

**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»  
2025/2026 учебный год**

**Комплект заданий теоретического тура**

**11-й класс**

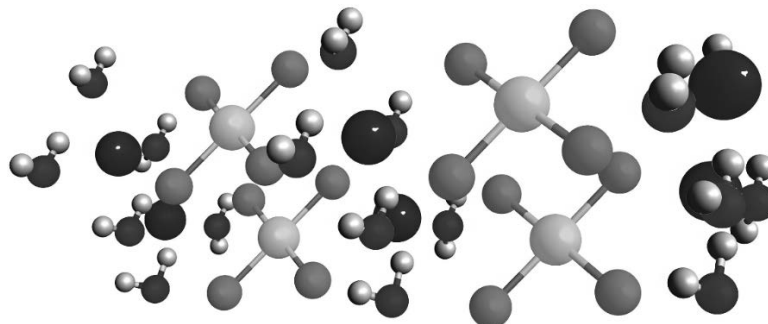
Контактные данные

сайт: <https://malun.kpfu.ru/mendeleev>  
telegram: <https://t.me/potomkimendeleeva>  
email: [ammoniy.olimpiada@mail.ru](mailto:ammoniy.olimpiada@mail.ru)  
тел.: +7(843)206-54-54 (5403)

## Теоретический тур. 11 класс

### Задача 11-1

Бинарное соединение **X**, используемое для синтеза целого ряда комплексов, получают восстановлением желто-оранжевой соли **Y** (фрагмент его структуры приведен ниже) иодидом калия в водном растворе, причем для получения 0.052 г **X** требуется 0.064 г **Y**.



В этой задаче речь пойдет о комплексах, полученных взаимодействием **X** и фосфорсодержащего лиганда **L** ( $w_P = 16,12\%$ ). В ЯМР  $^1\text{H}$  спектре для **L** наблюдается два сигнала – триплет ( $\delta = 3,75\text{--}3,90$  ppm) и мультиплет ( $\delta = 7,2\text{--}7,4$  ppm), интенсивности которых относятся как 1:10.

1. Определите соединения **X**, **Y** и **L**, напишите уравнение реакции получения **Y**.

Вещество **I** синтезировали по следующей методике: к 0.795 г **L**, растворенного в дихлорметане, добавили суспензию 0.670 г **X** (также в  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), после чего при активном перемешивании добавляли стехиометрическое количество  $\text{Ag}[\text{AsF}_6]$ . После фильтрации и промывки продукта было получено 1.681 г бесцветных кристаллов **I**, содержащих в своем составе катион **K1**. Дополнительно известно, что при измерении молярной электропроводности **I** в полярных растворителях значения оказались близки к таковым для  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ .

2. Определите вещество **I**, ответ подтвердите расчетом. Изобразите строение катиона **K1**.

При замене в описанной выше методике  $\text{Ag}[\text{AsF}_6]$  на  $\text{K}[\text{AsF}_6]$  можно получить соединения **II** и **III**, полностью совпадающие по составу, но отличающиеся строением катионов (однако все они структурно родственны **K1**). Так, вещество **II** содержит только катион **K2**, а вещество **III** – изомерные катионы **K2** и **K3** в соотношении 1:1. Катион **K2** в своей структуре содержит на один мостиковый фрагмент больше, чем **K1** и **K3**. Известно, что из исходной навески в 0.670 г **X** можно получить 1.617 г вещества **II** или **III** (зависит от температуры процесса).

3. Определите вещества **II** и **III**, аргументируйте свой ответ. Изобразите строение катионов **K2** и **K3**.

Интересно, что **K2** и **K3** различимы лишь в кристалле – методами РСА и твердофазного ЯМР  $^1\text{H}$ , в то время как в растворе наблюдаются обратимые динамические процессы. Так, в спектре  $^1\text{H}$  для твердого образца **II** наблюдается два сигнала в области около 4,5 ppm, в то время как при проведении измерения в растворе  $\text{CDCl}_3$  в этой области остается лишь один.

4. Дайте объяснение этому факту, схематично изобразив динамический процесс, протекающий с катионами в растворе.

## Задача 11-2

Соли **I-V** содержат в своем составе элементы-соседи **X** и **Y** и могут быть получены следующим путем.

