

## Раздел I. Неорганическая химия

### Задача 1 (автор Лиханов М.С.)

1. В современной химической лаборатории остро стоит вопрос экономного расходования реактивов, особенно если они содержат дорогостоящие компоненты. В некоторых случаях, например при работе с благородными металлами, приходится их выделять (регенерировать) после окончания работы и использовать повторно. Из приведенных в первой части данных можно рассчитать молярную массу соединения  $A_3B$ , учитывая, что число формульных единиц составляет 1. Для этого воспользуемся формулой:

$$M(A_3B) = V_{\text{э.я.}} \cdot d \cdot N_A / Z = (3.887 \cdot 10^{-8})^3 \cdot 14.674 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} / 1 = 518.8 \text{ г/см}^3.$$

Из реакции выпадения осадка с нитратом аммония после растворения в царской водке исходного соединения следует то, что благородный металл **B** это платина. Тогда масса **A** – 107.9 – следовательно этот элемент серебро, а исходное соединения  $Ag_3Pt$ .

**A** – Ag, **B** – Pt.

Реакция растворения в царской водке:



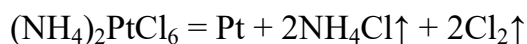
Правильным считается реакция и с образованием других растворимых солей серебра:



Прибавление нитрата аммония вызывает образование желтого осадка:



Термическое разложение гексахлорплатината аммония приводит к получению мелкодисперсной платины – «платиновой черни»:



(по 0.6 балла за каждое вещество и реакцию, 1 балл за расчет, всего 4.6 балла)

2. Для расчета количества регенерированной платины необходимо определить массу выпавшего гексахлороплатината аммония. Для этого следует рассчитать равновесные концентрации ионов  $PtCl_6^{2-}$  и  $NH_4^+$  после выпадения осадка и подставить их в выражение для произведения растворимости.

В 50 мл раствора после растворения в царской водке  $n(H_2PtCl_6) = n(Ag_3Pt) = 1.9275 \cdot 10^{-3}$  моль, тогда концентрация ионов  $[PtCl_6]^{2-}$  при смешении растворов до выпадения осадка составила  $[PtCl_6^{2-}] = 1.9275 \cdot 10^{-3} / 0.1 = 1.9275 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Аналогично концентрация ионов  $NH_4^+$  до выпадения осадка была  $[NH_4^+] = 0.05$  моль/л (1 балл).

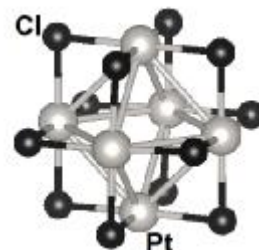
После выпадения осадка концентрации ионов составили:  $[PtCl_6^{2-}] = 1.9275 \cdot 10^{-2} - x$  моль/л,  $[NH_4^+] = 0.05 - 2x$  моль/л, где  $x$  – количество моль осадка, выпавшего из 1 литра раствора, тогда:  $(1.9275 \cdot 10^{-2} - x) \cdot (0.05 - 2x)^2 = 9 \cdot 10^{-6}$  (1 балл).

54-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2020	
II теоретический тур	Решения

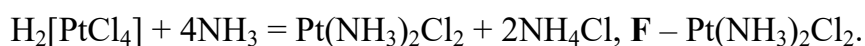
Решая это уравнение, получим один корень, имеющий смысл:  $x = 9.68 \cdot 10^{-3}$ . Тогда, из 100 мл раствора выпало  $9.68 \cdot 10^{-4}$  моль осадка  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$  (1 балл).

После разложения гексахлороплатината аммония на воздухе образуется  $9.68 \cdot 10^{-4}$  моль платины. Таким образом, из начальных  $1.9275 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{Ag}_3\text{Pt}$  было получено  $9.68 \cdot 10^{-4}$  моль Pt, то есть было восстановлено  $9.68 \cdot 10^{-4} / 1.9275 \cdot 10^{-3} \approx 50.2\%$  платины (0.1 балла, всего 3.1 балла)

3. Формулу вещества **D** можно получить из приведенного кристаллического строения соединения, в котором структурной единицей является кластер  $\text{Pt}_6\text{Cl}_{12}$  (см. рис). **D** –  $\text{PtCl}_2$ . Растворение  $\text{PtCl}_2$  в соляной кислоте на холоду:



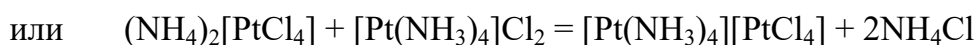
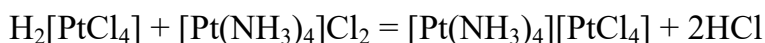
При быстром неконтролируемом прибавлении аммиака к раствору  $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$  образуется т.н. «соль Пейроне» – *цис*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ , который при нагревании изомеризуется в «хлорид II основания Рейзе» – *транс*- $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$ :



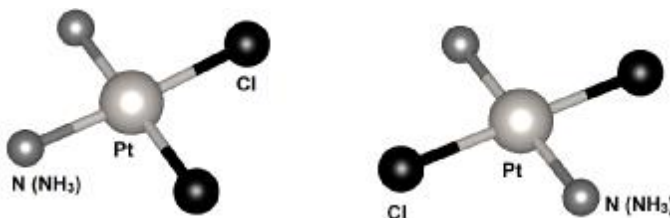
Медленное добавление аммиака к раствору  $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$  приводит к образованию другого соединения, которое имеет брутто-формулу такую же, как и **F**, однако другое строение:



Формально данную реакцию можно представить как последовательное образование в растворе комплексных частиц  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ , которые с исходным хлоридным комплексом образуют **G** (по 0.7 балла за каждое вещество и реакцию, всего 4.9 балла):

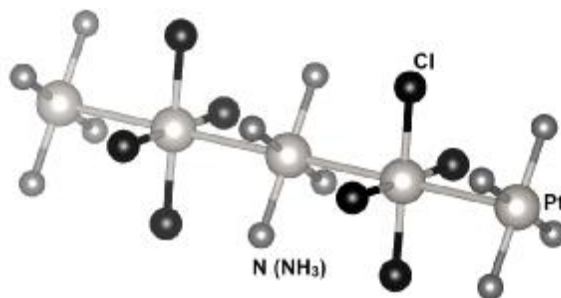


4.  $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$  имеет плоскочетырёхугольное строение и 2 геометрических изомера (*цис*- и *транс*-) (по 0.7 балла за каждую структуру, всего 1.4 балла):



5. В кристаллической структуре  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  происходит последовательное чередование квадратов комплексного катиона  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$  и комплексного аниона  $[\text{PtCl}_4]^{2-}$ . Разделение лигандов – аммиака и хлорид-иона также согласуется с формальными увеличением молекулярной массы в 2 раза в сравнении с *цис-транс* изомерами. Иногда,

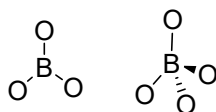
соединения типа  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  называют неорганическим полимером за счет того, что атомы платины образуют бесконечную цепочку (0.5 балла):



6. В литературе известно тривиальное название  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4][\text{PtCl}_4]$  – «соль Магнуса» по имени её первооткрывателя (0.5 балла).

## Задача 2 (автор Хвалюк В.Н.)

1. В группе  $\text{BO}_3$  атом бора находится в  $sp^2$ -гибридном состоянии и поэтому фрагмент имеет плоское строение (все атомы в одной плоскости). В группе  $\text{BO}_4$  атом бора находится в  $sp^3$ -гибридном состоянии и поэтому фрагмент имеет тетраэдрическое строение (атомы кислорода в вершинах тетраэдра, атом бора – в центре тетраэдра) (по 0.5 балла за фрагмент, всего 1 балл)



2. Реакция синтеза не является окислительно-восстановительной и поэтому с учетом реагентов состав конечного продукта – вещества **X** – можно выразить формулой  $(a\text{Li}_2\text{O} \cdot b\text{B}_2\text{O}_3 \cdot c\text{H}_2\text{O})_n$ .

В описании синтеза сказано, что остался маточный раствор, следовательно, вода была взята в избытке. Конечный продукт **X** представляет собой соль слабой кислоты (полиборатный анион **A**). В таких условиях для синтеза следует брать избыток щелочи для подавления процессов гидролиза. Только ортоборная кислота взята в стехиометрическом количестве (1 балл).

3. При расчете будем исходить из того, что ортоборная кислота взята в стехиометрическом количестве.

С учетом потерь образовалось  $\frac{2.103}{0.820} = 2.565$  г соли **X**.

$$M(\text{H}_3\text{BO}_3) = 61.83 \text{ г/моль.}$$

$$M(\text{B}_2\text{O}_3) = 69.62 \text{ г/моль.}$$

$$M(\text{Li}_2\text{O}) = 29.88 \text{ г/моль.}$$

$$M(\text{H}_2\text{O}) = 18.02 \text{ г/моль.}$$

$$M(\text{Li}) = 6.94 \text{ г/моль.}$$

Для синтеза было взято  $\frac{3.092}{61.83} = 0.0500$  моль  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , что соответствует 0.0250 моль, или  $0.0250 \cdot 69.62 = 1.741$  г  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

54-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2020	
II теоретический тур	Решения

Масса лития в полученной соли равна  $0.0677 \cdot 2.565 = 0.1737$  г, что соответствует  $\frac{0.1737}{2.6.94} = 0.0125$  моль, или  $0.0125 \cdot 29.88 = 0.3735$  г  $\text{Li}_2\text{O}$ .

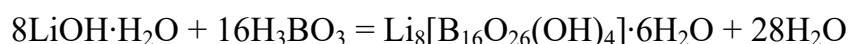
Масса воды в составе полученной соли равна  $(2.565 - 1.741 - 0.3735) = 0.4505$  г, что соответствует  $\frac{0.4505}{18.02} = 0.0250$  моль  $\text{H}_2\text{O}$ .

Простейшая формула **X** –  $(\text{Li}_2\text{O})_{0.0125} \cdot (\text{B}_2\text{O}_3)_{0.0250} \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.0250}$  или  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

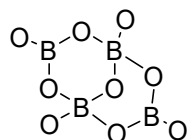
По условию фрагмент **C** содержит 2 группы  $\text{BO}_3$  и 2 группы  $\text{BO}_4$ , т.е. 4 атома бора, соответственно кластер **B** содержит 8 атомов бора, следовательно, в состав аниона **A** входит 16 атомов бора. Поскольку в простейшей формуле **X** содержится только 4 атома бора, то его истинная формула –  $(\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O})_4$  или  $4\text{Li}_2\text{O} \cdot 8\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ .

В каждом фрагменте **C** имеется по одной  $\text{OH}$ -группе, в кластере **B** их две, следовательно, в анионе **A** их – четыре. Т.е. четыре атома водорода (это две молекулы воды) входят в состав аниона **A**. Число молекул кристаллизационной воды будет равно  $(8 - 2) = 6$ . Тогда формула **X** –  $\text{Li}_8[\text{B}_{16}\text{O}_{30}\text{H}_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{Li}_8[\text{B}_{16}\text{O}_{26}(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , а формула аниона **A** –  $[\text{B}_{16}\text{O}_{26}(\text{OH})_4]^{8-}$ . (2 балла за **X** и 1 балл за **A**, всего 3 балла)

4. Уравнение синтеза **X** (1 балл):

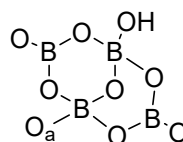
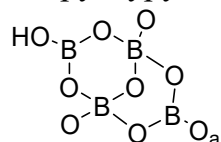


5. Для бора очень характерно образование прочных связей  $\text{B}-\text{O}-\text{B}$ , поэтому каждый из шестичленных циклов во фрагменте **C** должен содержать по три атома бора. С учетом того, что по условию два атома бора должны быть общими, число атомов бора в двух циклах фрагмента **C** должно быть равно 4. По условию в каждом фрагменте **C** должно быть две группы  $\text{BO}_3$  и две группы  $\text{BO}_4$ . Приходим к такой общей для двух фрагментов **C** структуре:



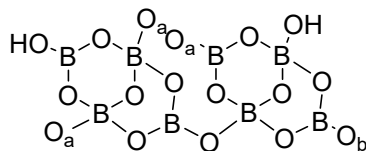
Различие двух фрагментов **C**, входящих в состав кластера **B**, заключается в положении протонированного кислорода. В одной группе он расположен у атома бора в  $sp^3$  гибридном состоянии (группа  $\text{BO}_4$ ), во втором – у атома бора в  $sp^2$  гибридном состоянии (группа  $\text{BO}_3$ ).

Два фрагмента **C** имеют структуру:



Общий (для групп  $\text{BO}_3$  и  $\text{BO}_4$  из разных фрагментов **C**) атом кислорода, через который они связаны, обозначен как  $\text{O}_a$  (по 1.5 балла за каждый фрагмент **C**, всего 3 балла).

6. В кластере **B** фрагменты **C** соединены через общий атом кислорода. Кластер **B** имеет строение:



Общий для фрагментов **B** атом кислорода (через который они связаны) обозначен как  $O_b$ . В каждом фрагменте **B** содержится по три атома кислорода (в анионе **A** их шесть), через которые анионы **A** связаны между собой (эти атомы обозначены  $O_a$ ).

Молекулярная формула **B** –  $B_8O_{13}(OH)_2^{4-}$ . При составлении формулы следует учесть, что три атома кислорода ( $O_a$ ) в каждом кластере **B** являются общими для соседних анионов (т.е. данному кластеру **B** принадлежит только  $3 \cdot 0,5 = 1,5$  атома кислорода), соединенных в 2D-сетку, а один атом кислорода ( $O_b$ ) является общим для двух кластеров **B** в составе аниона **A** (каждому кластеру **B** принадлежит только 0,5 этого атома кислорода). Всего изображенному фрагменту **B** принадлежит  $(13 + 1,5 + 0,5) = 15$  атомов кислорода (2 балла за структуру **B** и 2 балла за молекулярную формулу **B**, всего 4 балла).

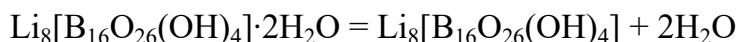
7. Первый пик (при  $160^\circ\text{C}$ ) соответствует температурному интервалу от  $35$  до  $245^\circ\text{C}$ .  
 $M(\text{Li}_8[\text{B}_{16}\text{O}_{26}(\text{OH})_4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}) = 820,6$  г/моль.

В этом интервале потеря 8,77% массы равна  $820,6 \cdot 0,0877 = 71,97$  г/моль, что теоретически соответствует потере 4 молекул воды ( $18,02 \cdot 4 = 72,08$ ).

Разумно предположить, что во втором температурном интервале от  $245$  до  $326^\circ\text{C}$  (с пиком  $291^\circ\text{C}$ ) происходит отщепление оставшихся двух молекул воды с образованием  $\text{Li}_8[\text{B}_{16}\text{O}_{26}(\text{OH})_4]$ .

При дальнейшем нагревании в интервале от  $326$  до  $736^\circ\text{C}$  (пик при  $368^\circ\text{C}$ ) происходит полная дегидратация за счет поликонденсации гидроксогрупп с образованием воды. Уменьшение массы при этом составляет  $820,6 \cdot 0,0439 = 36,02$  г/моль, что соответствует удалению двух молекул воды. Тогда состав **Y** –  $\text{Li}_8[\text{B}_{16}\text{O}_{28}]$  (1 балл).

8. Протекает реакция (1 балл):



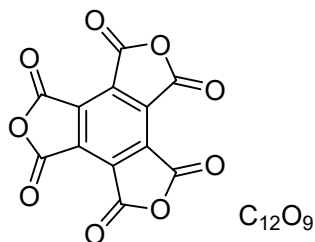
### Задача 3 (авторы Розанцев Г.М., Шварцман В.Е.)

