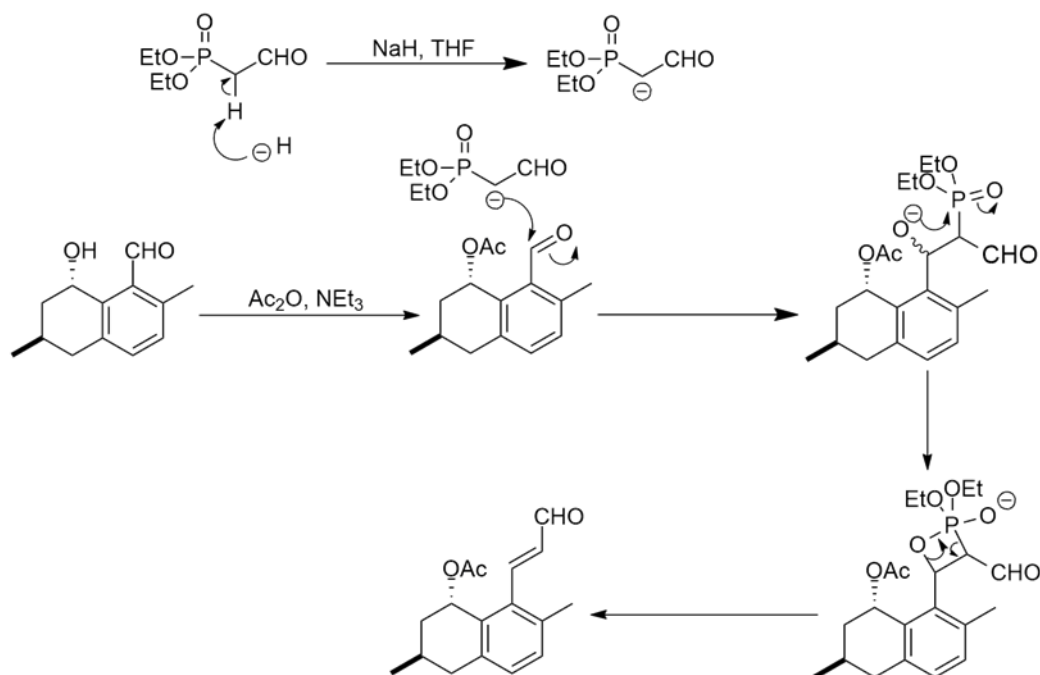
На стадии **C-D** протекает формилирование, аналогичное рассмотренному ранее. Уксусный ангидрид используется на следующей стадии как ацилирующий агент для



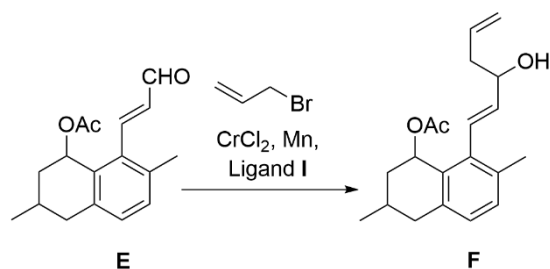
спиртовой группы в веществе **D**. Далее протекает реакция Хорнера-Уодсворта-Эммонса, аналогичная реакции Виттига. Но, если вы не знаете эту реакцию, продукт можно определить с помощью молекулярной формулы вещества **E**. Разница между ацилированным веществом **D** и соединением **E**, составляет C₂H₂. Эта разница соответствует одной двойной связи, что подтверждается структурой финального вещества.