Соль **I** образуется при восстановлении бинарного вещества **A** ( $w_X = 51.32\%$ ) металлическим калием в ДМФА и последующей обработке бромидом **B** органического катиона. Двухзарядный анион соли **I** содержит 2 пятичленных цикла с общим ребром и по 2 типа атомов каждого элемента. Масс-спектр бромида **B** содержит пики с  $m/z$  равным 339, 262, 108.

Соль **II** образуется при реакции вещества **A** с тремя эквивалентами бинарной калиевой соли **B** ( $w_K = 24.82\%$ ) с последующей обработкой солью **B**. Анион соли **II** содержит шестичленный цикл, два типа атомов **X** и один тип атомов **Y**. На взаимодействие с 131 мг **A** требуется 201 мг **B**, причем все атомы **Y** переходят в этом процессе в состав аниона соли **II**.

Соль **III** может быть получена при реакции соли **I** с карбонилем **Г**. Единственным побочным продуктом этой реакции, кроме  $CO$ , является соль **II**. Двухзарядный анион соли **III** содержит металл с КЧ 7, по два типа атомов **X** и **Y**. Структура аниона соли **III** содержит трёхчленные и пятичленные хелатные циклы. Соль **III** кристаллизуется в ячейке с триклинной сингонией и содержит 0.5 молекул кристаллизационного ДМФА на одну формульную единицу ( $a = 13.114 \text{ \AA}$ ,  $b = 19.250 \text{ \AA}$ ,  $c = 11.791 \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 98.85^\circ$ ,  $\beta = 108.81^\circ$ ,  $\gamma = 88.86^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho = 2.056 \text{ г/см}^3$ ).

Соль **IV** может быть получена при реакции соли **I** с карбонилем **Д**. Анион соли **IV** содержит только пятичленные циклы, а также два типа атомов **Y** и три типа атомов **X**.

Соль **V** может быть получена при реакции соли **I** с карбонилем **Е**. Анион соли **V** содержит по два типа атомов **X** и **Y**, два трехчленных и пятичленных циклы.

Карбонилы **Г**, **Д** и **Е** массой 1.000 г сожгли на воздухе, полученную газовую смесь пропустили через раствор известковой воды и измерили массы образовавшихся осадков.

		Остаток после сгорания	Масса осадка
<b>Г</b>	Желтая жидкость	Кирпично-красный порошок	2.555 г
<b>Д</b>	Желтые кристаллы	Темно-коричневый порошок	2.567 г
<b>Е</b>	Бесцветные кристаллы	Желтый порошок	1.707 г

1. Определите неизвестные вещества и изобразите структурные формулы карбонилы **Г-Е** и анионов солей **I-V**

2. Масс спектр соединения **B** также содержит достаточно высокий пик с  $m/z$  183. Предложите строение соответствующей частицы.

*Дополнительная информация:*

- Объем триклинной элементарной ячейки:

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2\cos\alpha\cos\beta\cos\gamma}$$

- Соли **III** и **V** содержат одинаковые лиганды
- Анионы солей **III – V** не содержат связей **X-X**

Соль	Массовая доля <b>X</b> , %	Массовая доля <b>Y</b> , %	КЧ металла
<b>IV</b>	27.47	15.64	6
<b>V</b>	25.73	24.41	8

## Задача 11-3

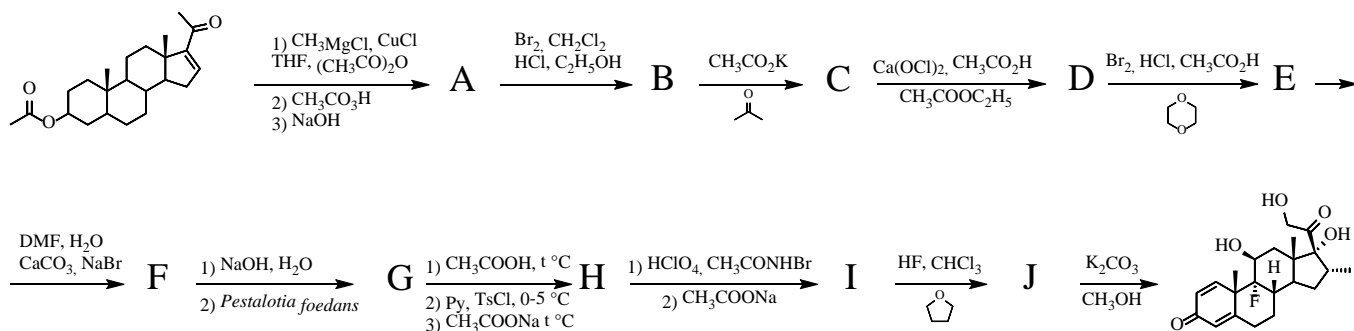
*Сознание своей болезни и готовность лечиться - уже начало исцеления.*