1. Если обозначить **X3** как  $X_aO_2$ , а **X2** как  $X_bO_2$ , то  $A_X(a - b) = 24$ . Атомная масса элемента **X**:  $A_X = 24 / (a - b)$ . При  $b = 1$  и  $a = 2$  она равна  $A_X = 24$  г/моль (Mg не подходит, так как элемент **X** имеет слишком много оксидов). При  $b = 1$  и  $a = 3$   $A_X = 12$  г/моль (0,5 балла). Значит элемент **X** – углерод; тогда оксиды: **X2** –  $\text{CO}_2$ ; **X3** –  $\text{C}_3\text{O}_2$ ; **X5** –  $\text{C}_5\text{O}_2$  ( $M_{\text{C}_5\text{O}_2} - M_{\text{C}_3\text{O}_2} = 24$  г/моль); **X1** –  $\text{CO}$  (короткая связь). В состав **X4** входят:  $6\text{C} + 6\text{CO}_{1,5}$  и его формула  $\text{C}_{12}\text{O}_9$  (2,5 балла, всего 3 балла).

2. Учитывая приведенные в условии длины связей – двойные у  $\text{C}-\text{C}$  (0,128 нм) и тройные и двойные у  $\text{C}-\text{O}$  (0,113 и 0,117 нм) – структурные формулы можно представить в виде:  $\text{C}\equiv\text{O}$ ;  $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ ;  $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$ ;  $\text{O}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{C}=\text{O}$  (1,5 балла).

В случае  $\text{C}_{12}\text{O}_9$  имеются полуторные (0,139 нм) связи  $\text{C}-\text{C}$  в цикле и одинарные (0,149 нм) между циклом и  $\text{CO}_{1,5}$  с длинами связей  $\text{C}-\text{O}$  двойными (0,119 нм) и одинарными

(0.140 нм) (1.5 кислорода в группе CO<sub>1.5</sub>) (0.5 балла, всего 2 балла)

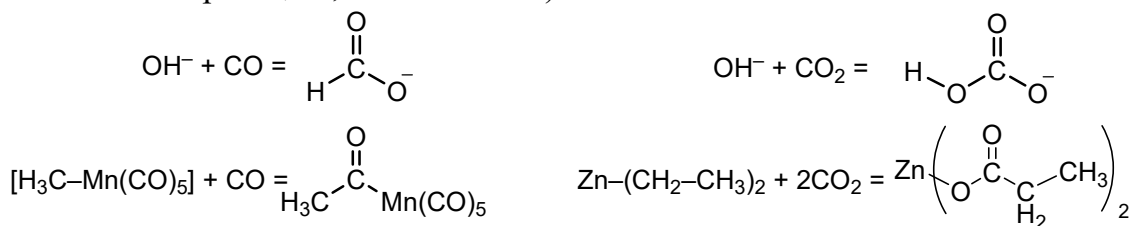


3. В растворе CO<sub>2</sub> в воде имеется несколько равновесий, два из которых:

CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O = H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> с константой K = [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] / [CO<sub>2</sub>] = 1.67·10<sup>-3</sup> и H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> = H<sup>+</sup> + HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> с K<sub>1</sub> = [H<sup>+</sup>][HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] / ([H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] + [CO<sub>2</sub>]) = 4.45·10<sup>-7</sup> (K<sub>a</sub> = [H<sup>+</sup>][HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] / [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>]) (0.5 балла).

Из первого равновесия концентрацию [CO<sub>2</sub>] = [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] / K подставим в выражение для K<sub>1</sub>: K<sub>1</sub> = [H<sup>+</sup>][HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] / ([H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] + [H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>] / K). Далее K<sub>1</sub> = K [H<sup>+</sup>][HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>] / {[H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>](1 + K)} и, наконец, K<sub>1</sub> = K<sub>a</sub>K / (1 + K) (1 балл). Отсюда K<sub>a</sub> = K<sub>1</sub>(1 + K) / K, что позволяет вычислить K<sub>a</sub> = 4.45·10<sup>-7</sup>(1 + 1.67·10<sup>-3</sup>) / 1.67·10<sup>-3</sup> = 2.67·10<sup>-4</sup> (полученное значение отвечает прогнозу Полинга для (ОН)<sub>2</sub>ЭО) (0.5 балла, всего 2 балла).

4. (по 0.5 балла за реакцию, всего 2 балла)

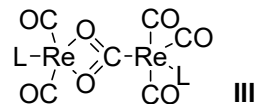
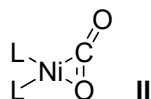
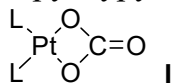


5. Один фосфин заместился на CO<sub>n</sub>, что сопровождается выделением 1/3 фосфина. Тогда I – [Pt{P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>CO<sub>n</sub>], а 16n / (731 + 16n) = 0.0612; n = 3. То есть лигандом в I является CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, а не CO<sub>2</sub> (всего 1.5 балла).

6. Представим сольватированный комплекс II в виде следующей формулы: [Ni{P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>}<sub>n</sub>(CO<sub>2</sub>)<sub>m</sub>]·aC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>. Используя массовые доли из условия, получим два уравнения: 92a / (280n + 44m + 92a + 59) = 0.0943 и 32m / (280n + 44m + 92a + 59) = 0.0437. При одинаковом знаменателе: 92a / 0.0943 = 32m / 0.0437, а отношение m : a = 1 : 0.75. Подставим m = 1 и a = 0.75 в одно из уравнений и получим, что n = 2. В этом случае комплекс II имеет простейшую формулу [Ni{P(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>}<sub>2</sub>(CO<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>·0.75C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (1.5 балла).

Для комплекса III M = m / v = 6.143 / 4.445·10<sup>-3</sup> = 1382 г/моль, что указывает на его биядерное строение. Тогда с учетом выделения монооксида углерода и муравьиной кислоты можно записать уравнение: 2ReC<sub>31</sub>H<sub>27</sub>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> = CO + HCOOH + Re<sub>2</sub>C<sub>60</sub>P<sub>4</sub>O<sub>7</sub>H<sub>52</sub> и формулу III – [ {(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> } (CO)<sub>2</sub>ReCO<sub>2</sub>Re(CO)<sub>3</sub> { (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> } ] (1.5 балла)

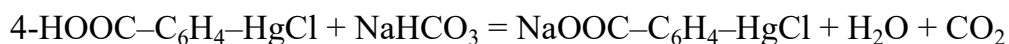
7. Используя данные рентгеноструктурного анализа, приведенные в таблице, можно изобразить структурные формулы синтезированных комплексов (L – алкилфосфин) (по 0.5 балла за структуру, всего 1.5 балла):



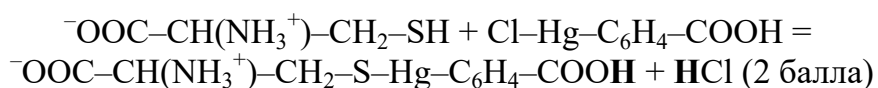
## Раздел II. Аналитическая химия

### Задача 1 (автор Беклемишев М.К.)

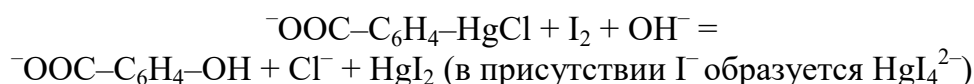
1. а) 5.00 мл 0.0375 М раствора  $\text{VzHgCl}$  – это 0.1875 ммоль, 1.80 мл 0.104 М гидрокарбоната – 0.1872 ммоль, то есть титруется один протон (2 балла):



б) Реакция с цистеином: 0.375 ммоль – это вдвое больше количества  $\text{VzHgCl}$ . Однако сам цистеин  $\text{OOC-CH(NH}_3^+)\text{-CH}_2\text{-SH}$  имеет два протона, причем оба с  $pK_a \approx 10$ , поэтому они не оттитровываются гидрокарбонатом при pH 7–8. Однако на этот раз титрование гидрокарбонатом дало  $3.6 \cdot 0.104 = 0.374$  ммоль протонов, или вдвое больше, чем взято  $\text{VzHgCl}$ . Значит, в продуктах реакции  $\text{VzHgCl}$  с цистеином имелось два протона: карбоксильной группы исходного реагента и высвободившейся соляной кислоты:

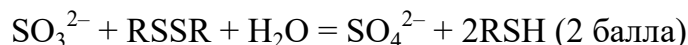


2. а) Иода взято  $5 \cdot 0.05 = 0.25$  ммоль, тиосульфата потребовалось 0.1 ммоль, уравнение реакции  $\text{I}_2 + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} = 2\text{I}^- + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ , то есть иода оттитровано 0.05 ммоль, или прореагировало иода  $0.25 - 0.05 = 0.2$  ммоль. В аликвоте содержалось 1/10 от массы навески, или 74 мг  $\text{VzHgCl}$ , или (мол. масса 357 г/моль) 0.207 ммоль. Видимо, взаимодействие  $\text{VzHgCl}$  с иодом протекает в соотношении 1:1, причем это должна быть редокс-реакция (а не, например, замещение хлорида) (3 балла):



б) Теоретическая масса  $\text{VzHgCl}$  (в количестве 0.200 ммоль) составляет 71 мг, то есть в препарате могло содержаться 3 мг = 4% примесей (2 балла).

3. Исходим из того, что после реакции продуктов с сульфитом натрия SH-группы возникли вновь. Это могло произойти путем восстановления дисульфидных групп  $-\text{S}-\text{S}-$ :

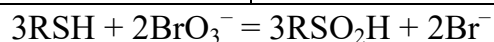


Кислородсодержащие соединения серы таким образом восстановить не удастся. Значит, один из продуктов реакции с броматом – дисульфид (2 балла):

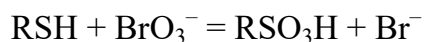


В таком случае на моль меркаптогрупп потребуется 0.167 моль бромата, у нас же его израсходовано больше, то есть имеются высшие продукты окисления. Однако нам известно количество меркапто-групп, образовавшихся после восстановления сульфитом ( $\text{VzHgCl}$  потратили 0.9 ммоль, а он взаимодействует с меркапто-группами в стехиометрии 1:1, как видно из предыдущих пунктов); согласно вышесказанному, оно равно количеству исходных меркапто-групп, перешедших в форму дисульфида. Тогда в форму другого, более окисленного продукта перешло  $1.00 - 0.90 = 0.10$  ммоль. Предположим, это сульфинат  $\text{RSO}_2\text{H}$ , тогда уравнение реакции с броматом:

54-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2020	
II теоретический тур	Решения



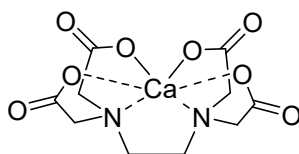
В таком случае на 0.1 ммоль RSH пойдет 0.067 ммоль бромата, что не отвечает условию (на окисление 0.9 ммоль RSH до  $\frac{1}{2}\text{RSSR}$  ушло  $0.9 / 6 = 0.15$  ммоль бромата, а всего его израсходовано 0.25 ммоль, остается «пристроить» 0.1 ммоль бромата). Предположим, что продукт – сульфокислота  $\text{RSO}_3\text{H}$ , тогда имеем процесс (2 балла):



В таком случае на 0.1 ммоль RSH потребуется 0.1 ммоль бромата, что отвечает условию. Итого, имеем 0.1 ммоль сульфокислоты  $\text{RSO}_3\text{H}$  и 0.45 ммоль дисульфида  $\text{RSSR}$ .

## Задача 2 (автор Кузин С.В.)

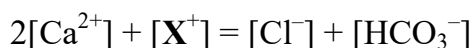
1. а) Анион ЭДТА выступает в качестве гексадентатного лиганда (1 балл):



б) Средний объём трилона Б, пошедшего на титрование:  $V_{av} = \frac{V_1 + V_2 + V_3}{3} = \frac{23.10}{3} = 7.70$  мл.

Рассчитаем содержание кальция (2 балла):  $c(\text{Ca}) = \frac{m(\text{Ca})}{V_a} = \frac{V_{av} \cdot C(\text{EDTA}) \cdot M(\text{Ca})}{V_a} = 63.2$  мг/л

в) Принцип электронейтральности раствора требует, чтобы весь положительный заряд катионов уравновешивался отрицательным зарядом анионов. Поэтому



$$2 \cdot \frac{63.2}{40} + \frac{14.2}{M(\text{X})} = \frac{84.1}{35.5} + \frac{68.8}{61}$$

Отсюда находим  $M(\text{X}) = 23$  г/моль,  $\text{X} = \text{Na}$  (2 балла, ответ без расчёта не оценивается).

2. а)  $\text{Ca}^{2+} + 2\text{F}^- = \text{CaF}_2$ ,  $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$ ,  $2\text{Ag}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{Ag}_2\text{CO}_3$

$$m(\text{CaF}_2) = 0.1 \cdot \frac{63.2}{40} \cdot 78 = 12.3 \text{ мг}$$

$$m(\text{AgCl}) = 0.1 \cdot \frac{94.1}{35.5} \cdot 143.3 = 38.0 \text{ мг}$$

$$m(\text{Ag}_2\text{CO}_3) = 0.1 \cdot \frac{68.8}{61} \cdot 275.6 = 31.1 \text{ мг}$$

Суммарно 81.4 мг осадка (по 0.5 балла за реакции, 2 балла за массу осадка, всего 3.5 балла)

б) Карбонат и хлорид серебра растворятся (серебро перейдёт в  $\text{AgCl}_2^-$ ). Останется только  $\text{CaF}_2$  (растворяется в концентрированной серной кислоте). Ответ –69.1 мг. (1 балл, если ответ дан без знака, то 0.5 балла)



3. При pH 8.0:

$$[\text{HCO}_3^-] = 1.13 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_a(\text{HCO}_3^-) [\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}^+]} = 5.31 \cdot 10^{-6} \text{ M}, \quad [\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{K_a(\text{H}_2\text{CO}_3)} = 2.83 \cdot 10^{-5} \text{ M}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1.58 \cdot 10^{-3} \text{ M}$$

Пусть после выпадения осадка концентрация кальция уменьшилась на  $x$  М. На столько же уменьшилась *общая* концентрация карбоната.

$$c(\text{CO}_3^{2-}) = 1.13 \cdot 10^{-3} + 5.29 \cdot 10^{-6} + 2.83 \cdot 10^{-5} - x = 1.16 \cdot 10^{-3} - x$$

При этом концентрация карбоната  $[\text{CO}_3^{2-}]' = \alpha(\text{CO}_3^{2-})c(\text{CO}_3^{2-})$

$$[\text{Ca}^{2+}]' [\text{CO}_3^{2-}]' = K_S \quad (3 \text{ балла за массу осадка})$$

$$(1.58 \cdot 10^{-3} - x) \left[ \frac{K_{a1} K_{a2}}{K_{a1} K_{a2} + K_{a1} [\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2} (1.16 \cdot 10^{-3} - x) \right] = 4.76 \cdot 10^{-9}$$

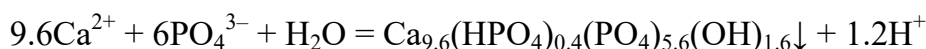
$$(1.58 \cdot 10^{-3} - x)(1.16 \cdot 10^{-3} - x) = 1.32 \cdot 10^{-6}$$

$$x = 2.02 \cdot 10^{-4} \text{ M}$$

4. Запишем условие электронейтральности осадка  $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_y(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-y}$

$$2(10 - x) = 2y + 3(6 - x) + (2 - y)$$

После упрощения получаем:  $x = y$ . Тогда соотношение  $\text{Ca}:\text{P} = \frac{10-x}{6} = 1.6 \Rightarrow x = 0.4$

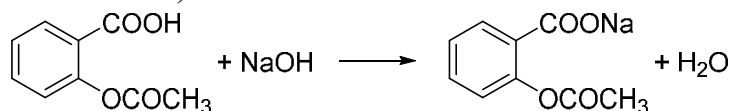


Количество кальция в кубометре воды по условию уменьшится на  $1.58 - 0.158 = 1.422$  моль

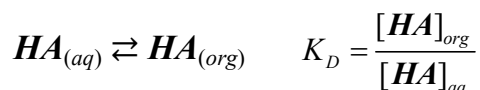
$$m(\text{осадок}) = \frac{1.422}{9.6} \cdot 310 = 145.40 \text{ г} \quad (1 \text{ балл уравнение, } 1.5 \text{ балла масса осадка, всего } 2.5 \text{ балла})$$

### Задача 3 (автор Швед А.М.)

1. Растворимость аспирина в дихлорметане гораздо выше, чем в воде, что подтверждается высокой константой распределения. Однако при использовании раствора щёлочи аспирин депротонируется с образованием соли – ионного соединения, растворимого в воде, что приводит к количественному извлечению аспирина из органической фазы (всего 1 балл).