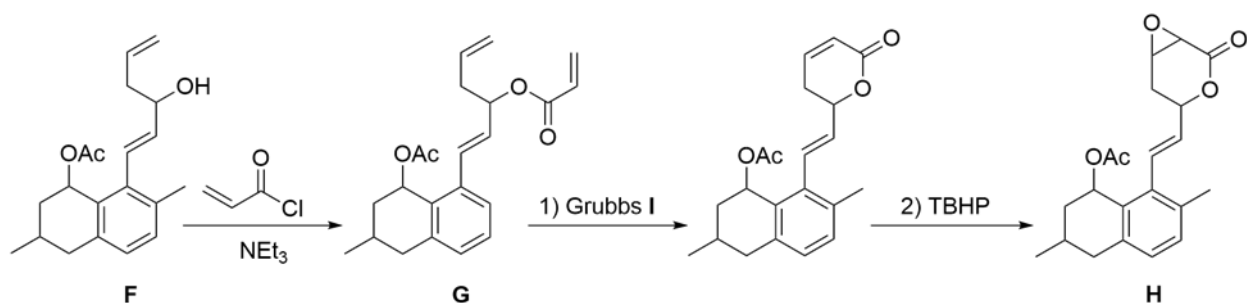
Механизм стадии **D-E**:



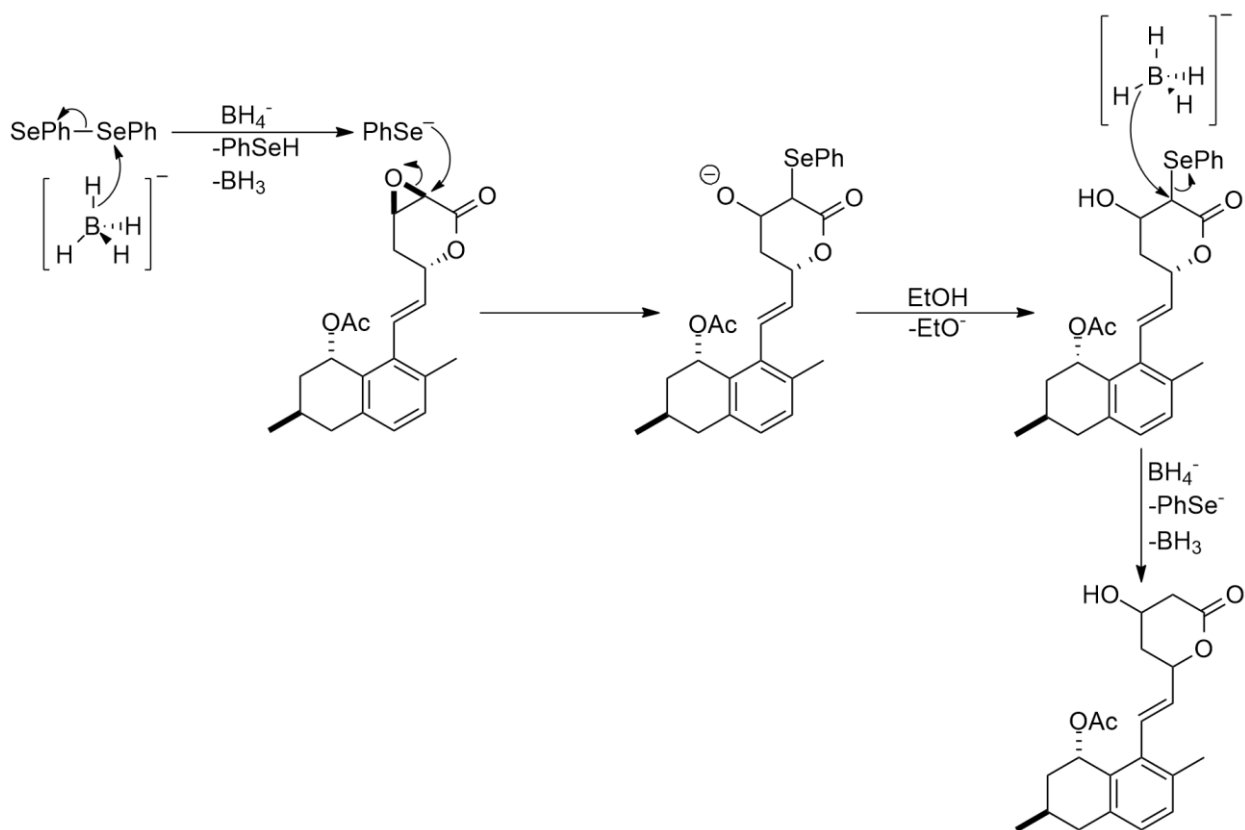
Стадия получения **F** аналогична, по своей сути, стадии получения **B**.



