

## Константы

Число Авогадро, $N_A$	$6.022 \times 10^{23}$ моль <sup>-1</sup>
Элементарный заряд, $e$	$1.602 \times 10^{-19}$ Кл
Универсальная газовая постоянная, $R$	$8.314$ Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
Постоянная Фарадея, $F$	$96\,485$ Кл моль <sup>-1</sup>
Постоянная Планка, $h$	$6.626 \times 10^{-34}$ Дж с
Температура в Кельвинах (К)	$T_K = T_{\circ C} + 273.15$
Ангстрем, Å	$1 \times 10^{-10}$ м
пико, п	$1 \text{ пм} = 1 \times 10^{-12}$ м
нано, н	$1 \text{ нм} = 1 \times 10^{-9}$ м
микро, мк	$1 \text{ мкм} = 1 \times 10^{-6}$ м

1																	18
1 H 1.008	2											13	14	15	16	17	2 He 4.003
3 Li 6.94	4 Be 9.01											5 B 10.81	6 C 12.01	7 N 14.01	8 O 16.00	9 F 19.00	10 Ne 20.18
11 Na 22.99	12 Mg 24.31	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13 Al 26.98	14 Si 28.09	15 P 30.97	16 S 32.06	17 Cl 35.45	18 Ar 39.95
19 K 39.10	20 Ca 40.08	21 Sc 44.96	22 Ti 47.87	23 V 50.94	24 Cr 52.00	25 Mn 54.94	26 Fe 55.85	27 Co 58.93	28 Ni 58.69	29 Cu 63.55	30 Zn 65.38	31 Ga 69.72	32 Ge 72.63	33 As 74.92	34 Se 78.97	35 Br 79.90	36 Kr 83.80
37 Rb 85.47	38 Sr 87.62	39 Y 88.91	40 Zr 91.22	41 Nb 92.91	42 Mo 95.95	43 Tc -	44 Ru 101.1	45 Rh 102.9	46 Pd 106.4	47 Ag 107.9	48 Cd 112.4	49 In 114.8	50 Sn 118.7	51 Sb 121.8	52 Te 127.6	53 I 126.9	54 Xe 131.3
55 Cs 132.9	56 Ba 137.3	57-71	72 Hf 178.5	73 Ta 180.9	74 W 183.8	75 Re 186.2	76 Os 190.2	77 Ir 192.2	78 Pt 195.1	79 Au 197.0	80 Hg 200.6	81 Tl 204.4	82 Pb 207.2	83 Bi 209.0	84 Po -	85 At -	86 Rn -
87 Fr -	88 Ra -	89-103	104 Rf -	105 Db -	106 Sg -	107 Bh -	108 Hs -	109 Mt -	110 Ds -	111 Rg -	112 Cn -	113 Nh -	114 Fl -	115 Mc -	116 Lv -	117 Ts -	118 Og -

57 La 138.9	58 Ce 140.1	59 Pr 140.9	60 Nd 144.2	61 Pm -	62 Sm 150.4	63 Eu 152.0	64 Gd 157.3	65 Tb 158.9	66 Dy 162.5	67 Ho 164.9	68 Er 167.3	69 Tm 168.9	70 Yb 173.0	71 Lu 175.0
89 Ac -	90 Th 232.0	91 Pa 231.0	92 U 238.0	93 Np -	94 Pu -	95 Am -	96 Cm -	97 Bk -	98 Cf -	99 Es -	100 Fm -	101 Md -	102 No -	103 Lr -



Республиканская олимпиада по химии

Заключительный этап (2022-2023).

Официальный комплект заданий 10-класса.

## Регламент олимпиады:

Перед вами находится комплект задач республиканской олимпиады 2022-2023 года по химии. **Внимательно** ознакомьтесь со всеми нижеперечисленными инструкциями и правилами. У вас есть **5 астрономических часов (300 минут)** на выполнение заданий олимпиады. Ваш результат – сумма баллов за каждую задачу, с учетом весов каждой из задач.

Вы можете решать задачи в черновике, однако, не забудьте перенести все решения на листы ответов. Проверяться будет **только то, что вы напишете внутри специально обозначенных квадратиков**. Черновики проверяться **не будут**. Учтите, что вам **не будет выделено** дополнительное время на перенос решений на бланки ответов.

Вам **разрешается** использовать графический или инженерный калькулятор.