2. Обозначим аспирин, обладающий кислотными свойствами, как  $HA$ . При экстракции протекает равновесный переход аспирина из органической фазы в водную, что отображается следующим равновесием:



В свою очередь, в водной фазе аспирин способен диссоциировать по карбоксильной группе с образованием соли, что описывается константой кислотности:



Степень извлечения аспирина определяется как отношение количества перешедшей кислоты из органической фазы в водную к исходному общему количеству кислоты:

$$R = \frac{n(HA)_{aq}}{n(HA)_0} = \frac{([HA]_{aq} + [A^-])V_{aq}}{c(HA)_0 V_{org}} = \frac{([HA]_{aq} + [A^-])V_{aq}}{[HA]_{org} V_{org} + ([HA]_{aq} + [A^-])V_{aq}}$$

Используя выражения для констант распределения и кислотности, получаем:

$$R = \frac{[HA]_{aq} \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right) V_{aq}}{[HA]_{aq} K_D V_{org} + [HA]_{aq} \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right) V_{aq}} = \frac{\left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right) V_{aq}}{K_D V_{org} + \left(1 + \frac{K_a}{[H^+]}\right) V_{aq}}$$

При экстракции аспирина из 100 мл раствора в дихлорметане с помощью буферного раствора при pH 7 степень извлечения составляет (всего 3 балла):

$$R = \frac{\left(1 + \frac{10^{-3.5}}{10^{-7}}\right) \cdot 40}{10^5 \cdot 100 + \left(1 + \frac{10^{-3.5}}{10^{-7}}\right) \cdot 40} = 0.0125 \text{ (1.25\%)}$$

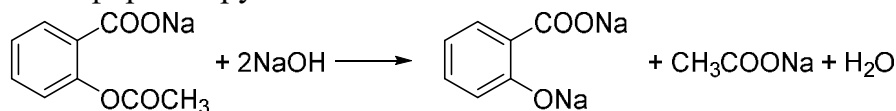
3. Из выражения для степени извлечения  $R$  можно найти концентрацию ионов  $H^+$ :

$$[H^+] = \frac{K_a}{K_D \frac{R}{1-R} \frac{V_{org}}{V_{aq}} - 1}$$

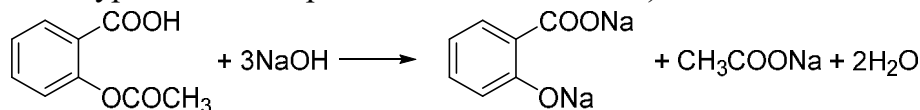
Тогда pH водной фазы для  $R = 0.99$  должен как минимум составлять (всего 2 балла):

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg \left( \frac{K_a}{K_D \frac{R}{1-R} \frac{V_{org}}{V_{aq}} - 1} \right) = -\lg \left( \frac{10^{-3.5}}{10^5 \cdot \frac{0.99}{1-0.99} \cdot \frac{100}{40} - 1} \right) = 10.89$$

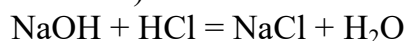
4. При кипячении раствора аспирина в избытке щёлочи, вернее, его соли, протекает гидролиз по сложноэфирной группе:

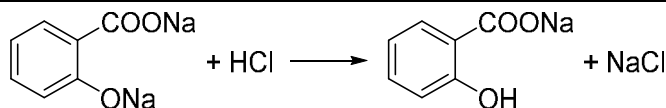


Таким образом, суммарная реакция взаимодействия аспирина со щёлочью с учётом гидролиза (1 балл за уравнение гидролиза соли или общее):



При титровании раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина происходит нейтрализация оставшейся в растворе щёлочи, а также протонирование фенолят-иона (по 1 баллу за реакцию, всего за пункт 3 балла):





5. Исходное количество гидроксида натрия:

$$c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 3n(\text{A}) + n(\text{NaOH})_{\text{ост.}}$$

На титрование всего объёма (100 мл) по сравнению с аликвотой (10.00 мл) ушло бы в  $100 / 10.00 = 10$  раз больше раствора HCl, тогда

$$10 \cdot c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = n(\text{A}) + n(\text{NaOH})_{\text{ост.}}$$

$$c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) = 2n(\text{A}) + 10 \cdot c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl})$$

$$n(\text{A}) = \frac{1}{2} c(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH}) - 5 \cdot c(\text{HCl}) \cdot V(\text{HCl}) = \frac{1}{2} \cdot 0.100 \cdot 40 - 5 \cdot 0.020 \cdot 7.80 = 1.22 \text{ (ммоль)}$$

Массовая доля аспирина в исходной таблетке АРС (2 балла):

$$w(\text{A}) = \frac{n(\text{A}) \cdot M(\text{A})}{m(\text{APC})} = \frac{1.22 \cdot 180}{500} = 0.439 \text{ (43.9\%)}$$

6. Спектрофотометрический метод определения состава смесей веществ основан на законе аддитивности оптических плотностей компонентов, т.е.:

$$\begin{cases} A_{250} = \varepsilon_{250}(\text{P})c(\text{P})l + \varepsilon_{250}(\text{C})c(\text{C})l \\ A_{275} = \varepsilon_{275}(\text{P})c(\text{P})l + \varepsilon_{275}(\text{C})c(\text{C})l \end{cases}$$

Решая систему уравнений, получаем выражения для концентраций фенаcetина (P) и кофеина (C) в анализируемом растворе:

$$c(\text{P}) = \frac{A_{250}\varepsilon_{275}(\text{C}) - A_{275}\varepsilon_{250}(\text{C})}{\varepsilon_{250}(\text{P})\varepsilon_{275}(\text{C})l - \varepsilon_{275}(\text{P})\varepsilon_{250}(\text{C})l} = \frac{0.465 \cdot 9409 - 0.160 \cdot 2541}{12566 \cdot 9409 \cdot 1 - 2846 \cdot 2541 \cdot 1} = 3.58 \cdot 10^{-5} \text{ (M)}$$

$$c(\text{C}) = \frac{A_{250}\varepsilon_{275}(\text{P}) - A_{275}\varepsilon_{250}(\text{P})}{\varepsilon_{250}(\text{C})\varepsilon_{275}(\text{P})l - \varepsilon_{275}(\text{C})\varepsilon_{250}(\text{P})l} = \frac{0.465 \cdot 2846 - 0.160 \cdot 12566}{2541 \cdot 2846 \cdot 1 - 9409 \cdot 12566 \cdot 1} = 6.19 \cdot 10^{-6} \text{ (M)}$$

Так как из исходного раствора взяли аликвоту 1.00 мл и разбавили до 100 мл, то количества фенаcetина и кофеина в растворе после экстракции (250 мл) составляли:

$$n(\text{P}) = 100 \cdot c(\text{P}) \cdot 250 = 0.895 \text{ (ммоль)}$$

$$n(\text{C}) = 100 \cdot c(\text{C}) \cdot 250 = 0.155 \text{ (ммоль)}$$

Тогда массовые доли веществ в исходной таблетке (по 2 балла, всего за пункт 4 балла):

$$w(\text{P}) = \frac{n(\text{P}) \cdot M(\text{P})}{m(\text{APC})} = \frac{0.895 \cdot 179}{500} = 0.320 \text{ (32.0\%)}$$

$$w(\text{C}) = \frac{n(\text{C}) \cdot M(\text{C})}{m(\text{APC})} = \frac{0.155 \cdot 194}{500} = 0.060 \text{ (6.0\%)}$$

### Раздел III. Науки о живом и полимеры

#### Задача 1 (автор Гарифуллин Б.Н.)

1. Определим молярное соотношение С и Н для соединений А – С:

$$n(\text{C}):n(\text{H}) = \frac{\omega(\text{C})}{A_r(\text{C})} : \frac{\omega(\text{H})}{A_r(\text{H})} = 3:7$$

Основным компонентом растительных масел выступают триацилглицериды, поэтому логично предположить (исходя из числа атомов С и Н), что соединения А – С являются производными глицерина. Определим, какая молярная масса приходится на оставшиеся элементы, – 67.45 г/моль. Варьируя число атомов кислорода, нетрудно видеть, что единственным вариантом выступает комбинация двух атомов О и одного атома Cl. Отсюда молекулярная формула соединений А – С –  $\text{C}_3\text{H}_7\text{ClO}_2$  (расчет 0.5 балла, формула 0.5 балла, всего 1 балл).

2. Найденной молекулярной формуле соответствуют два структурных изомера:

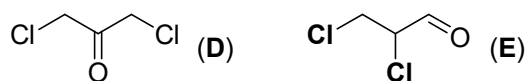


Для соединения (1) невозможно наличие оптических изомеров, поэтому соединению А соответствует 2-монохлорпропан-1,3-диол. Любой эфир 3-монохлорпропан-1,2-диола находится в растительном масле в виде рацемата (молярное соотношение двух компонентов 1:1), поэтому соединениям В и С соответствуют следующие структуры (без возможности точного соотнесения) (по 1 баллу за структуру, всего 3 балла, –0.5 балла за точное соотнесение В и С):



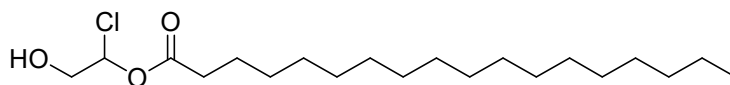
3. X, несомненно, содержит хлор, так как в нативных растительных маслах его содержание стремится к нулю. Фактически при образовании эфиров соединений А – С происходит замещение гидроксильной группы на атом хлора, что с учетом условий процесса может соответствовать применению хлороводорода (0.5 балла).

4. Вещества D и E имеют общую формулу  $\text{C}_3\text{H}_x\text{Cl}_y\text{O}_z$  (помним, что это летучие вещества). При этом с учетом того, что число атомов С равно трем, а  $x + y \leq 8$  (причем  $x + y$  – число четное), возможны две арифметические прогрессии: 1, 3, 5, 7 и 1, 2, 3, 4. Первый вариант не имеет химического смысла, второй, с учетом всех условий, оговоренных выше, трансформируется в формулу  $\text{C}_3\text{H}_4\text{Cl}_2\text{O}$  и две возможные структуры (по 1 баллу за структуру, всего 2 балла, отсутствие расчета –0.5 балла):



5. Y может представлять собой или моноэфир, или диэфир. Тогда возможны два варианта трансформации соотношения атомов О и С – 3:21 или 4:28. В первом случае на жирную кислоту приходится 18 атомов С, что, с учетом ее насыщенности, указывает на

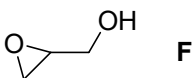
остаток стеариновой кислоты и молекулярную формулу –  $C_{21}H_{41}ClO_3$ . Во втором случае число атомов С в двух остатках жирных кислот составит 25, то есть один из них содержит нечетное число атомов С, что противоречит условию. **Y** – моноэфир стеариновой кислоты, которому соответствует один структурный изомер (1.5 балла):



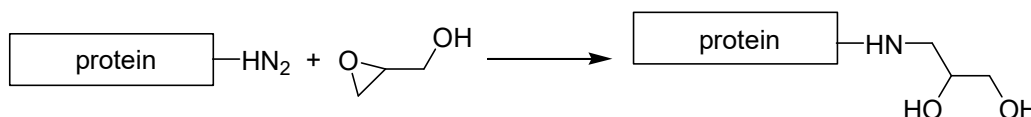
6. Определим нетто-формулу соединения **F** (третьим элементом очевидно выступает кислород):

$$n(C):n(H):n(O) = \frac{\omega(C)}{A_r(C)} : \frac{\omega(H)}{A_r(H)} : \frac{\omega(O)}{A_r(O)} = 3:6:2$$

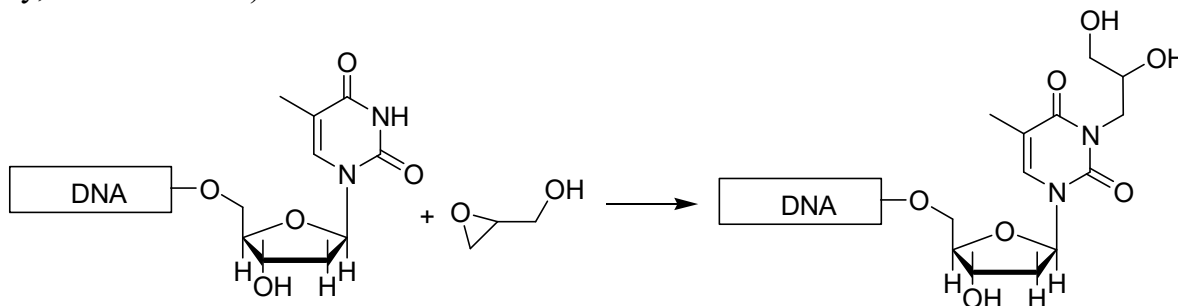
Данной формуле будет соответствовать только одно оптически активное соединение – глицидол (1 балл):



7. Глицидол может реагировать со свободными аминогруппами белков (в частности, находящейся на N-конце), так и иминогруппами (например, пролина):



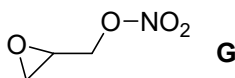
В нуклеиновых кислотах происходит взаимодействие с азотистыми основаниями (по 1 баллу за схему, всего 2 балла):



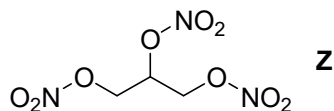
8. Так как мольные доли С и Н в соединении **G** относятся 3:5, справедливо следующее уравнение (массовая доля С заведомо больше таковой для Н):

$$\frac{\omega(C)}{12.01} \cdot 5 = \frac{\omega(C) - 26.03}{1.008} \cdot 3$$

Откуда  $\omega(C) = 30.26\%$ . На оставшиеся элементы в нетто-формуле **G** приходится 78 г/моль, что соответствует четырем атомам О и одному атому N (это объясняет нечетное число атомов Н). Логично предположить, что нетто- и брутто-формулы, исходя из структуры **F** (одинаковое число атомов С), совпадают. Отсюда молекулярная формула эфира **G**:



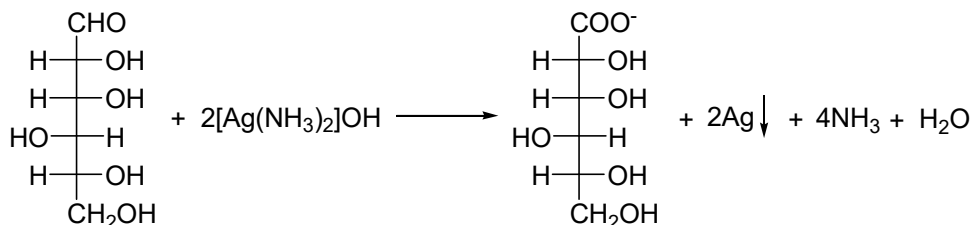
**G** образуется при метаболизме нитроглицерина **Z**, применяемого для лечения ишемической болезни сердца (по 1 баллу за структуру, всего 2 балла):



9. Взрывчатое разложение полиглицидилнитрата (**H**) может приводить к двум очевидным продуктам с молярной массой 44 –  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2\text{O}$ . Две оставшиеся частицы менее очевидны и имеют формулы  $\text{CH}_2\text{NO}$  и  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$  (по 0.5 балла, всего 2 балла).

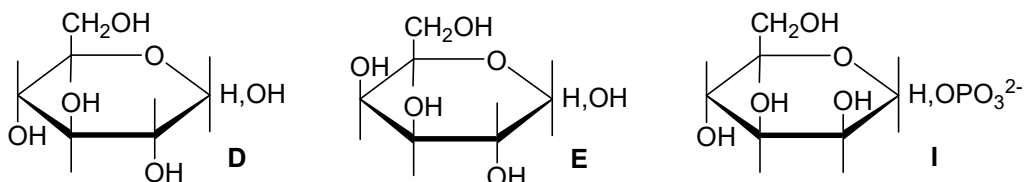
## Задача 2 (автор Гладилин А.К.)