© Мигель де Сервантес

Весной 2020 года в мире была объявлена пандемия коронавируса. Заболевание, вызванное новым типом коронавируса SARS-CoV-2, получило официальное название COVID-19. С начала 2020 по 2021 год несколько сотен фармацевтических компаний, биотехнологических фирм, университетских исследовательских групп и медицинских организаций разрабатывали терапевтические кандидаты для лечения заболевания COVID-19 на различных стадиях доклинических или клинических исследований.

В первые месяцы врачам и исследователям приходилось практически “наугад” искать решение в экстремальных условиях. Активно применялись препараты, разработанные еще в середине прошлого века. Одним из подобных оказался Дексаметазон. Это глюкокортикостероид, представляющий собой метилированное производное фторпреднизолона. Дексаметазон улучшает выживаемость госпитализированных пациентов с COVID-19, получающих кислород или находящихся на ИВЛ и назначался только тяжелобольным и критическим пациентам.

Ниже представлена одна из методик синтеза дексаметазона:



1. Приведите структуры соединения **A – J**, если известно, что соединение **G** содержит первичную, вторичную и третичную гидроксильные группы, а соединение **H** только третичную гидроксильную группу. Стереохимию указывать не обязательно.

2. Напишите механизм получения соединения **A**.

3. Почему в реакции из **B** в **C** в качестве растворителя использован ацетон?

4. Какую роль играют стероиды и, в частности, желчные кислоты в организме?

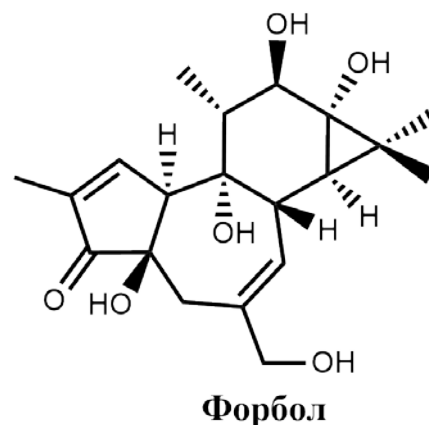
## Задача 11-4

*«Под деревом манцинеллы, от которого исходит такая сладкая тень, что в ней хочется заснуть навеки, тот, кто заснет, уже не проснется»*