Вам **запрещается** пользоваться любыми справочными материалами, учебниками или конспектами.

Вам **запрещается** пользоваться любыми устройствами связи, смартфонами, смарт-часами или любыми другими гаджетами, способными предоставлять информацию в текстовом, графическом и/или аудио формате, из внутренней памяти или загруженную с интернета.

Вам **запрещается** пользоваться любыми материалами, не входящими в данный комплект задач, в том числе периодической таблицей и таблицей растворимости. На **титульной странице** предоставляем единую версию периодической таблицы. Используйте точные значения атомных масс, представленных в таблице.

Вам **запрещается** общаться с другими участниками олимпиады до конца тура. Не передавайте никакие материалы, в том числе канцелярские товары. Не используйте язык жестов для передачи какой-либо информации.

За нарушение любого из данных правил ваша работа будет **автоматически** оценена в **0 баллов**, а прокторы получают право вывести вас из аудитории.

На листах ответов пишите **четко и разборчиво**. Рекомендуется обвести финальные ответы карандашом. **Не забудьте указать единицы измерения (ответ без единиц измерения будет не засчитан)**. Помните про существование значащих цифр.

В комплекте заданий дробная часть чисел в десятичной форме **отделяется точкой**.

Если вы укажете только конечный результат решения без приведения соответствующих вычислений, то Вы получите **0 баллов**, даже если ответ правильный.

Решения этой олимпиады будут опубликованы на сайте [www.qazcho.kz](http://www.qazcho.kz). Рекомендации по подготовке к олимпиадам по химии есть на сайте [www.qazolymp.kz](http://www.qazolymp.kz).

## Задача №1. Разогрев

1.1	Всего	Вес(%)
15	15	7

Образец сплава меди с серебром растворили в 54.31 мл раствора азотной кислоты с массовой долей кислоты 15% и плотностью  $1.083 \text{ г мл}^{-1}$ , в результате чего выделился газ с плотностью  $1.339 \text{ г л}^{-1}$  (н.у.). В полученный раствор опустили цинковую пластинку массой 10 г. После окончания всех химических реакций масса пластинки увеличилась на 2.568 г, а масса раствора уменьшилась на то же значение. Определите массовые доли металлов в исходном сплаве.

## Задача №2. Неизвестные соединения и комплексы

2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6	2.7	2.8	Всего	Вес (%)
8	4	2	4	3	2	5	3	31	9

При взаимодействии твердого вещества **A** с крепким раствором соли **B** при продувании воздуха образуется **B**, содержащее 25.18% азота, 5.44% водорода, 21.57% кислорода, 15.93% хлора. **B** служит удобным источником для получения некоторых комплексов при взаимодействии с кислотами: так, например, при взаимодействии с соляной кислотой он образует один из двух возможных изомеров состава **Г**. Координационное число центрального атома в **B** и **Г** одинаково, а число лигандов во внутренней сфере отличается на 1. Соль **B** состоит из 4 элементов и при нагревании разлагается без твердого остатка на газовую смесь, плотность которой по воздуху составляет 0.828. При пропускании газовой смеси в баритовую воду выпадает белый осадок, растворимый в кислотах.

1. Определите **A**, **B**, **B** и **Г**, запишите уравнения реакций синтеза **B** и **Г**, если известно, что при взаимодействии раствора 0.100 г **A** в воде с нитратом серебра выпадает 172.8 мг белого осадка, растворимого в растворе  $\text{NH}_3$ .
2. Запишите уравнения реакций **B** и **Г** с нитратом серебра. Учтите, что комплексные частицы, содержащиеся в них, кинетически инертны к реакциям обмена лигандов.
3. Изобразите структурную формулу катиона соли **Г**, указав геометрию. Учтите, что необходимо изобразить только тот изомер, который получается данным способом!

Комплексное соединение **D** использовалось в некоторых работах для моделирования связывания металла, содержащегося в соединении **D**, с некоторыми биомолекулами. **D** является кристаллогидратом нейтрального комплекса (то есть комплексная частица в **D** незаряжена). Он содержит тот же металл и в той же степени окисления, что и **B** и **Г**, и те же монодентатные лиганды, что и **B**, причем в таком же количестве. Кроме того, **D** содержит бидентатный лиганд, являющийся частично депротонированной полифосфорной кислотой из ряда  $\text{H}_x\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ .