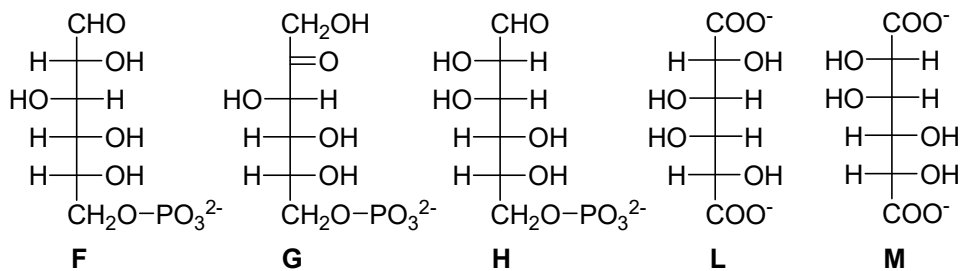
1. (0.5 балла)



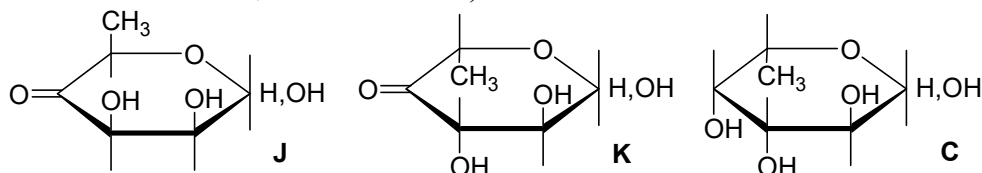
2. В задаче приведены многочисленные данные, позволяющие использовать разные стратегии решения. Один из вариантов приведен ниже. **C** – гексоза. При превращении **D** в **GDP-C** не происходит изменения количества атомов углерода в углеводном фрагменте, соответственно, **D** – тоже гексоза. **M** – принадлежащая к *D*-ряду дикарбоновая кислота, проекция Фишера которой при повороте на  $180^\circ$  совмещается сама с собой. Единственный вариант – *D*-маннарная кислота, а **H** – *D*-маннозофосфат. При переходе от **I** к **GDP-C** переноса фосфорилированных фрагментов или фосфатной группы не происходит, а в **GDP-C** углеводный остаток связан с фосфатной группой через первый атом углерода. Тогда, в **I** фосфатная группа также связана с первым атомом углевода. Перенос фосфатной группы при переходе от **F** к **I** протекает только один раз. значит, это превращение **H** в **I** (если бы эта реакция произошла раньше, то стали бы невозможны реакции изомеризации альдоз и кетоз). Итак, **I** – *D*-маннозо-1-фосфат. Поскольку две другие реакции изомеризации являются взаимопревращением альдоз и кетоз, то **D** – глюкоза, **F** – *D*-глюкозо-6-фосфат, а **G** – *D*-фруктозо-6-фосфат. На такое отнесение также указывают результаты обработки соединений реактивом Толленса.

Исходя из **M(B)** с учетом  $\text{M}(\text{H}_2\text{O})$ , **E** также гексоза. Окисление **E**, принадлежащей к *D*-ряду, концентрированной азотной кислотой приводит к оптически неактивному соединению **L**, в проекции Фишера которого гидроксильные группы ориентированы в разные стороны. Тогда **L** – *D*-галактаровая кислота, а **E** – *D*-галактоза (по 0.5 балла за каждое соединение, принимается любой корректный способ представления углеводов, их фрагментов и производных, указание конкретного аномера не оценивается, всего 4 балла).

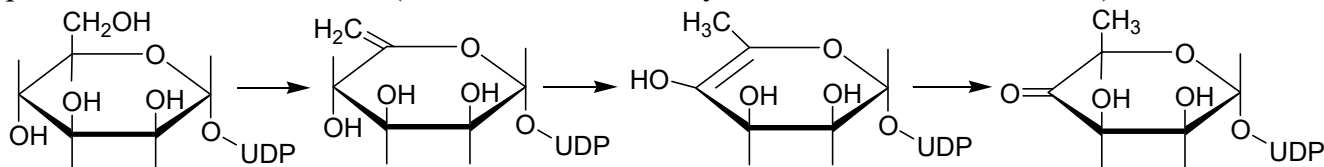




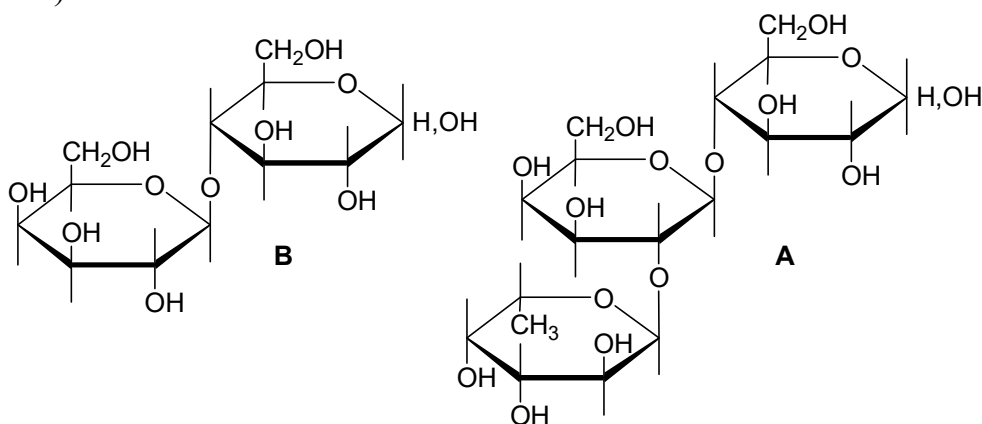
3. Образование ацетальдегида при окислении **C** избытком периодата свидетельствует о наличии в структуре концевой  $\text{CH}_3$ -группы, которая может располагаться только в 6-ом положении, поскольку 1-ое модифицировано остатком GDP. Тогда дегидратация **I** как раз приводит к GDP-4-кето-6-дезоксид-маннозе (**J**), далее подвергающейся изомеризации, не связанной ни с взаимопревращением альдоз и кетоз, ни с переносом фосфорилированных фрагментов и затрагивающей одновременно 3-ий 5-ый атомы углерода. Единственный разумный с точки зрения биохимии вариант – изменение конфигурации у указанных атомов углерода. Тогда **K** - GDP-4-кето-6-дезоксид-L-галактоза, восстановление кето-группы которой приводит к GDP-L-фукозе (**C**), причем ориентация  $\text{OH}$ -группы при 4-ом атоме углерода определяется, исходя из родственности соединений **C**, **E** и **L** (2 балла за **C**, по 1 баллу за каждое из **E** и **L**, всего 4 балла).



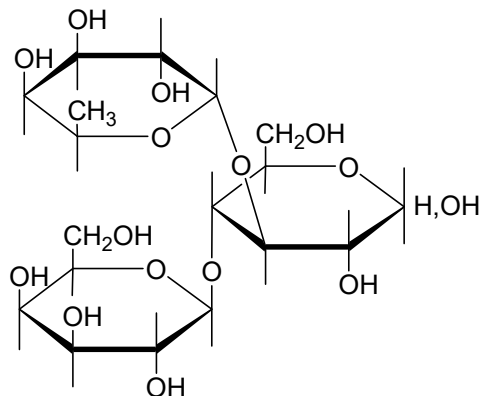
4. Данную цепочку проще расшифровать, начиная с конца. Предшественником кето-соединения может выступать только енольный интермедиат, образующийся из производного манноза-ена (по 0.5 балла за каждую стадию, всего 1.5 балла).



5. Анализ результатов метилирования и последующего гидролиза углеводов позволяет заключить, что в центре трисахарида располагается остаток **E**, остатки **D** и **E** связаны 1,4-гликозидной связью, а на связь с остатком **E** в остатке **C** задействован первый атом углерода. Тогда **B** – D-лактоза или молочный сахар, **A** - 2-L-фукозиллактоза (1 балл за **B**, 2 балла за **A**, всего 3 балла).



6. Сравнение продуктов гидролиза **A** и **N** позволяет заключить, что центральным звеном в **N** является остаток **D**, связанный третьим атомом углерода с остатком **C**. **N** - 3-L-фукозиллактоза (2 балла).



### Задача 3 (авторы Карпушкин Е.А., Волочнюк Д.М.)

1. Синтез **Udel**<sup>®</sup> (см. Схему 1) основан на реакции конденсации активных атомов фтора с фенольными группами. Степень полимеризации **Udel**<sup>®</sup> определим, исходя из количества образовавшегося фторида калия. Количества исходных веществ  $50.85 / 254.25 = 0.200$  и  $45.66 / 228.29 = 0.202$  моль, а количество фторида калия  $23.18 / 58.1 = 0.3990$  моль, то есть 99.75% от теоретически возможного. Таким образом, на каждые 399 пар прореагировавших групп есть одна пара, не вступившая в реакцию (эти группы становятся концевыми фрагментами макромолекулы). То есть, при образовании макромолекулы в результате конденсации образуются 399 связей. Так как каждое повторяющееся звено **Udel**<sup>®</sup> содержит две такие связи, то степень полимеризации **Udel**<sup>®</sup> равна 200 (принимается также ответ 199). (1 балл за структуру, 1 балл за степень полимеризации, всего 2 балла).

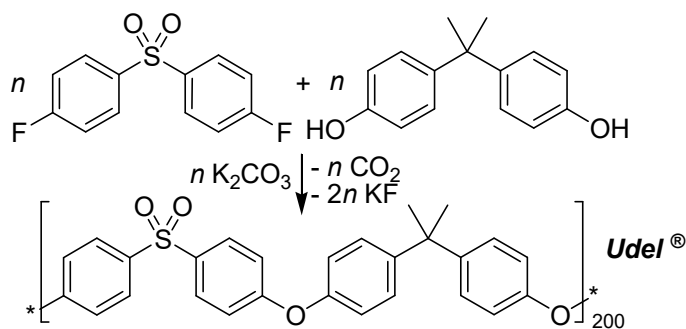


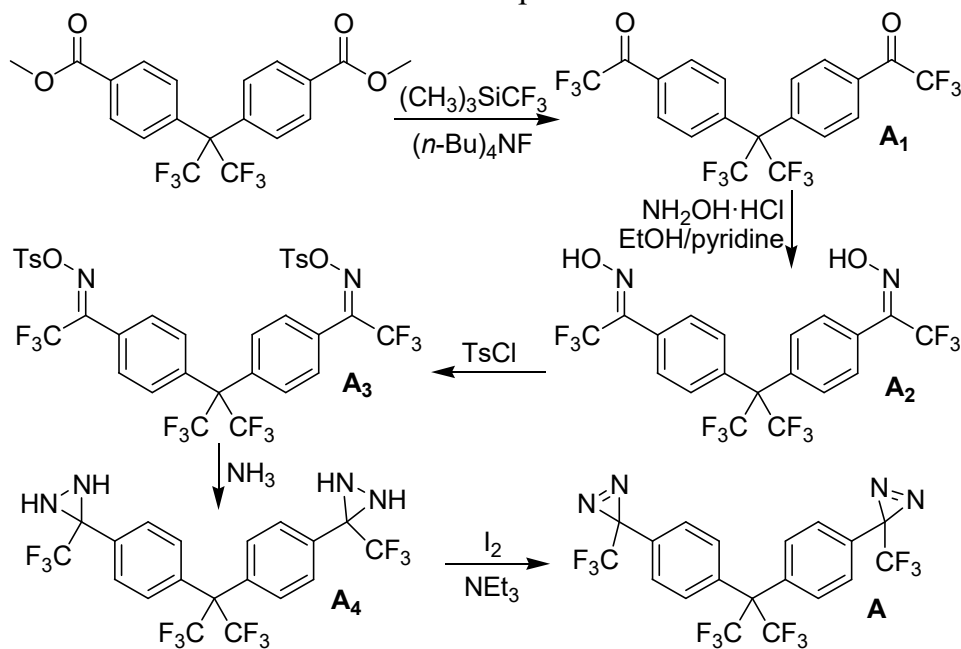
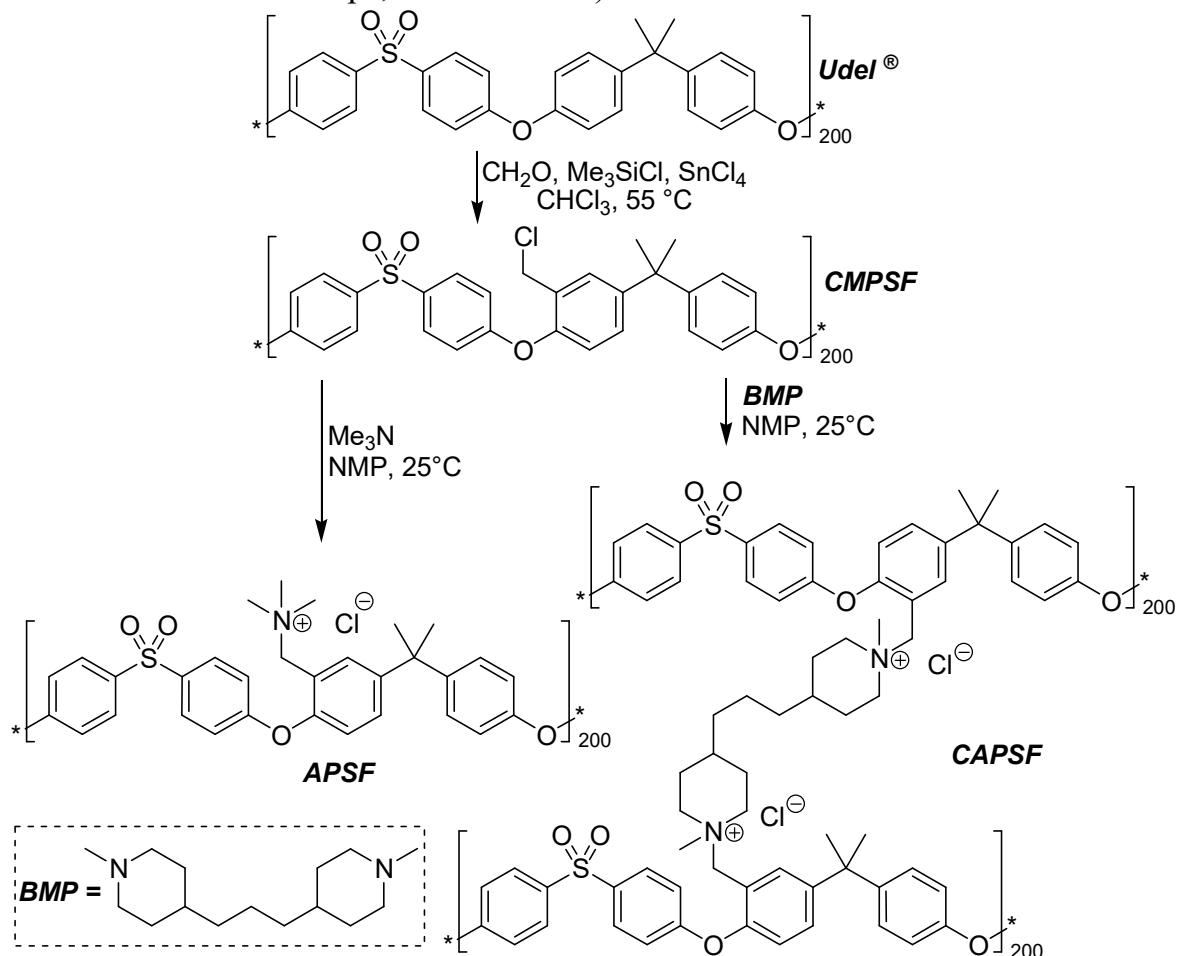
Схема 1. Синтез полимера **Udel**<sup>®</sup>.