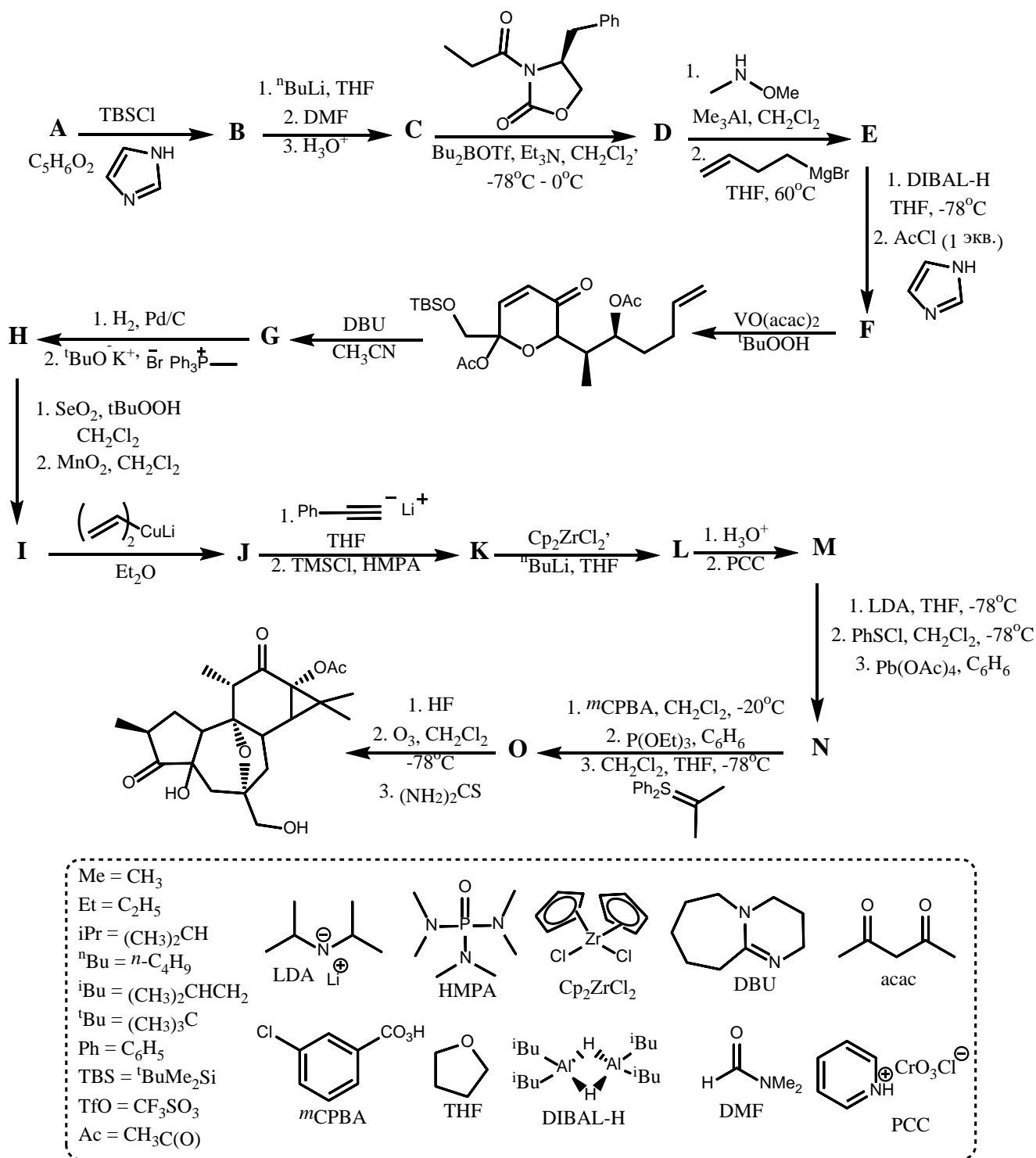
Прогуливаясь по пляжам тропических берегов Флориды, Кариб или Мексики можно порой встретить дерево, помеченное красной табличкой, крестом или кольцом из красной веревки. Несмотря на вызываемое этим жестом любопытство, огороженное дерево является самым ядовитым на планете. Его особенность заключается в том, что попадает в организм без прямого контакта с деревом. Предупреждающая красная табличка, прибитая к стволу, гласит:

**«Опасно! Манцинелла. Не прикасайтесь к дереву, не стойте под деревом во время дождя, не сжигайте дрова, не ешьте плоды»**

Высокую токсичность манцинелловому дереву (*Hippomane mancinella*) придаёт млечный сок, который богат дитерпеновыми соединениями из ряда тиглиана и дафнана. Одним из таких является форбол: при попадании на кожу он вызывает химические ожоги и разрушение тканей, при попадании внутрь (например, при поедании плодов дерева) приводит к отеку языка, горла, внутренним ожогам пищевода и в крайних случаях – к удушью. Однако, столь опасное вещество имеет свой медицинский потенциал, например, его производные применяют для изучения онкогенеза, механизма клеточной сигнализации на токсическое действие.



Рассмотрим часть пути асимметрического синтеза форбола.



1. Приведите структурные формулы зашифрованных на схеме веществ А-О без учёта стереохимии, если известно, что действие DBU на стадии получения вещества G приводит к активации 1,5-диполя, вступающего в реакцию [5+2]-циклоприсоединения.

### Задача 11-5

Представьте себе ситуацию, когда одно вещество может существовать в виде двух изомеров, которые в одной и той же реакции дают разные продукты. Это очень распространенная ситуация в органической химии, а кинетическая схема, описывающая этот случай, приведена на рис. 1. Ее изучение и теоретическое описание имело большое значение для физической органической химии.



Рис. 1. Обсуждаемая выше кинетическая схема.

Соотношения между константами определяют некоторые крайние случаи – режимы проведения реакций.