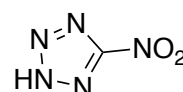


Рис. 1: 5-нитротетразол

4. Определите формулу **D**, если он образует кристаллическую решетку, объем элементарной ячейки равен  $624.71 \text{ \AA}^3$ ,  $\rho(\text{D}) = 2.123 \text{ г см}^{-3}$ , а каждая ячейка содержит 2 формульные единицы **D**.
5. Известно, что бидентатный лиганд в **D** координируется таким образом, что не образуется циклов из 7 атомов и более. Изобразите структурную формулу комплекса **D** (гидратную воду опустите).
6. Какой тип изомерии возможен для **D**? Кратко объясните.

Использование соединения **Г** в качестве исходного для синтеза комплексов показало эффективность и в случае довольно сложных лигандов. При обработке **Г** 60% хлорной кислотой в растворе образовался комплексный катион **E**, содержащий 2 молекулы воды. При добавлении затем натриевой соли 5-нитротетразола (его нейтральная форма изображена на рисунке) образовался комплекс **Ж**, в котором массовая доля азота составляет 43.14%.

7. Определите формулы катиона **E**, вещества **Ж**.
8. Интересно, что в данной реакции получен более термодинамически стабильный изомер **Ж**, в котором меньше стерическое напряжение. Изобразите структуру **Ж**, указав геометрию.

### Задача №3. Ювелирная работа

3.1	Всего	Вес(%)
11	11	9

Спустя неделю непрерывной работы с тремя металлами, ювелир решил прибратсья на своем рабочем месте. Однако, коллеги посоветовали собрать всю пыль с поверхностей, так как в ней могут содержаться частицы металлов, с которыми он часто работал. Ювелир так и сделал: он собрал всю пыль в тигель и взвесил смесь. Показания электронных весов составили 5.000 г.

Сперва, ювелир решил обработать смесь 20% азотной кислотой, в результате чего часть смеси растворилась и раствор приобрёл светло-голубую окраску. После фильтрации он решил поработать с полученным раствором. Предварительно нейтрализовав, ювелир залил в него 1.000 г жидкой ртути и оставил раствор на несколько часов. По возвращению, он отфильтровал светло-голубой раствор и взвесил твёрдый остаток, масса которого составила 1.060 г. Затем, ювелир вернулся к первому фильтрату с массой 3.055 г и решил расплавить его в тигле. После плавления в тигле остался кусочек мягкого цветного металла, который он решил очистить с помощью 20 г ( $\omega_{HNO_3} = 0.15$ ,  $\omega_{HCl} = 0.3$ ) раствора царской водки. После растворения металла, масса раствора уменьшилась на 0.0475 г. Вычислите массовый состав смеси, собранной после уборки. Массы укажите с точностью до 3 знаков после десятичного разделителя. Считайте, что в кислотах растворяются только металлы.

Для решения вышеприведённой задачи используйте следующий ряд активности металлов:

Li	K	Ba	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H <sub>2</sub>	Cu	Hg	Ag	Pt	Au
----	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----------------	----	----	----	----	----

### Задача №4. Намешали

4.1	4.2	4.3	4.4	4.5	4.6	Всего	Вес(%)
2	1	2	1	4	4	14	11

В этой задаче мы будем изучать термодинамические эффекты смешения двух жидкостей. Если смешать  $\nu_A$  моль А с  $\nu_B$  моль В, изменение энтропии составит:

$$\Delta_{mix}S = -nR(\chi_A \ln \chi_A + \chi_B \ln \chi_B) \quad (1)$$

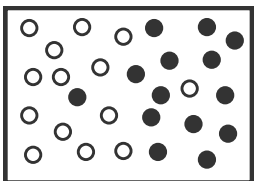
где  $n = \nu_A + \nu_B$ , а  $\chi_A$ ,  $\chi_B$  - мольные доли А и В.

- Посчитайте изменение энтропии в результате смешения 1 моль этанола с 3 моль воды. На сколько будет отличаться изменение энтропии если вместо этанола взять метанол, а вместо воды взять дихлорметан?

Для идеальных растворов изменение энтальпии при смешении равно нулю ( $\Delta_{mix}H = 0$ ), что справедливо не только при полном отсутствии взаимодействий между молекулами, но и при условии, что арифметическое среднее энергий взаимодействия А-А (молекулы А с другой молекулой А) и В-В равно энергии взаимодействия А-В. Такое условие соблюдается если смешиваются очень похожие молекулы:

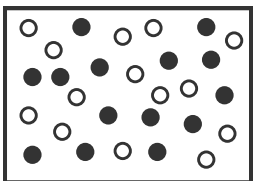
- Посчитайте изменение энергии Гиббса для смешения 1 моль толуола с 3 моль бензола при 298 К.