2. Поскольку **CMPSF** вступает в реакцию с третичными аминами, он содержит алкилирующие группы. Из условий его получения следует, что данные группы появились в результате хлорметилирования. В структуре **Udel**<sup>®</sup> присутствует два эквивалентных ароматических ядра, способных вступать в реакцию хлорметилирования. Для определения того, оба или одно ядро вступило в реакцию, рассчитаем количество израсходованного параформа. Из п. 1 следует, что **Udel**<sup>®</sup> содержит  $0.2 \cdot 2 = 0.4$  моля ядер, в то время как параформа затрачено  $6.0 / 30.03 = 0.2$  моля, т.е. в реакцию вступило только одно ядро. Структуры **CMPSF**, **APSF** и **CAPSF** представлены на Схеме 2 (по 1 баллу за структуру, всего 3 балла).

3. **APSF** и **CAPSF** являются анионитами (веществами, способными обменивать исходные анионы на анионы среды, в которую их помещают). **APSF** – линейный полимер,



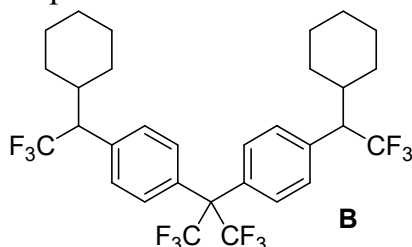
а **CAPSF** – сшитый (обладает повышенной механической прочностью) (по 1 баллу за правильное описание полимера, всего 2 балла).



4. По химическим свойствам можно предположить, что **A<sub>1</sub>** – дикетон, а превращение **A<sub>1</sub>** → **A<sub>2</sub>** – реакция образования оксима. Тогда брутто-формула **A<sub>1</sub>** C<sub>19</sub>H<sub>8</sub>F<sub>12</sub>O<sub>2</sub>, анализ которой показывает, что на первой стадии происходит формальная замена OMe-групп на CF<sub>3</sub>-

группы. Тогда **A**<sub>1</sub> – это ди-трифторметилкетон, **A**<sub>2</sub> – диоксим, а **A**<sub>3</sub> – ди-тозилоксим (Схема 3). Остальную часть схемы можно расшифровать, анализируя брутто-формулы **A**<sub>1</sub> и **A** (C<sub>19</sub>H<sub>8</sub>F<sub>12</sub>N<sub>4</sub>). Данное превращение выражается в замене одного атома O на два атома N, что соответствует переходу от кетона к диазо-соединению R<sub>2</sub>C=O → R<sub>2</sub>C=N<sup>+</sup>=N<sup>-</sup>. Однако широко известно, что диазосоединения термически нестабильны, а соединение **A** «активируется» при 110°C. Тогда соединение **A** – изомер соответствующего диазосоединения – диазириин. Его образование происходит при окислении диазиридина **A**<sub>4</sub>, который, в свою очередь, образуется при реакции NH<sub>3</sub> (1,1-бинуклеофила) с тозилрованным оксимом **A**<sub>3</sub> (1,2-биэлектрофилом) (по 1 баллу за каждую структуру, всего 5 баллов).

5. Структуру **B** определим, исходя из сравнения брутто-формул **A** (C<sub>19</sub>H<sub>8</sub>F<sub>12</sub>N<sub>4</sub>) и **B** (C<sub>31</sub>H<sub>32</sub>F<sub>12</sub>), которое показывает, что происходит элиминирование атомов N с присоединением двух циклогексильных фрагментов. Действительно, при элиминировании молекулярного азота диазириин дает соответствующий высокорекционный карбен, который способен внедряться по C–N связям. Подтверждением структуры является то, что она может существовать в виде двух диастереомеров (за счет двух центров хиральности), а также количество сигналов в спектрах ЯМР.



Хотя диазириновые фрагменты расходуются полностью, не все они участвуют именно в реакции, приводящей к **B**, на что указывает низкий выход продукта. Очевидно, в рассматриваемых условиях протекают и другие реакции. Поэтому эффективность реакции, приводящей к **B**, оценим по выходу этого продукта. Если реагирующая диазириновая группа замещается на циклогексановый фрагмент с вероятностью  $x$ , то **B** будет получен только из молекул, в которых обе диазириновые группы прореагировали по этому маршруту. Считая реакционную способность диазириновых групп независимой (так как они достаточно удалены друг от друга), получим  $x^2 = 0.095$  и  $x = 31\%$  (1 балл за **B**, 1 балл за вероятность, всего 2 балла).

6. Для полного сшивания полиэтилена (который при этом теряет растворимость) необходимо присоединение, как минимум, одной молекулы **A** к каждой макромолекуле. Будем считать, что при реакции диазиринового фрагмента с C–N связями полиэтилена с вероятностью 31% образуется структура, аналогичная аддукту **B**, а все остальные реакции с участием диазирина не приводят к присоединению **A** к макромолекуле. В этом случае вероятность успешного образования сшивки будет равна выходу **B** в реакции **A** с циклогексаном (9.5%), а искомая массовая доля **A** будет равна  $520.3 / 0.095 / 50000 = 0.11$  (520.3 – молярная масса **A**, 50000 – молярная масса полиэтилена, вероятность внутримолекулярного сшивания не учитываем, так как оцениваем минимальную концентрацию **A**, достаточную для полного сшивания). Окончательно:  $\omega(\text{A}) \sim 11\%$  (1 балл).

Литература:

1. McHattie, J. S., Koros, W. J., & Paul, D. R. (1991). *Gas transport properties of polysulphones: 1. Role of symmetry of methyl group placement on bisphenol rings*. *Polymer*, 32(5), 840–850. doi:10.1016/0032-3861(91)90508-g.

54-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2020	
II теоретический тур	Решения

2. Wang, C., Pan, N., Jiang, Y., Liao, J., Sotto, A., Ruan, H., ... Shen, J. (2019). *A facile approach to prepare crosslinked polysulfone-based anion exchange membranes with enhanced alkali resistance and dimensional stability*. *RSC Advances*, 9(62), 36374–36385. doi:10.1039/c9ra07433c
3. Lepage, M. L., Simhadri, C., Liu, C., Takaffoli, M., Bi, L., Crawford, B., Milani, A. S., Wulff, J. E. (2019) *A broadly applicable cross-linker for aliphatic polymers containing C–H bonds*. *Science*, 366, 875–878. doi: 10.1126/science.aay6230.

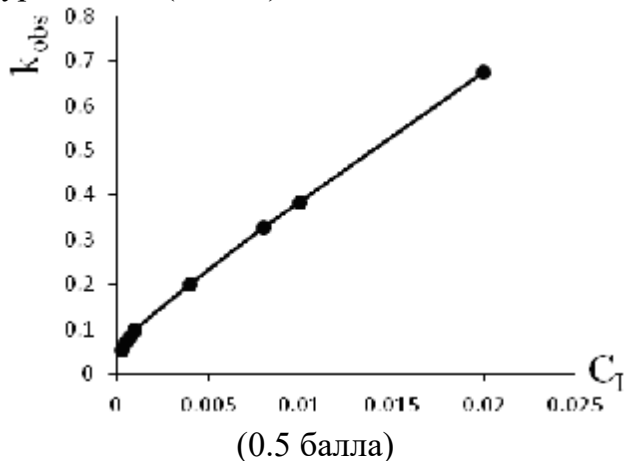
## Раздел IV. Физическая химия

### Задача 1 (авторы Швед Е.Н., Розанцев Г.М.)

1.  $\text{PtRBr}^+ + \Gamma \rightleftharpoons \text{PtRBr}^+, \Gamma$   $K = [\text{PtRBr}^+, \Gamma] / [\text{PtRBr}^+][\Gamma]$ . В материальный баланс  $C_0 = [\text{PtRBr}^+, \Gamma] + [\text{PtRBr}^+]$  надо подставить  $[\text{PtRBr}^+, \Gamma] = K[\text{PtRBr}^+]C_1$  из константы равновесия. Тогда  $C_0 = [\text{PtRBr}^+](1 + KC_1)$  и  $\alpha(\text{PtRBr}^+) = [\text{PtRBr}^+] / C_0 = 1 / (1 + KC_1)$  (1.5 балла),  $\alpha(\text{PtRBr}^+, \Gamma) = 1 - 1 / (1 + K \cdot C_1) = KC_1 / (1 + KC_1)$  (1.5 балла, всего 3 балла)

2. Реакция идет по двум маршрутам: без ионной пары  $r_1 = k_0[\text{PtRBr}^+]C_1$  и с образованием ионной пары  $r_{ip} = k_{ip}[\text{PtRBr}^+, \Gamma]$ . Используя стационарные приближения  $d[\text{PtRBr}^+, \Gamma]/dt = 0$ , имеем  $k_1[\text{PtRBr}^+, \Gamma] = k_{ip}[\text{PtRBr}^+, \Gamma]C_1$  и  $r_{ip} = k_{ip}[\text{PtRBr}^+, \Gamma]C_1$ . Общая скорость  $r = r_0 + r_{ip} = k_0[\text{PtRBr}^+]C_1 + k_{ip}[\text{PtRBr}^+, \Gamma]C_1$ . Учитывая мольные доли,  $r = k_0C_0C_1 / (1 + KC_1) + Kk_{ip}C_0C_1^2 / (1 + KC_1)$  (1.5 балла) и  $k_{obs} = (k_0 + Kk_{ip}C_1) / (1 + KC_1)$  (1 балл, всего 2.5 балла)

3. При высокой  $C_1$ ,  $K \cdot C_1 \gg 1$ ,  $r = (k_0/K + k_{ip}C_1)C_0$  и  $k_{obs} = k_0/K + k_{ip}C_1$  – линейные уравнения (1 балл)



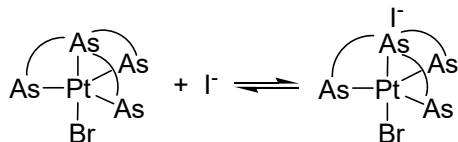
4. На графике линейный участок с уравнением  $k_{obs} = k + k_{ip}C_1$  наблюдается при  $C_1 > 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л (0.5 балла). Учитывая, что  $k_{ip}$  равно тангенсу угла наклона с положительным направлением оси абсцисс, имеем  $k_{ip} = (0.674 - 0.326) / (20 - 8) \cdot 10^{-3} = 29 \text{ с}^{-1}$  (0.5 балла) и  $k = 0.674 - 29 \cdot 0.02 = 0.094 \text{ с}^{-1}$  (0.5 балла) (такие же значения констант и для других комбинаций с  $C_1 > 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л). В случае  $C_1 = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л  $k_{ip} = (0.674 - 0.199) / (20 - 4) \cdot 10^{-3} = 29.7 \text{ с}^{-1}$ , т.е. точка с  $C_1 = 4 \cdot 10^{-3}$  моль/л уже не

лежит на прямой. Константа  $k = k_0/K$  зависит от природы нуклеофила, т.к. от нее зависит константа равновесия образования  $K$  (0.5 балла, всего 2.5 балла)

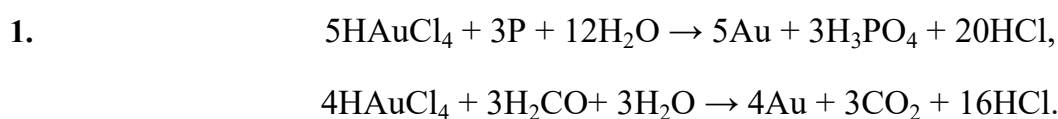
5. Молярная электропроводность связана с удельной через  $C_M$ :  $\Lambda_{av} = 1000L / C$ :  $\Lambda(\text{PtRBr}^+) = 1000 \cdot 1.54 \cdot 10^{-5} / 1.33 \cdot 10^{-4} = 115.8$  (0.5 балла), а  $\Lambda(\Gamma) = 1000 \cdot 1.53 \cdot 10^{-5} / 1.33 \cdot 10^{-4} = 115$  ( $\text{Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$ ) (0.5 балла). Средняя молярная электропроводность ионов  $\Lambda_{av} = (115.8 + 115) / 2 = 115.4 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^2\text{моль}^{-1}$ . Учитывая  $C_0 = [\text{PtRBr}^+, \Gamma] + [\text{PtRBr}^+]$  и  $[\text{PtRBr}^+] = [\Gamma]$  для равных исходных концентраций, имеем  $K = [\text{PtRBr}^+, \Gamma] / [\text{PtRBr}^+]^2$ . Равновесная концентрация  $[\text{PtRBr}^+] = 1000L / 2\Lambda_{av} = 1000 \cdot 2.35 \cdot 10^{-5} / (2 \cdot 115.4) = 1.02 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $[\text{PtRBr}^+, \Gamma] = C_0 - [\text{PtRBr}^+] = (1.33 - 1.02) \cdot 10^{-4} = 3.1 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Константа  $K = 3.1 \cdot 10^{-5} / (1.02 \cdot 10^{-4})^2 = 2980 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1}$  (1 балл), константа  $k_0 = K \cdot k = 2980 \cdot 0.094 = 280.1 \text{ с}^{-1}$  (0.5 балла, всего 2.5 балла)

6. Скорости реакций для двух маршрутов  $r_{ip} = Kk_{ip}C_0C_1^2 / (1 + KC_1)$  и  $r_0 = k_0C_0C_1 / (1 + KC_1)$ , а их отношение  $r_0/r_{ip} = k_0 / (Kk_{ip}C_1)$ . В случае  $C_1 = 10^{-3}$   $r_0/r_{ip} = 280.1 / (2980 \cdot 29 \cdot 10^{-3}) = 3.24$  (реакция в большей степени идет по маршруту без образования ионной пары) (1 балл). В случае  $C_1 = 10^{-2}$   $r_{ip}/r_0 = (2980 \cdot 29 \cdot 10^{-2}) / 280.1 = 3.09$  (0.5 балла, всего 1.5 балла) (реакция в большей степени идет по маршруту с образованием ионной пары)

7. Так как йод не атакует  $Pt^{2+}$ , а комплекс полярный, то наиболее вероятной является атака As, который находится в транс-положении к  $Br^-$  и имеет небольшой положительный заряд. В этом случае образование ионной пары может осуществляться за счет сил Ван-дер-Ваальса. О такой же ориентации йода говорит и образование второй ионной пары и квадрат концентрации  $I^-$  в кинетическом уравнении (1 балл, всего 2 балла).



## Задача 2 (автор Карпушкин Е.А.)



При ответе на этот вопрос муравьиная кислота как альтернативный продукт окисления формальдегида не принимается, так как из вопроса 5 следует, что она реагирует с  $HAuCl_4$  (по 1 баллу за каждое уравнение, всего 2 балла).

2. Описанные образцы содержат  $400 \cdot 0.788 = 315.2$  и  $754.9 \cdot 0.626 = 472.6$  мг элемента Z, соответственно (соотношение  $315.2:472.6 = 2:3$ ). Легко убедиться, что количества золота в этих образцах находятся в таком же соотношении ( $348.7:[901.9/339.8 \cdot 196.97] = 1:1.502$ ). Таким образом, описанная реакция представляет собой окисление вещества **В** золотохлористоводородной кислотой с образованием вещества **А**. Наиболее очевидный продукт окисления – оксид элемента Z. Для оксида, содержащего 78.8% элемента Z, получаем формулу молярную массу эквивалента Z 29.7 г/моль и единственное разумное решение **А** =  $SnO_2$  (по массовой доле элемента подходит оксид  $Y_2O_3$ , но для иттрия не характерны сложные соединения в более низкой степени окисления, способные дать оксид при взаимодействии с  $HAuCl_4$ ). Осталось подобрать соединение олова(II) с содержанием металла 62.6%. В простейшем предположении, что это бинарное соединение получаем эквивалентную массу второго элемента 35.5 г/моль (хлор), **В** =  $SnCl_2$ . Окончательно



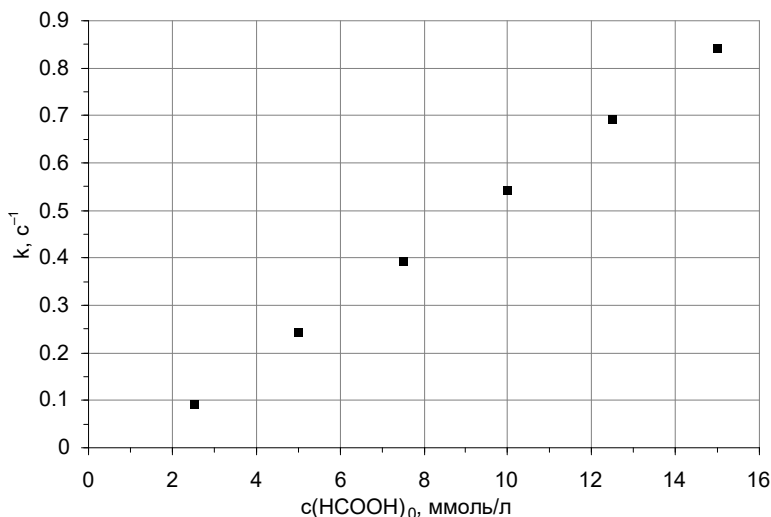
Зашифрованный краситель – кассиев пурпур. Описанная реакция используется также для качественного обнаружения соединений золота (по 0.5 балла за Z, **А**, **В** и уравнение, всего 2 балла).