**Случай 1:**  $k_{21}, k_{34} \gg k_{23}, k_{32}$

**Случай 2:**  $k_{21}, k_{34} \ll k_{23}, k_{32}$

Разберем подробнее первый случай.

1. Схематично изобразите энергетический профиль (зависимость внутренней или свободной энергии от координаты реакции) превращения  $A_1 \leftarrow A_2 \rightleftharpoons A_3 \rightarrow A_4$  на одном графике для случая  $k_{21}, k_{34} \gg k_{23}, k_{32}$ .

Такое соотношение между константами характерно для многих фотохимических реакций. Ниже приведена часть схемы превращения дизамещенного циклогексана под воздействием света. Образующиеся в обоих случаях частицы (3 и 4) дают сигнал в спектре ЭПР, а в превращении  $2 \rightarrow 4$  существенно возрастает энтропия, чего не наблюдается при образовании 3.

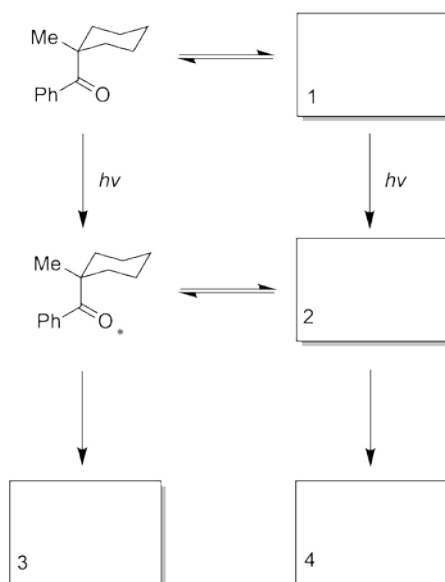
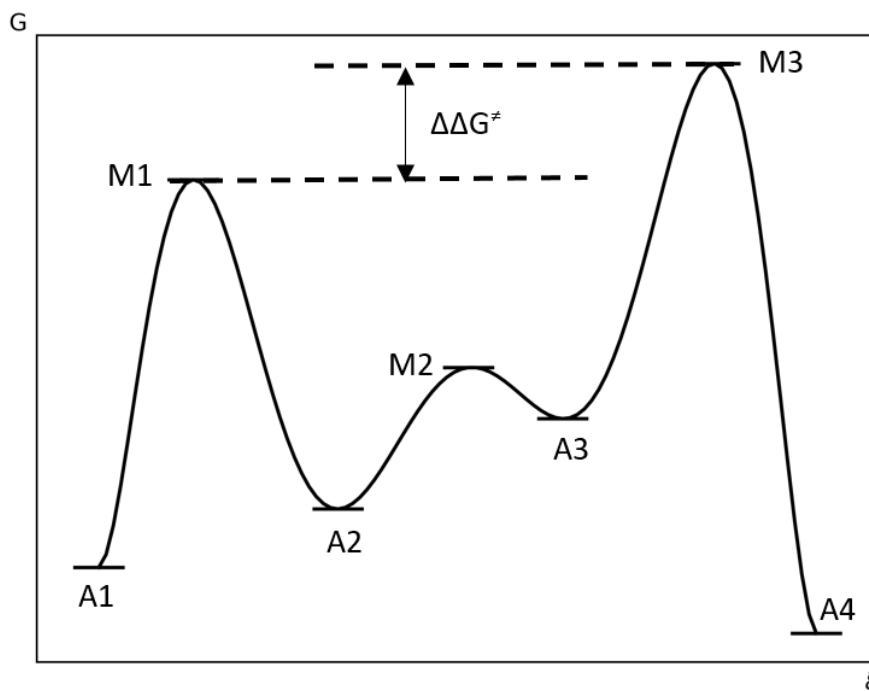


Рис. 2. Схема фотохимического превращения замещенного циклогексана.

2. Изобразите структурные формулы частиц 1 – 4. Под одним номером может быть зашифровано больше одной частицы.

Перейдем ко второму случаю, когда равновесие между изомерами устанавливается быстро, а их превращение в продукты происходит медленно. Такой ситуации отвечает следующий энергетический профиль реакции:



**Рис. 3.** Энергетический профиль реакции при  $k_{21}, k_{34} \ll k_{23}, k_{32}$

**3.** Перенесите схему в свой лист ответов, сохранив ключевые особенности. Чему соответствуют максимумы кривой, обозначенные M1-M3? Покажите на графике  $\Delta G^\circ$  реакции  $2 \rightarrow 3$  и  $\Delta G_{21}^\ddagger$  и  $\Delta G_{34}^\ddagger$  (энергии Гиббса активации реакций  $2 \rightarrow 1$  и  $3 \rightarrow 4$ ).