Реакция получения **G** - аналог ацилирования спиртовой группы. Получение **H** проходит в два этапа. Сначала протекает алкеновый метатезис, который можно изобразить, используя приведенные механизмы. Далее – эпоксирирование с использованием трет-бутилгидропероксида (ТВНР). К этому выводу можно прийти, если посмотреть на структуру ТВНР. В нем содержится связь O-O, такая же, как в перекиси водорода или mCPBA. Обратив внимание на связь и итоговый продукт (отсутствие двойной связи и новый атом кислорода), можно констатировать, что ТВНР – эпоксирующий агент.



На последней стадии происходит получение аниона PhSe^- , атакующего эпоксидный цикл, который далее раскрывается. Полученная связь C-Se восстанавливается боргидридом натрия:



Литература: M. Inoue, M. Nakada, J. Am. Chem. Soc., 129, 4164 (2007)

Система оценивания

№	Содержание	Балл
1	Элемент X, соединение X ₁ , строение катализатора Граббса	По 1 баллу, итого 3 балла
2	Структура соединения Z	2 балла
3	Правильное указание атомов с радиоактивной меткой (верное совпадение одной метки – 0 баллов)	2 балла
4	Структурные формулы A – H	По 1 баллу, итого 8 баллов

Итого 15 баллов

Решение задачи 11-5 (Болматенков Д.Н.)

Процесс каталитического превращения азота и водорода в аммиак называется процессом Боша-Габера. Он был открыт Фрицем Габером и Карлом Бошем.

Горючие газы несколько легче воздуха – HCN, C₂H₂, C₂H₄, CO, B₂H₆. Из этих газов путём необратимого гидролиза могут быть получены только ацетилен и диборан, однако первый является наиболее вероятным вариантом (F – C₂H₂). Тогда C – ацетиленид, который может быть получен восстановлением карбоната A углеродом (B – углерод). В этой реакции выделяется угарный газ (D – CO). Наиболее доступным ацетиленидом является CaC₂. Тогда A – CaCO₃. Взаимодействие CaC₂ с азотом даёт цианамид кальция CaCN₂ (E).

Составим систему уравнений с двумя неизвестными:

$$0.5 = \frac{Kp_s}{1 + Kp_s}$$

$$0.6 = \frac{K(p_s + 1)}{1 + K(p_s + 1)}$$

Решение данной системы даёт $K = 0.5$, $p_s = 2$.

Доля свободной поверхности (которая в уравнении реакции обозначается как θ) будет составлять $(1 - \theta_{H_2} - \theta_{N_2})$, а в остальном выражения для констант равновесия будут идентичны приведённому в условии уравнению 1:

$$K_1 = \frac{\theta_{H_2}}{p_{H_2}(1 - \theta_{H_2} - \theta_{N_2})}$$

$$K_2 = \frac{\theta_{N_2}}{p_{N_2}(1 - \theta_{H_2} - \theta_{N_2})}$$

Если выразить из второго уравнения θ_{N_2} и подставить в первое уравнение, то после некоторых преобразований получим:

$$\theta_{H_2} = \frac{K_1 p_{H_2}}{1 + K_1 p_{H_2} + K_2 p_{N_2}}$$

Выражение для константы равновесия реакции будет иметь вид:

$$K_3 = \frac{\theta_H^2}{p_{H_2}(1 - \theta_H)^2}$$

Для удобства перенесём p_{H_2} в левую часть выражения и извлечём квадратный корень:

$$\sqrt{K_3 p_{H_2}} = \frac{\theta_H}{(1 - \theta_H)}$$

Выражение для θ_H будет иметь вид:

$$\theta_H = \frac{\sqrt{K_3 p_{H_2}}}{1 + \sqrt{K_3 p_{H_2}}}$$

При совместном протекании недиссоциативной и диссоциативной адсорбции водорода выражения для констант равновесия K_1 и K_3 изменятся:

$$K_1 = \frac{\theta_{H_2}}{p_{H_2}(1 - \theta_{H_2} - \theta_H)}$$

$$K_3 = \frac{\theta_H^2}{p_{H_2}(1 - \theta_H - \theta_{H_2})^2}$$

Как и ранее, извлечём корень из второго выражения:

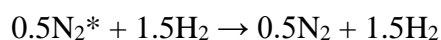
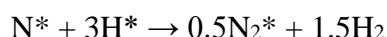
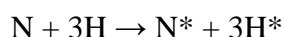
$$\sqrt{K_3 p_{H_2}} = \frac{\theta_H}{(1 - \theta_H - \theta_{H_2})}$$

Это позволит свести вывод к тому, что уже был проделан в пункте 4. Итоговые выражения будут иметь вид:

$$\theta_H = \frac{\sqrt{K_3 p_{H_2}}}{1 + K_1 p_{H_2} + \sqrt{K_3 p_{H_2}}}$$

$$\theta_{H_2} = \frac{K_1 p_{H_2}}{1 + K_1 p_{H_2} + \sqrt{K_3 p_{H_2}}}$$

Для расчёта энтальпии недиссоциативной адсорбции азота рассмотрим процессы:



Данная последовательность представляет собой замкнутый цикл. Энтальпии трёх реакций известны, а энтальпия четвёртой реакции может быть найдена как:

$$\Delta_r H^\circ = 336 - 270 - 62 = 4 \text{ ккал/моль}$$

Это энтальпия процесса десорбции на 0.5 моль азота. Энтальпия процесса адсорбции на 1 моль азота равна -8 ккал/моль.

Энтальпия адсорбции азота может быть найдена как разность энтальпий превращения газообразного и адсорбированного NH_3 в $(NH_2 + H)$:

$$\Delta_{\text{адс.}} H^\circ(NH_3) = 113 - 125 = -12 \text{ ккал/моль.}$$

Процесс образования NH_3 в газовой фазе из $(N + 3H)$ включает стадии с энтальпиями -75, -93, и -113 ккал/моль. Средняя энергия связи N-H может быть найдена усреднением этих величин с учётом знака:

$$E(N-H) = (75 + 93 + 113)/3 = 93.7 \text{ ккал/моль.}$$

Для расчёта энтальпии образования аммиака необходимо рассмотреть цикл, включающий атомизацию азота и водорода и превращение газообразных атомов в аммиак:

$$\Delta_{\text{обр}} H^\circ(NH_3) = 270 - 75 - 93 - 113 = -11 \text{ ккал/моль}$$

Температурная зависимость константы равновесия задаётся уравнением:

$$\ln K = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}$$

Запишем это выражение для двух температур и найдём разность этих уравнений:

$$\ln \frac{K_1}{K_2} = -\frac{\Delta_r H^\circ}{RT_1} + \frac{\Delta_r H^\circ}{RT_2} = \frac{-11 \cdot 4.184 \cdot 1000}{8.314} \left(\frac{1}{400 + 273} - \frac{1}{500 + 273} \right) = -1.064$$

Откуда $K_1/K_2 = 0.345$, то есть константа равновесия реакции увеличится в 2.9 раза.

Система оценивания

№	Содержание	Балл
1	Фамилии учёных	По 0.5 б, итого 1 б за пункт
2	Формулы веществ А-Г	По 0.5 б, итого 3 б за пункт
3	Величина константы	1 б
4	Выражения для констант Выражение для степени заполнения	По 0.5 б 1 б, итого 2 б за пункт
5	Выражение для константы Выражение для степени заполнения	1 б 2 б, итого 3 б за пункт
6	Выражение для степени заполнения	2 б
7	Расчёт четырёх значений энтальпии	По 0.5 б, итого 2 б за пункт
8	Величина изменения константы	1 б

Итого 15 баллов