3. Соль, содержащая одновременно олово и золото, может быть либо ауратом олова, либо станнатом золота. Для золота наиболее характерна степень окисления (+3), поэтому для ауратов олова возможны формулы  $Sn(AuO_2)_2$  и  $Sn(AuO_2)_4$  при степенях окисления олова +2 и +4, соответственно. Соотношение Au/Sn в этих гипотетических соединениях 2:1 и 4:1, что не соответствует приведенному в условии соотношению реагентов. Для формулы станната получаем  $Au_2(SnO_3)_3$ . Соотношение Au/Sn в этом гипотетическом продукте 2:3, что совпадает с составом смеси  $Au-SnO_2$ , полученным по реакции, описанной в задаче (1.5 балла).

4. Определим плотность наночастицы золота. Объем элементарной ячейки  $(4.07 \text{ \AA})^3 = 6.74 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3$ . В одной элементарной ячейке кубической гранецентрированной решетки содержатся 4 атома золота (8 атомов в вершинах куба, каждый из которых принадлежит восьми ячейкам плюс 6 атомов в центрах граней, каждый из которых принадлежит двум ячейкам;  $8/8 + 6/2 = 4$ ). Масса этих атомов  $4 \cdot 0.19697 \text{ кг/моль} / 6.023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 1.31 \cdot 10^{-24} \text{ кг}$ . Таким образом, плотность золота  $1.31 \cdot 10^{-24} \text{ кг} / 6.74 \cdot 10^{-29} \text{ м}^3 = 19430 \text{ кг/м}^3$ .

Объем сферической частицы диаметром 5 нм равен  $4\pi/3 \cdot (2.50 \cdot 10^{-9})^3 = 6.54 \cdot 10^{-26} \text{ м}^3$ , ее масса  $6.54 \cdot 10^{-26} \text{ м}^3 \cdot 19430 \text{ кг/м}^3 = 1.27 \cdot 10^{-21} \text{ кг}$ , и в ней содержится  $1.27 \cdot 10^{-21} \text{ кг} / 0.19697 \text{ кг/моль} \cdot 6.023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} = 3883$  атома.

Для оценки количества атомов золота на поверхности наночастицы определим атомный радиус золота в его металлической решетке. Минимальное расстояние между центрами атомов в кубической гранецентрированной решетке равно половине диагонали грани элементарной ячейки ( $2.88 \text{ \AA} = 0.288 \text{ нм}$ ). Таким образом, объем слоя на поверхности сферы толщиной, равной атомному диаметру золота, составляет  $4\pi/3 \cdot (2.50 \cdot 10^{-9})^3 - 4\pi/3 \cdot (2.21 \cdot 10^{-9})^3 = 2.0 \cdot 10^{-26} \text{ м}^3$ . Это составляет  $2.0 \cdot 10^{-26} \text{ м}^3 / 6.54 \cdot 10^{-26} \text{ м}^3 = 0.306$  (30.6%) от общего объема наночастицы. Таким образом, поверхностный слой наночастицы содержит  $0.306 \cdot 3883 = 1188$  атомов. (4 балла)



5. а) Легко видеть, что наблюдаемая константа скорости линейно растет с концентрацией муравьиной кислоты при постоянной концентрации тетрахлороаурата. Коэффициенты уравнения можно получить, например, из значений константы скорости при максимальной и минимальной концентрациях муравьиной кислоты:  $k = 0.06c(\text{HCOOH})_0 - 0.057$ .

б) Запишем формальное кинетическое уравнение реакции:

$$\frac{dc_{\text{Au(III)}}}{dt} = -k_0 c_{\text{Au(III)}}^a c_{\text{HCOOH}}^b,$$

где  $a$  и  $b$  – порядки реакции по хлороаурату и муравьиной кислоте, соответственно. При большом избытке восстановителя изменением его концентрации в начале реакции можно пренебречь, и уравнение примет вид

$$\frac{dc_{\text{Au(III)}}}{dt} = -k c_{\text{Au(III)}}^a, \text{ где } k = k_0 c_{\text{HCOOH}}^b,$$

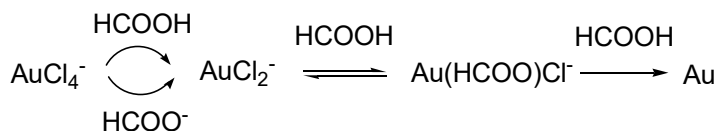
причем именно кажущаяся константа скорости реакции  $k$  определяется экспериментально (и приведена в таблице). Таким образом,  $k = k_0 c_{\text{HCOOH}}^b = 0.06 c_{\text{HCOOH}} - 0.057$ . Полученные уравнения показывают, что параллельно с реакцией восстановления  $\text{HAuCl}_4$  под действием муравьиной кислоты происходит еще какой-то процесс, приводящий к расходованию  $\text{Au(III)}$ , причем его скорость от концентрации муравьиной кислоты не зависит. В то же время протекание этого процесса связано с присутствием муравьиной кислоты, так как без нее  $\text{Au(III)}$  не расходуется. Кажущаяся константа скорости не может включать концентрацию тетрахлороаурата, что видно из равенства констант скорости при концентрациях  $\text{HAuCl}_4$  0.075 и 0.15 ммоль/л при одинаковой концентрации муравьиной кислоты. Все перечисленные факты объясняются, если допустить, что часть муравьиной кислоты не участвует в реакции с константой скорости  $k_0$ . Действительно, так как все эксперименты проводили при pH 3.0, часть муравьиной кислоты (причем всегда постоянная: 1 ммоль/л, если пренебречь количеством протонов от диссоциации  $\text{HAuCl}_4$ ; учет полной или частичной диссоциации  $\text{HAuCl}_4$  не влияет на ход рассуждений) находилась в виде формиат-иона. В то же время, так как при начальной концентрации муравьиной кислоты 1 ммоль/л (когда вся она существует в форме формиата) кажущаяся константа скорости не нулевая, то формиат-ион также может принимать участие в реакции с  $\text{HAuCl}_4$ . Иначе говоря,

$k = 0.06 c_{\text{HCOOH}} - 0.057 = k_0 [\text{HCOOH}]^b + k'_0 [\text{HCOO}^-]^{b'}$ ,  
 причем второе слагаемое будет постоянным независимо от порядка реакции формиат-иона с тетрахлороауратом, так как постоянна концентрация формиата. С учетом этих рассуждений получаем, что равенство

$$0.06 c_{\text{HCOOH}} - 0.057 = k_0 [\text{HCOOH}]^b + k'_0 [\text{HCOO}^-]^{b'}$$

выполняется, если порядок реакции по муравьиной кислоте  $b = 1$  (1 балл за уравнение, 2 балла за порядок реакции по  $\text{HCOOH}$ , всего 3 балла).

6. Исходя из рассуждений в предыдущем пункте, первая стадия процесса – взаимодействие  $\text{HAuCl}_4$  (точнее,  $\text{AuCl}_4^-$ ) параллельно с  $\text{HCOOH}$  и  $\text{HCOO}^-$ . Так как  $\text{Au(0)}$  образуется позже исчезновения  $\text{Au(III)}$ , следует предположить, что восстановление золота протекает постадийно, вначале образуется  $\text{Au(I)}$  (в форме  $\text{AuCl}_2^-$ ). Влияние хлорид-иона на скорость образования наночастиц показывает, что скоростьюлимитирующая стадия – превращение смешаннолигандного комплекса, образовавшегося при обратимом замещении хлорида в  $\text{AuCl}_2^-$  на формиат. Замещение хлорида на формиат не может предшествовать восстановлению  $\text{Au(III)}$ , так как по условию скорость расходования  $\text{Au(III)}$  не зависит от концентрации  $\text{NaCl}$ . По данным задачи невозможно однозначно установить, протекает ли лигандный обмен под действием формиат-иона или нейтральной муравьиной кислоты (принимаются оба варианта):



(по 0.5 балла за восстановление  $\text{Au(III)}$  в две стадии, за параллельное восстановление  $\text{Au(III)}$  под действием муравьиной кислоты и формиата, за присутствие стадии лигандного обмена, за обратимость лигандного обмена, за положение лигандного обмена между стадиями восстановления, всего 2.5 балла)

### Задача 3 (автор Кузин С.В.)

1. При pH 3.0 гидроксиламин будет полностью в недиссоциированной форме. По условию прореагировало

$$10^{-3} - \frac{10^{-3}}{22.5} = 10^{-3} \cdot \frac{21.5}{22.5} = 9.56 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

TEMPONE. Изменение остальных концентраций вычислим по уравнению реакции. Поскольку кислотность создаётся сильной кислотой, уменьшение её концентрации тоже нужно учесть (2 балла за расчёт константы; 1 балл, если не было учтено изменение  $[H^+]$ ).

$$K = \frac{[R_2NO^+][R_2NOH]}{[RN_2O^+][H^+]} = \frac{(10^{-3} \cdot \frac{10.75}{22} \cdot 5)^2}{(10^{-3} \cdot \frac{1}{22} \cdot 5)^2 (10^{-3} - \frac{9.56}{2} \cdot 10^{-4})} = 221 \cdot 10^3$$

2. а) (1.5 балла за расчёт)

$$K_2 = \frac{[R_2NO^+][R_2NO^-]}{[RN_2O^+]^2} = \frac{[R_2NO^+][R_2NOH][R_2NO^-][H^+]}{[RN_2O^+]^2[H^+][R_2NOH]} = K \cdot K_a = 0.00221$$

б) Обозначим искомую долю за  $x$ , то есть  $[R_2NO^-] = x \cdot C(R_2NO)$ . Тогда на долю  $1 - x$  приходится содержание нерадикальных форм, которые образуются в равных количествах. Таким образом,

$$\frac{\left(\frac{1-x}{2}\right)^2}{x^2} = K_2.$$

Отсюда  $x = 0.914$  (1.5 балла).

3. а) Рассчитаем стандартную ЭДС реакции из условия  $\Delta_r G^0 = -RT \ln K = -nFE^0$

$$E^0 = \frac{RT \ln K}{F} = 0.316 \text{ В} = E_{Ox}^0 - 0.946 \Rightarrow E_{Ox}^0 = 1.262 \text{ В (1 балл)}$$

б) В равновесии  $E_{Ox}^0 = E_{Red}^0$ , поэтому интересующий нас потенциал можно рассчитать как по окислителю, так и по восстановителю:

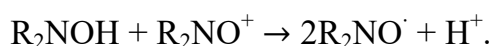
$$E_{Ox} = E_{Red} = E_{Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[R_2NO^+]}{[RN_2O^+]} = 0.946 + 0.0257 \ln 10.75 = 1.01 \text{ В}$$

Расчёт по окислителю приводит, разумеется, к тому же ответу (2 балла).

4. Для начала выясним, как в системе образовался нитроксильный радикал. Из сказанного в условии следует, что при выдерживании гидроксиламина в кислоте проходила реакция



Если окисление проходит не до конца, то после подщелачивания произойдёт копропорционирование:





54-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2020	
II теоретический тур	Решения

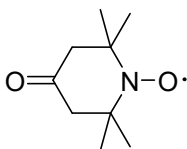
В пробе обнаружено  $1.69 \cdot \frac{10^{16}}{N_A} = 2.8 \cdot 10^{-8}$  моль нитроксильного радикала. Концентрация вещества в пробе равна его концентрации в исходном растворе. Значит, непрореагировавший гидроксиламин находится в большом избытке по отношению к радикалу, и можно считать, что равновесие полностью сдвинуто в сторону нитроксила. Такое количество радикала получилось из 2 мМ окисленной и восстановленной форм, значит, за 2 суток кислородом окислилось 2 мМ TEMPOL-H, что приводит к средней скорости (3 балла):

$$r_{\text{av}} = - \frac{\Delta C}{\Delta t} = 1 \text{ мМ/сут}$$

5. Из приведённой схемы следует, что NaClO окисляет спирт в соотношении 1:1, а TEMPO – катализатор. Согласно условию, имеется 0.05 моль гипохлорита и 0.01 моль TEMPO. Тогда будет окислено 0.05 моль спирта (1 балл).

6.  $\text{OCl}^- + \text{Br}^- \rightarrow \text{OBr}^- + \text{Cl}^-$ ;  $\text{OBr}^- + \text{спирт} \rightarrow \text{Br}^- + \text{карбонил}$  (2 балла)

7. TEMPOL имеет спиртовую группу, которая согласно тексту задачи окисляется. Новый радикал – TEMPONE (1 балл).



**TEMPONE**

## Раздел V. Органическая химия

### Задача 1 (авторы Авраменко Н.Н., Горлова А.А.)

1. Как видно из схемы, в данном синтезе довольно часто применялось проведение нескольких стадий без выделения промежуточных продуктов. Однако увеличение количества реальных химических превращений не должно усложнить решение задачи, так как большинство из них являются общеизвестными превращениями функциональных групп (Схема 1).

**Стадия 1.** Изначально происходит нуклеофильное замещение брома на нитрильную группу с последующей защитой спиртовой группы третбутилдиметилсилил хлоридом (TBDMSCl) и образованием вещества **A**.

**Стадия 2.** На этом этапе DIBAL-H восстанавливает нитрил до альдегида, а затем альдегид окисляют в кислоту. Кислоту превращают в метиловый эфир **B** с использованием триметилсилилдиазометана – более безопасного аналога диазометана.

**Стадия 3.** Приготовление реактива для реакции HWE (Horner–Wadsworth–Emmons) **C** посредством ацилирования фосфорсодержащего карбаниона.

**Стадия 4.** Проведение реакции HWE (соль лития добавляется для исключительного образования *E*-изомера – который является более термодинамически стабильным) с образованием олефина **D**.

**Стадия 5.** Энантиселективное восстановление кетона в соединении **D** с использованием катализатора CBS (Corey – Bakshi – Shibata). Стереохимия продукта **E** может быть определена на основании стереохимии конечного продукта.

**Стадия 6.** Реакция Ошима-Утимото с образованием соединения **F** (продукт которой можно определить исходя из условия и 3-го пункта). На данном этапе конфигурацию новообразованных стереоцентров можно определить из конечного соединения (как и далее по задаче).

**Стадия 7.** Соединение **F** присоединяет боран против правила Марковникова, который далее последовательно окисляется до спирта (перекисью водорода), а потом до альдегида **G** (реактивом Десс-Мартина).

**Стадия 8.** Реакция Виттига, с помощью которой ввели терминальный алкен. Снятие защиты с гидроксильной группы с помощью TBAF с образованием спирта **H**.