Для реакций, характеризующихся подобной энергетической диаграммой, справедлив принцип Куртина-Гаммета:

«относительные количества продуктов, образующихся из двух конформеров, не зависят от относительных заселенностей конформаций и зависят только от разницы в свободной энергии переходных состояний, при условии, что скорости реакции ниже, чем скорости конформационного взаимопревращения».

**4.** Почему этот принцип сформулирован именно для конформеров, а не других типов изомеров? Выведите зависимость соотношения  $[A_4]/[A_1]$  от констант скоростей  $k_{21}$ ,  $k_{34}$  и константы равновесия  $K = k_{23} / k_{32}$ . Каким приближением Вы воспользовались? Соплассуется ли напрямую полученное Вами выражение с принципом Куртина-Гамметта? Примите, что начальные концентрации  $A_1$  и  $A_4$  в системе равны 0.

**5.** Используя уравнение Эйринга и другие известные Вам соотношения, докажете справедливость принципа Куртина-Гамметта.

Несмотря на удивительную полезность, такой анализ не дает возможности определить константу равновесия  $K$  кинетическими методами. Чтобы обойти эти ограничения, Винстейн

и Холнесс предложили ввести новую константу  $k_{WH}$  – так, что  $r_{21} + r_{34} = k_{WH}([A_2] + [A_3])$  (иначе говоря, эффективную константу скорости суммарной реакции).

6. Получите выражение для  $K$  через  $k_{WH}$ ,  $k_{21}$  и  $k_{34}$ .

Для определения  $\Delta G^\circ_{23}$  взаимопревращения между аксиальным и экваториальным конформерами циклогексанола было проведено три опыта по окислению спирта до кетона реактивом Джонса. Результаты экспериментов приведены в таблице ниже.

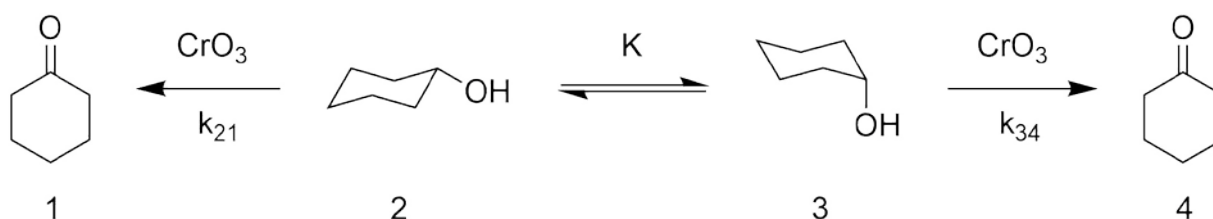


Рис. 4. Схема превращений циклогексанола.

Субстрат	Температура, °С	$10^3 k$ , л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup>
	25	5.84
	50	42.1
	25	4.72
	50	29.9
	25	14.0
	50	76.3

В дальнейшем считайте, что *трет*-бутилциклогексанола не вступают в конформационное равновесие.

7. Изобразите самые стабильные конформации двух приведенных в таблице изомеров *трет*-бутилциклогексанола. Какое допущение необходимо сделать, чтобы на основе приведенных экспериментальных данных определить  $K$  для незамещенного циклогексанола?

8. Для незамещенного циклогексанола определите  $K$ ,  $\Delta G^\circ_{23}$  при температуре 25°C.

9. Для незамещенного циклогексанола определите  $\Delta H^\ddagger_{21}$ ,  $\Delta S^\ddagger_{21}$ , считая, что они не зависят от температуры.

Справочная информация:

Уравнение Эйринга:  $k = \frac{k_B T}{h} e^{\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}}$ , где  $k$  – константа скорости реакции,  $k_B$  – постоянная

Больцмана,  $h$  – постоянная Планка,  $T$  – температура,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $\Delta G^\ddagger$  – энергия Гиббса активации реакции.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$$

$$R = 8.314 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$$

$$k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж} \cdot \text{К}^{-1}$$

$$h = 6.626 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$$