Разделенное состояние



$\Delta_{mix}S = \nu_A R(0.07 \ln 0.07 + 0.93 \ln 0.93) + \nu_B R(0.93 \ln 0.93 + 0.07 \ln 0.07)$

Смешанное состояние



$\Delta_{mix}S = -(\nu_A + \nu_B)R(0.5 \ln 0.5 + 0.5 \ln 0.5)$

- Уравнение (1) позволяет объяснить почему происходит диффузия. Процесс диффузии можно смоделировать как переход из разделенного состояния (см. рис. выше) в смешанное. Покажите, что процесс для конфигураций на рис. выше (т.е. используя предоставленные выражения для  $\Delta_{mix}S$ ) является спонтанным.

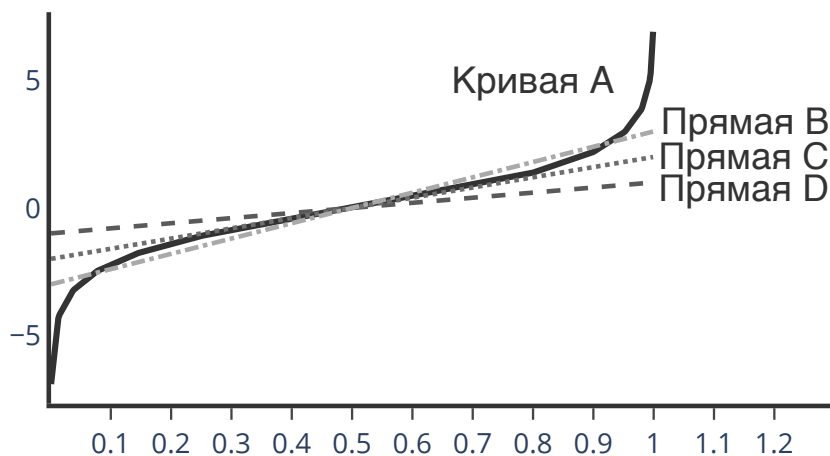
Для неидеальных растворов изменение энтальпии определяется как  $\Delta_{mix}H = n\xi RT\chi_A\chi_B$ , где  $\xi$  (кси) - безразмерный параметр, отражающий энергию взаимодействия А-В относительно энергии взаимодействий А-А и В-В.

4. Если А-В взаимодействия более предпочтительны по энергии, чем А-А и В-В взаимодействия, какой будет знак у  $\xi$ ?

Для  $\Delta_{mix}G$ , рассчитанного с учетом  $\Delta H \neq 0$ , критические точки определяются уравнением (2):

$$\ln \frac{\chi_A^*}{1 - \chi_A^*} = -\xi (1 - 2\chi_A^*) \quad (2)$$

Уравнение (2) является т.н. трансцендентным уравнением - у него нет аналитических способов решения. Для поиска нетривиальных корней ( $\chi_A^* \neq 0.5$ ) воспользуемся графическим способом: отдельно построим график левой части уравнения (2) и отдельно правой части для разных значений  $\xi$ .



5. На рисунке выше (по оси абсцисс отложена мольная доля А,  $\chi_A$ ) представлены графики функций  $y = \ln \chi_A/(1 - \chi_A)$ ,  $y = -(1 - 2\chi_A)$ ,  $y = -2(1 - 2\chi_A)$  и  $y = -3(1 - 2\chi_A)$ . Какая функция соответствует кривой А? А прямым В-Д? Какие корни есть у уравнения (2) при  $\xi = 3$ ? На листах ответов нарисуйте графики функций  $y = -\xi(1 - 2\chi_A)$  при  $\xi = 4, 5, 6$ .