На последующей **стадии 9** очевидным является только часть превращения, а именно окисление спирта **H** в соответствующий альдегид, обозначим его **H<sub>1</sub>**. Дальнейшую расшифровку цепочки целесообразно решать с использованием комплексного подхода, а именно применяя ретросинтез и знание о свойствах реагентов. Анализируя реагенты и катализаторы на **стадиях 12** и **13** нетрудно понять, что это стадии алкилирования соответствующего енолята и кросс-метатезис соответственно. Исходя из этого легко определяются вещества **L** и **K** (Схема 2). С другой стороны понятно, что при превращении в **I** происходит превращение с участием альдегидной группы и ее трансформация в другую (FG выделенная красным на схеме 2). Затем в веществе **I** происходит окисление циклического ацеталя в лактон (из всей цепочки реактив Джонса единственный реактив, который может окислить

ацеталь в лактон) с образованием **G**. Для рас шифровки этого превращения можно проанализировать формулу **I** и понять что FG – это терминальный ацетилен. К этому выводу также легко можно прийти если распознать в этой стадии реакция Сейферта-Гильберта, которая дана в условии. Действительно, при действии на альдегиды диметил (диазометил)фосфоната  $(\text{MeO})_2\text{POCH}_2\text{N}_2$ , происходит образование терминальных ацетиленов. После расшифровки **G** становится понятно, что **стадия 11** – это ен-иновый метатезис.

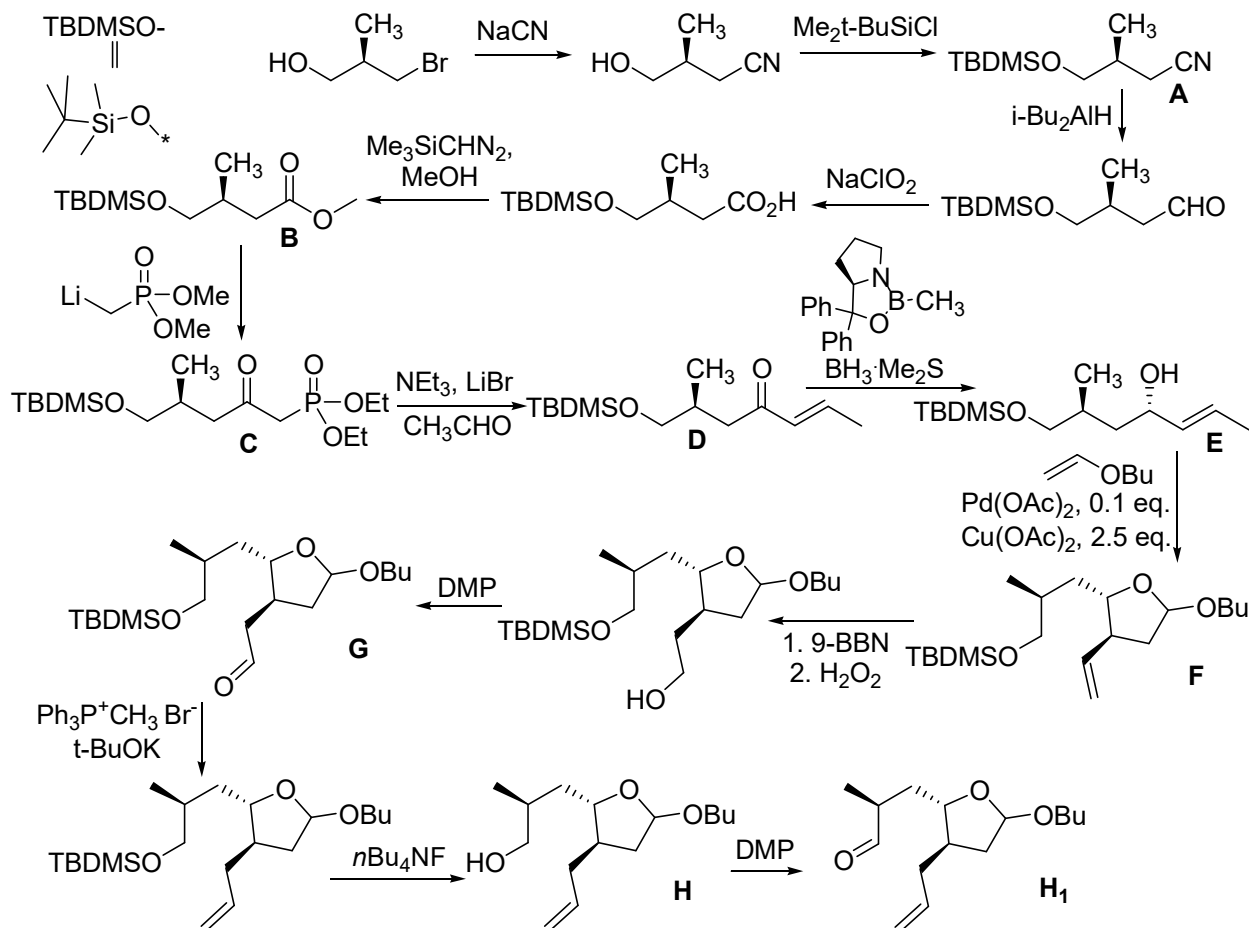


Схема 1. Тотальный синтез *(-)-Dihydroxanthatin*, расшифровка веществ **A – H**.

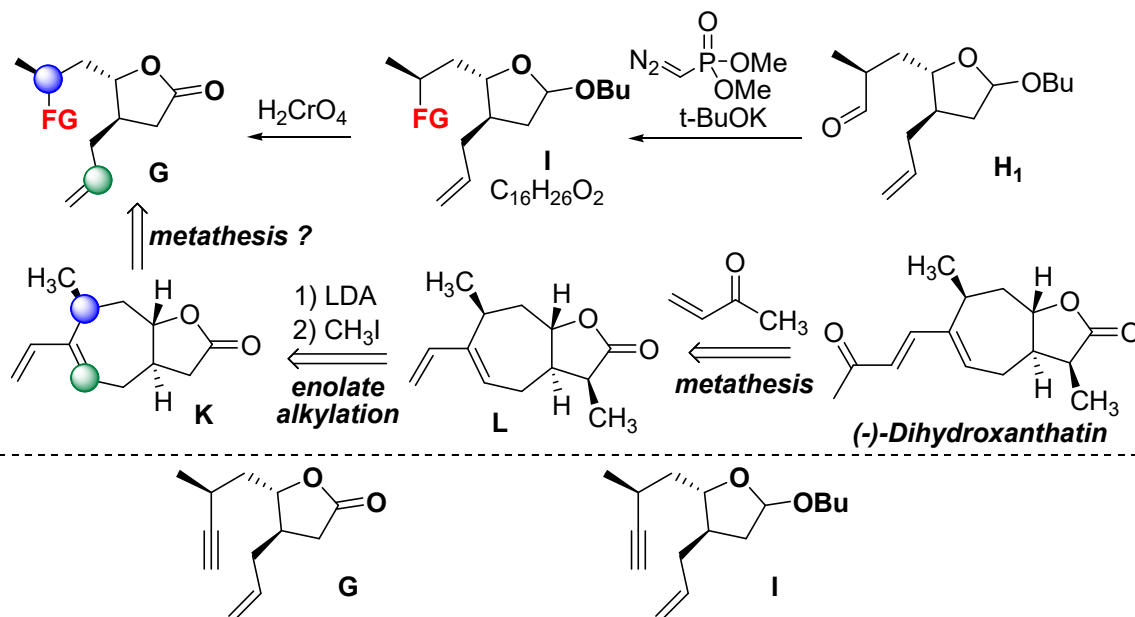
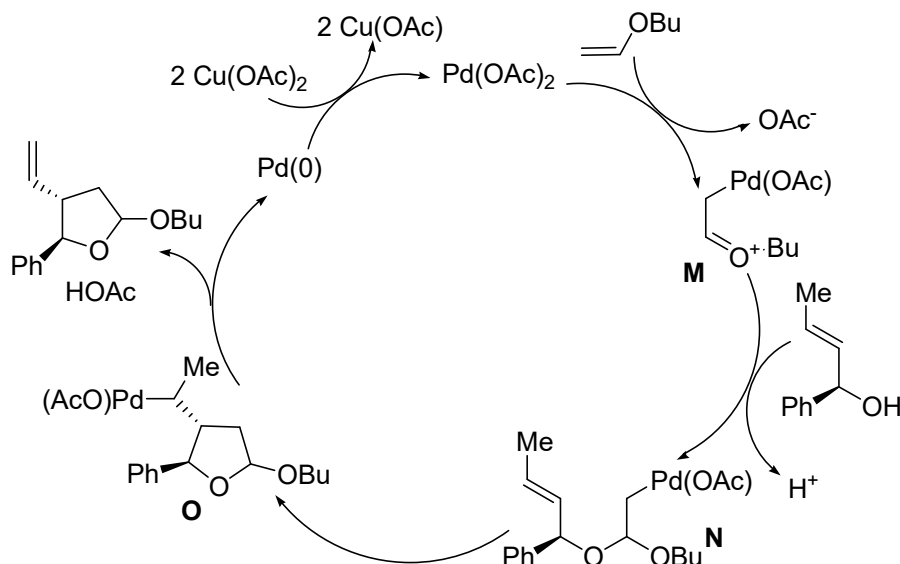


Схема 2. Тотальный синтез *(-)-Dihydroxanthatin*, расшифровка веществ **I – L**.

С образовательной точки зрения также ниже приведен каталитический цикл реакции Ошима-Утимото. Механизмы остальных реакций можно легко найти используя различные источники. Первой стадией цикла является электрофильное палладирование винилового эфира с образованием интермедиата **M** с повышенной электрофильностью карбонильной группы, что способствует присоединению спирта по данной двойной связи с образованием **N**. Далее происходят стадии аналогичные реакции Хека – присоединение по двойной связи и бета-элиминирование. Для возобновления окисленной формы палладия необходим какой-то окислитель, в данном случае –  $\text{Cu}(\text{OAc})_2$  (Схема 3).



**Схема 3.** Каталитический цикл реакции Ошима-Утимото.

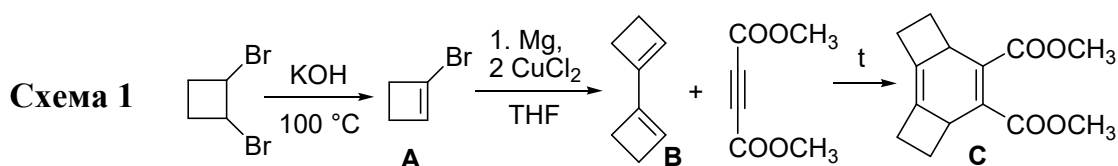
(Все соединения, кроме **K**, **E**, **I** по 1 баллу; соединения **K**, **E**, **I** – по 2 балла, всего 15 баллов. За неверно указанную стереохимию одного стереоцентра штраф – 0.25 балла, за одно соединение не менее 0 баллов, если штраф был уже применен к одному стереоцентру в одном соединении – повторно в последующих соединениях он не применяется. Если стереохимия не указывается – штраф за каждый стереоцентр в каждом соединении)

### Литература:

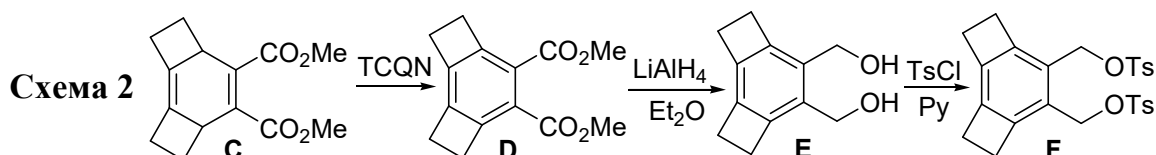
1. Evans, M. A., & Morcken, J. P., Stereoselective Synthesis of Furans by the Pd-Catalyzed Oshima–Utimoto Reaction. *Organic Letters*, **2005**, 7(15), 3367–3370. DOI: 10.1021/ol051275s.
2. Evans, M. A., & Morcken, J. P., Asymmetric Synthesis of (–)-Dihydroxanthatin by the Stereoselective Oshima–Utimoto Reaction. *Organic Letters*, **2005**, 7(15), 3371–3373. DOI: 10.1021/ol051276k.
3. Corey, E. J., & Helal, C. J., Reduction of Carbonyl Compounds with Chiral Oxazaborolidine Catalysts: A New Paradigm for Enantioselective Catalysis and a Powerful New Synthetic Method. *Angewandte Chemie International Edition*, **1998**, 37(15), 1986–2012. DOI: 10.1002/(SICI)1521-3773(19980817)37:15<1986::AID-ANIE1986>3.0.CO;2-Z.
4. J. C. Gilbert, U. Weerasooriya, Diazoethenes: their attempted synthesis from aldehydes and aromatic ketones by way of the Horner-Emmons modification of the Wittig reaction. A facile synthesis of alkynes. *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 1837-1845. DOI: 10.1021/jo00349a007.
5. S. Müller, B. Liepold, G. J. Roth, H. J. Bestmann, An Improved One-pot Procedure for the Synthesis of Alkynes from Aldehydes, *Synlett*, **1996**, 521-522. DOI: 10.1055/s-1996-5474.

## Задача 2 (автор Кандаскалов Д.В.)

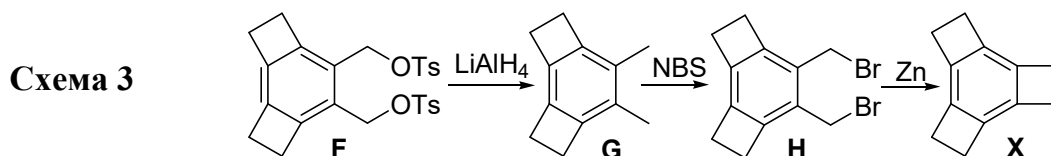
1. Для начала решения задачи, начнем с расшифровки вещества **В**. Это углеводород, который по условию задачи должен вступать в аналогичные реакции с DMAD и циклобутендикарбоновой кислотой. Логично предположить, что это реакция Дильса-Альдера, так как упомянутые выше реагенты являются хорошими диенофилами. Таким образом углеводород **В** должен быть 1,3-диеном. Тогда вещество **А** должно содержать один атом брома, а второй элиминируется с образованием двойной связи. Это вещество **А** дает реактив Гриньяра, который под действием Cu(II), как окислителя, димеризуется с образованием диена **В**, которой может вступать в реакцию Дильса-Альдера DMAD (Схема 1). Кроме того брутто формула **В** соответствует приведенной в условии в условии (C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>).



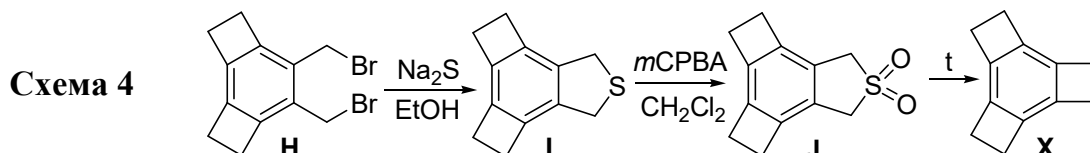
Следующая стадия синтеза – это окисление хиноном вещества **С**, которое приводит к образованию ароматического соединения **Д**, брутто-формула которого соответствует условию (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>). Далее следуют классические реакции восстановления эфирных групп до спиртовых и активация спиртовых групп тозилхлоридом с образованием соединения **Ф** (Схема 2).



Исходя из структурной формулы вещества **Д** и данных из условия о том, что вещество **Х** имеет ось симметрии 3-го порядка, приходим к выводу, что **Х** – это трициклобутабензол. Анализ брутто-формулы **Г** (C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>) и найденной нами структуры **Ф** указывает на то, что реакция **Ф** → **Г** это восстановление соответствующих –CH<sub>2</sub>OTs групп до метильных групп. Далее радикальное бромирование NBS по этим метильным группам приводит к образованию дибромида **Н**. Последней стадией синтеза является внутримолекулярная реакция Вюрца, которая приводит к образованию третьего циклобутанового цикла (Схема 3).

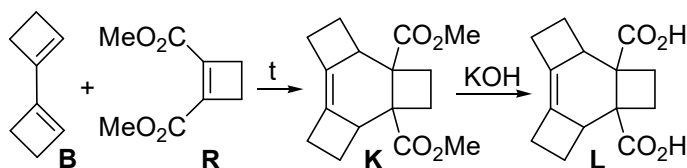


Исходя из брутто формулы вещества **И** (C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>S) нетрудно догадаться, что превращение **Н** → **И** – это внутримолекулярная циклизация с участием сульфид-иона и образованием конденсированного дигидротиофена **И**. Его окисление дает соответствующий сульфон **Ж**, который в результате термического элиминирования SO<sub>2</sub> дает целевое соединение **Х** (Схема 4).



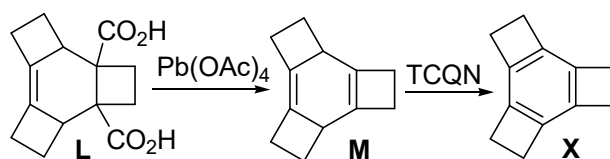
Первую часть синтеза мы расшифровали, теперь остается левая часть. Превращение **B** → **K** это тоже реакция Дильса-Альдера, которая приводит к полициклическому соединению **K**. Следующая стадия это реакция омыление эфира в кислой среде с образованием дикислоты **L** (Схема 5).

Схема 5



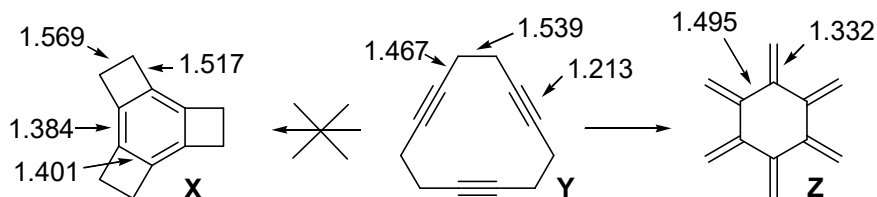
Последние стадии синтеза легко расшифруются. Вещество **M** должно быть диеном, которое окисляется хиноном до ароматической системы, что указывает на то, что стадия **L** → **M**, это окислительное декарбоксилирование (Схема 6).

Схема 6



(структура всех структур по 0.75 баллов, всего 10.5 баллов)

2. Исходя из условия **Y** может быть только циклическим триеном [2+2+2] циклизация которого может привести к **X**. Однако эта реакция приводит к термодинамически более выгодному [6]-радиалену **Z** (по 0.75 балла за структуру, всего 1.5 балла).



3. Соотнесение длин связей показано на рисунке выше (по 1 баллу за соотнесение, всего 3 балла).

### Литература:

- Nutakul, W.; Thummel, R. P.; Taggart, A. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 770-771.
- Doecke, C. W.; Garratt, P. J.; Shahriari-Zavareh, H.; Zahler, R. *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1412-1417.
- Boese, R.; Blaser, D.; Billups, W. E.; Haley, M. M.; Maulitz, A. H.; Mohler, D. L.; Vollhardt, K. P. C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 313-317.
- Marsh, W. and Dunitz, J.D. *Helvetica Chimica Acta* **1975**, *58*, 707-712.
- Schiess, P. and Heitzmann, M. *Helvetica Chimica Acta*, **1978**, *61*, 844-847.
- Barkovich, A. J., Vollhardt, K. P. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 2667-2668.
- Houk, K. N., Strozier, R. W., Santiago, C., Gandour, R. W., & Vollhardt, K. P. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 5183-5185.

### Задача 3 (авторы Швед Е.Н., Волочнюк Д.М.)

1. Анализируя структуру исходного циклопентенона для «трехкомпонентной» реакции легко прийти к выводу, что он – электрофил, который может вступать в 1,4-присоединение по Михаэлю. Тогда первой стадией этой реакции должно быть стереоселективное присоединение нуклеофильной частицы  $R_1^-$  к циклопентенону. Последующие стадии реакции включают в себя «стабилизацию» образованного енолята  $Ph_3SnCl$  за счет его станирования и последующее алкилирование электрофильной частицей  $R_2^+$  (Схема 1). Исходя из этого правильным вариантом условий и последовательности прибавления реагентов в этой реакции будет вариант №4 из приведенной схемы (правильные условия 0.5 балла, структуры интермедиатов по 1 баллу, всего 2.5 балла).

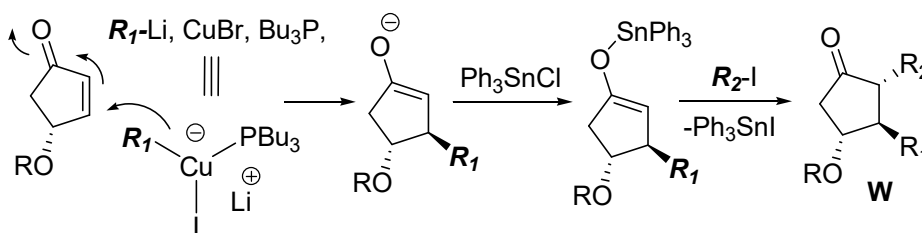


Схема 1. Трехкомпонентный синтез простагландинов

2. Анализируя структуру простагландинов  $PGE_1$  и  $PGE_2$ , которые можно получить из соединения **W**, легко можно заметить, что  $PGE_1$  – гидрированный аналог  $PGE_2$ . Причем конфигурация двойной связи в  $PGE_2$  – цис. Нетрудно предположить, что **W** – это защищенный по спиртовым и карбоксильной группе аналог этих двух простагландинов, который содержит тройную связь. Подтверждением этого является то, что при гидрировании алкенов на обычном палладии на угле невозможно остановить реакцию на стадии алкена. В то же время при использовании катализатора Линдлара (с пониженной по сравнению с обычным палладием на угле каталитической активностью) возможно провести селективное восстановление алкинов до цис-алкенов (*Conditions 5* на схеме из условия). В данном случае использовался 5% Pd/BaSO<sub>4</sub>. Используя данные из условия задачи, что **W** является метиловым эфиром и имеет одинаковые защитные группы на спиртовых атомах кислорода, легко прийти к его структуре и структуре соединений **A** и **B**. Зная структуру и выводы из п.1 этой задачи также легко прийти к структурам  $R_1-X$  и  $R_2-Y$  (Схема 2) (правильные условия 0.5 балла, структуры по 1 баллу, всего 5.5 балла)

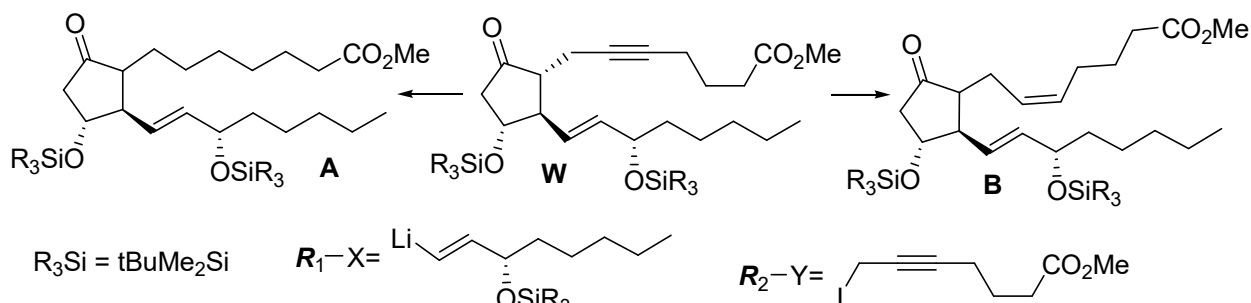


Схема 2.

3. Решение этой части задачи начнем с расшифровки схемы синтеза  $PGI_2$ . Исходя из того, что последняя стадия  $D \rightarrow PGI_2$  это снятие защитных групп, очевидно, что **D** – это дважды силилированный метиловый эфир  $PGI_2$ . С другой стороны стадия  $W \rightarrow C$  – это восстановление стерически затрудненным восстановителем борогидридного типа. В структуре **W** единственная группа, способная к такому восстановлению – это кето-группа

циклопентанового цикла. Кроме того подход восстановителя к такому субстрату должен осуществляться с наименее затрудненной стороны с образованием формально цис-продукта. Анализируя все эти факты приходим к выводу, что стадия **C** → **D** – это Pd-катализируемое внутримолекулярное присоединение гидроксильной группы к тройной связи (Схема 3).

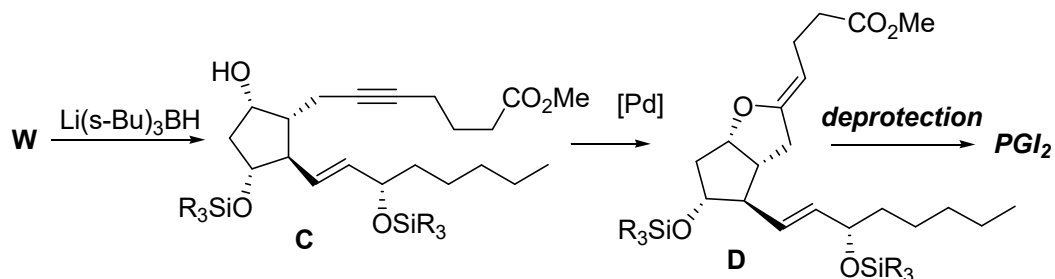


Схема 3.

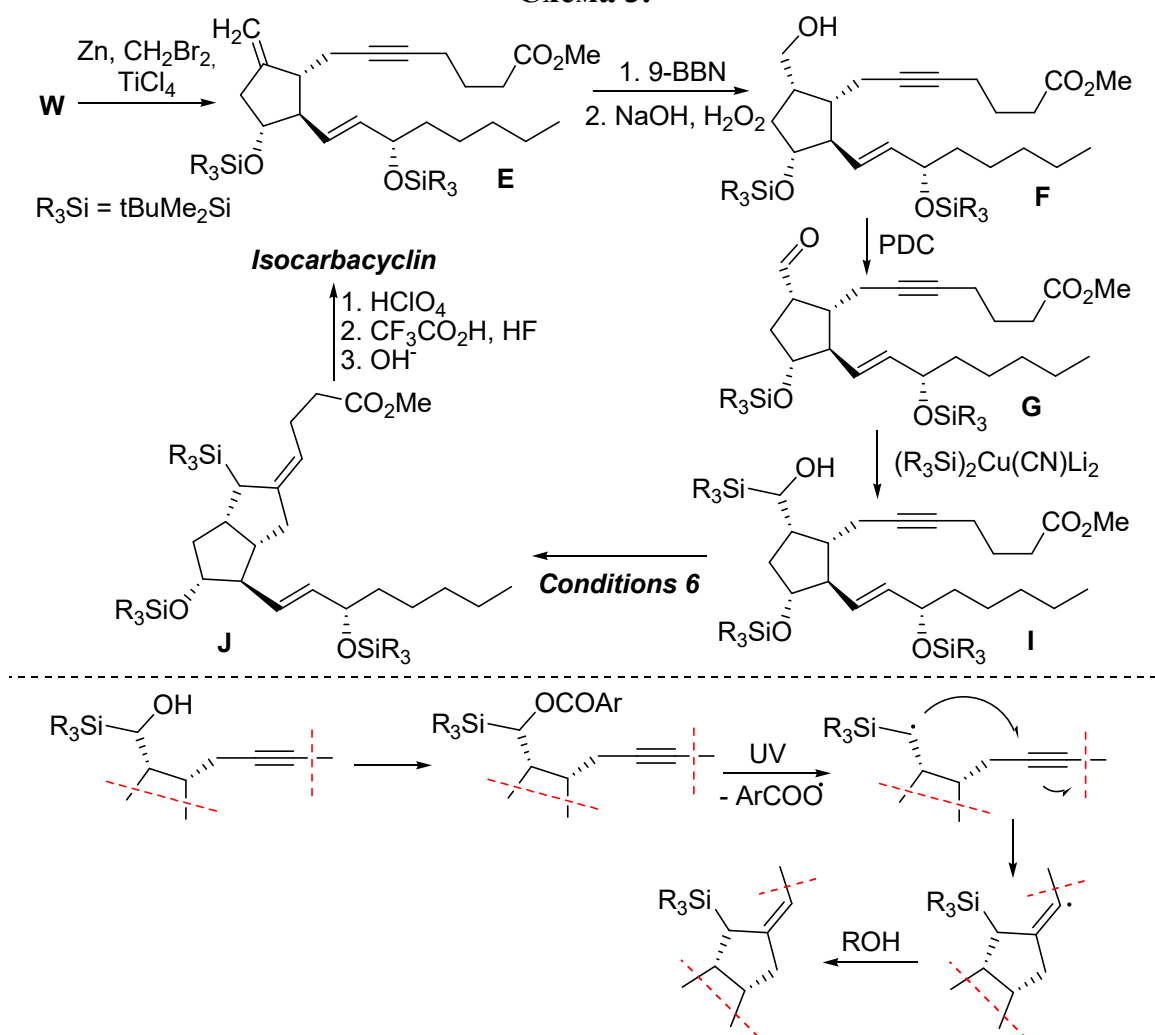


Схема 4.

Расшифровка схемы синтеза *Isocarbacyclin* намного сложнее и требует больших логических усилий. Для начала следует проанализировать разницу в структурах *PGI<sub>2</sub>* и *Isocarbacyclin*. При их сравнении легко заметить, что *Isocarbacyclin* – это вещество в котором атом кислорода заменился на метиленовую группу с последующей изомеризацией двойной связи по сравнению с *PGI<sub>2</sub>*. Так как оба вещества были синтезированы из одного исходного, на схеме следует найти источник этого дополнительного атома углерода. Из всех реагентов только система Zn–CH<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>–TiCl<sub>4</sub> (реагент Ломбардо) может играть эту



роль. Исходя из того, что следующая стадия  $E \rightarrow F$  – это гидроборирование по Брауну следует, что реагент Ломбардо – это олефинирующий реагент. Дальнейшие стадии  $F \rightarrow G$  это окисление спирта в альдегид;  $G \rightarrow I$  – присоединение к альдегиду формально  $R_3Si^-$  частицы. Расшифровка соединения **J** требует внимательного прочтения условия. Во-первых, необходимо не пропустить информацию, что в этих условиях происходит деоксигенирование. Во вторых внимательно прочитать условие что **J** – бициклическое соединение, содержащее фрагмент аллилсилана. Компилируя все эти факты, однозначно приходим к структуре **J**, которая изображена на Схеме 4. На самом деле, на этой стадии использовалось фотохимическое восстановление соответствующих бензоатов, разработанное ранее для деоксигенирования рибонуклеозидов. В этих условиях генерировался радикал, стабилизированный  $R_3Si^-$  группой, который вступал во внутримолекулярное присоединение к тройной связи по аналогии с соединением **C** (структуры по 1 баллу, всего 7 баллов).

## Литература:

Синтез простагландинов:

1. Suzuki, M., Yanagisawa, A., & Noyori, R. (1988). Prostaglandin synthesis. 16. The three-component coupling synthesis of prostaglandins. *Journal of the American Chemical Society*, 110(14), 4718–4726. doi:10.1021/ja00222a033.
2. Suzuki, M., Koyano, H., & Noyori, R. (1987). Prostaglandin synthesis. 14. A controlled synthesis of isocarbacyclin. *The Journal of Organic Chemistry*, 52(25), 5583–5588. doi:10.1021/jo00234a014
3. Noyori, R., & Suzuki, M. (1993). Organic synthesis of prostaglandins: advancing biology. *Science*, 259(5091), 44–45. doi:10.1126/science.8418493
4. Suzuki, M., Koyama, H., Ishii, H., Kato, K., Ögren, M., & Doi, H. (2018). Green Process of Three-Component Prostaglandin Synthesis and Rapid  $^{11}C$  Labelings for Short-Lived PET Tracers. *Green Process of Three-Component Prostaglandin Synthesis and Rapid  $^{11}C$  Labelings for Short-Lived PET Tracers*. doi:10.5772/intechopen.72868

Реагент Ломбардо:

5. Chand, H. (2009). Lombardo's Reagent. *Synlett*, 2009(15), 2545–2546. doi:10.1055/s-0029-1217801

Фотохимическое деоксигенирование вторичных спиртов:

6. Saito, I., Ikehira, H., Kasatani, R., Watanabe, M., & Matsuura, T. (1986). Photoinduced reactions. 167. Selective deoxygenation of secondary alcohols by photosensitized electron-transfer reaction. A general procedure for deoxygenation of ribonucleosides. *Journal of the American Chemical Society*, 108(11), 3115–3117. doi:10.1021/ja00271a057