Для понимания физического смысла корней уравнения (2) стоит заметить, что энергия Гиббса минимизируется при  $\chi_A = 0.5$  если это единственный корень и при  $\chi_A \neq 0.5$  если у уравнения есть другие корни. Иными словами, в неидеальных растворах минимум по энергии может наблюдаться в более упорядоченном состоянии! Такие системы встречаются и в быту (капли масла/жира в воде) и на рубеже научного прогресса: развитие инструментов конфокальной микроскопии к концу 2000х позволило однозначно подтвердить существование т.н. безмембранных органелл - участков живых клеток, в которых происходит разделение фаз жидкость-жидкость. К безмембранным органеллам, например, относятся ядрышко, Р-тела и Р-гранулы, которые играют важную роль в трансляции и транскрипции.

6. Величина  $\xi RT$  показывает насколько А-В взаимодействия более энергетически предпочтительны взаимодействиям А-А и В-В. Посчитайте минимальное значение этой величины при котором происходит разделение фаз жидкость-жидкость в организме человека (температуру примите равной 37°C) и сравните это значение с энергией водородной связи (5 ккал моль<sup>-1</sup>). Какой вывод вы можете сделать?

## Задача №5. Кинетические модели

5.1	5.2	5.3	5.4	Всего	Вес(%)
1	1	1	5	8	11

Проблема многих юных химиков заключается в суждении, что кинетические уравнения реакций описывают лишь процессы, где одни вещества превращаются в другие. Однако химические реакции это лишь частный случай применения систем из дифференциальных уравнений, которые способны аналитически описывать любую динамическую систему. В этой задаче Вам

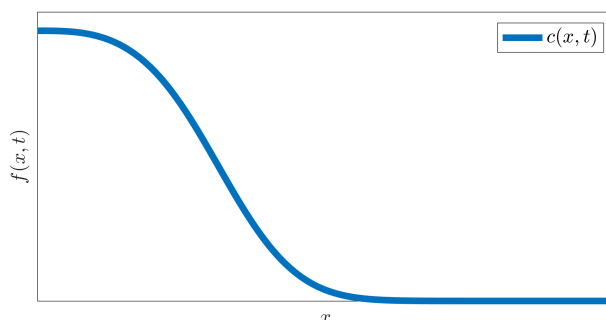
предлагается рассмотреть как широкоизвестные уравнения из химической кинетики эффективно используются для описания клеточного транспорта.

Простейший транспорт в любом организме – диффузия, и как любое природное явление оно описывается уравнением, известным как первый закон Фика (ради простоты выражение упрощено до одномерного случая).

$$\phi(x, t) = -D \frac{\partial C(x, t)}{\partial x}$$

Здесь,  $\phi(x, t)$  - поток диффузии (diffusion flux), чей знак соответствует направлению диффузии относительно координаты  $x$ ,  $D$  - численный коэффициент диффузии, а  $C(x, t)$  - концентрация вещества в определенной координате  $x$  в определенный момент времени  $t$ . Знак  $\partial/\partial x$  означает взятие производной  $C(x, t)$  от  $x$ , принимая переменную  $t$  за константу.

1. О чем говорит отрицательный знак у градиента концентрации по координате  $x$  в выражении потока диффузии  $\phi(x, t)$  в первом законе Фика?
2. Если известно, что некоторое вещество распределено равномерно в одномерном сосуде (концентрация вещества при всех координатах  $x$  одинакова), то какой вывод можно сделать о значении потока диффузии  $\phi(x, t)$  для данной системы?
3. Ниже приведен профиль концентрации  $C(x, t)$  для некоторой системы. Изобразите схематично соответствующий профиль потока диффузии  $\phi(x, t)$ . Изобразить можете поверх приведенного ниже графика. Отношение численных значений функции не имеет значение - необходимо лишь верно установить вид функции  $\phi(x, t)$ .



Некоторые системы настолько малы, что для них применимо квазистационарное приближение (steady state approximation), что подразумевает, что поток диффузии  $\phi(x, t)$  принимается как постоянная величина. Примером такой системы может служить клеточная мембрана. Для простоты расчетов мы с Вами продолжим считать, что существуем в одномерном мире, и поэтому и клетка, и внеклеточная среда, и мембрана принимаются тоже одномерными.

Предположим, что Вам известна ширина клеточной мембраны,  $d$ , значение коэффициента диффузии внутри мембраны,  $D$ , концентрация диффузируемого вещества внутри клетки,  $C^{in}$ , и концентрация диффузируемого вещества снаружи клетки,  $C^{out}$ . Также, Вам известна оценка коэффициента распределения  $k$ , который являясь простейшей формой константы равновесия показывает как соотносятся концентрации диффузируемого вещества снаружи мембраны и около границ внутри самой мембраны:

$$k = \frac{C(x=0, t)}{C^{in}} = \frac{C(x=d, t)}{C^{out}}$$

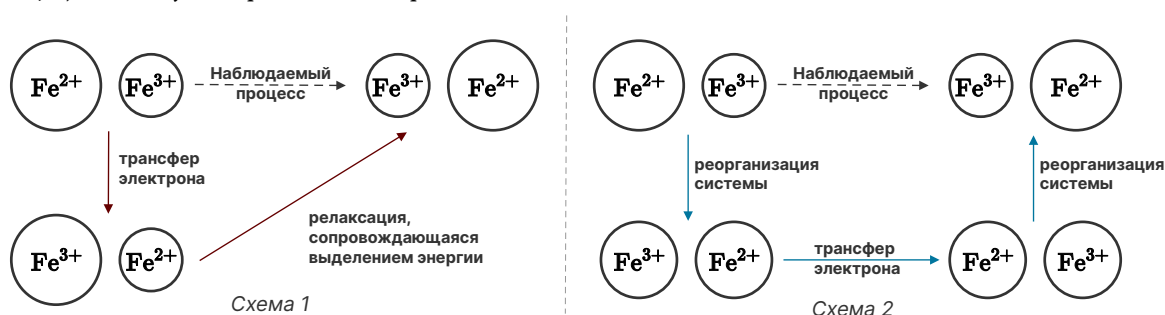
4. Выведите выражение для оценки значения потока диффузии  $\phi(x, t)$  внутри мембраны.

## Задача №6. Геометрия Нобелевской премии

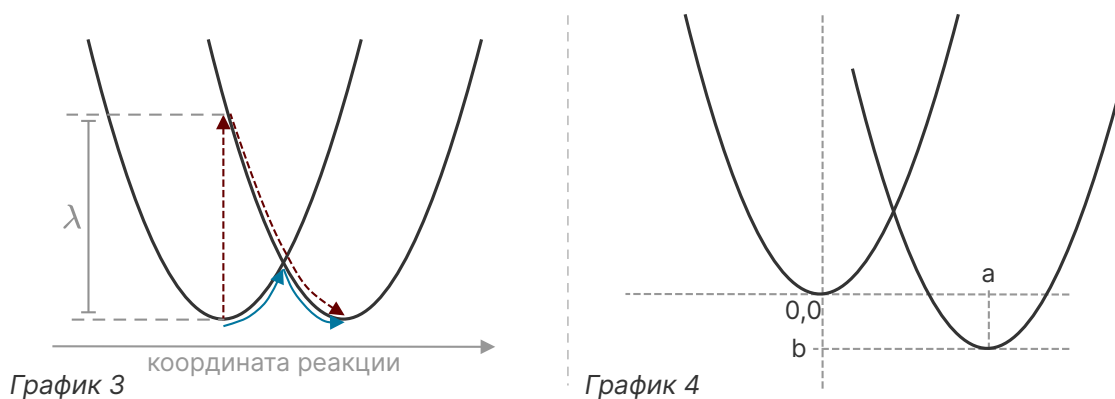
6.1	6.2	6.3	6.4	6.5	Всего	Вес(%)
1	2	3	3	6	15	11

В этой задаче мы посмотрим, как применение обычной параболической функции  $y = x^2$  может привести к Нобелевской премии по химии. Предположим у нас происходит реакция трансфера электрона между двумя центрами - например, железа (II) и железа (III). Как можно смоделировать

этот процесс? Первый, интуитивный вариант, показан на *Схеме 1*. По принципу Франка-Кондона процесс трансфера электрона происходит быстрее, чем релаксация атомов (такой процесс называется вертикальным трансфером). В результате получается промежуточное состояние, в котором ион  $\text{Fe}^{3+}$  имеет слишком большой радиус, а ион  $\text{Fe}^{2+}$  слишком маленький. Релаксация к равновесным ионным радиусам сопровождается высвобождением энергии (т.н. энергия реорганизации,  $\lambda$ ). Но откуда берется эта энергия?



Чтобы не нарушать закон сохранения энергии, процесс моделируется в три стадии (*Схема 2*): реорганизация системы с поглощением энергии, трансфер электрона, релаксация с выделением энергии.



Изучим энергетическую картину процесса. Энергию системы можно смоделировать параболической функцией. Гипотетический трансфер электрона по *схеме 1* показан пунктирными стрелками на *графике 3* (вертикальное направление соответствует свободной энергии). Обычными стрелками показан трансфер электрона по *схеме 2*. На *графике 4* показан процесс для общего случая, когда  $\Delta G^\circ \neq 0$  — в таком случае донор и акцептор могут быть ионами в разном химическом окружении, разными элементами или вообще разными молекулами. В общем случае энергия реорганизации определяется не только изменением ионных радиусов элементов, которые непосредственно участвуют в трансфере электрона, но и учитывает реорганизацию ближайших лигандов или молекул растворителя, сольватирующих систему.

1. Введем декартову систему координат так, что ее начало проходит через параболу, соответствующую стартовому состоянию (*График 4*). Таким образом, уравнение первой параболы  $y = x^2$ . Запишите уравнение второй параболы в форме  $y = f(x)$  (уравнение может зависеть от параметров  $a, b$ ).
2. Найдите точку пересечения двух парабол (ваш ответ будет зависеть от параметров  $a, b$ ).
3. Выразите параметры  $a$  и  $b$  через  $\lambda$  и  $\Delta G^\circ$ . Затем выразите  $\Delta G^\ddagger$  (энергию активации) через  $\lambda$  и  $\Delta G^\circ$ .

Полученное вами выражение для  $\Delta G^\ddagger$  является основой теории Маркуса, разработанной Рудольфом Маркусом в 1956 году. Если варьировать  $\Delta G^\circ$  при фиксированной  $\lambda$  можно получить три параболы: А, В и С (*схема 5*). При сравнительно небольших (но отрицательных)  $\Delta G^\circ > -\lambda$  (парабола А),  $\Delta G^\ddagger > 0$ . Однако, по мере становления  $\Delta G^\circ$  более отрицательной, когда  $\Delta G^\circ = -\lambda$  (парабола В) энергия активации становится равной нулю. Иными словами, чем более отрицательна  $\Delta G^\circ$ , тем быстрее протекает процесс трансфера электрона. Такое предсказание модели соответствовало практическим наблюдениям.

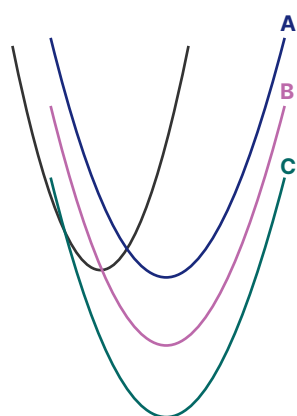


Схема 5

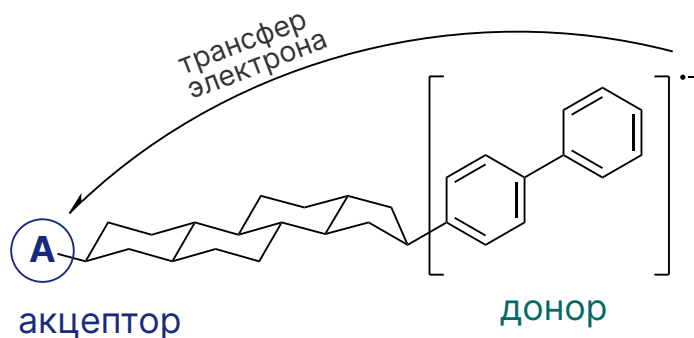
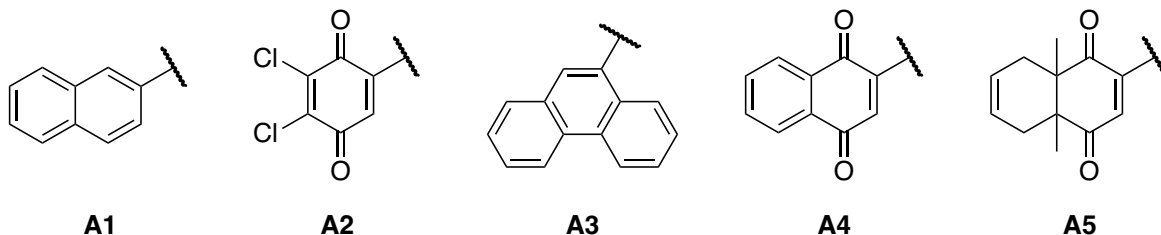


Схема 6

Однако, у теории Маркуса был изъян - если уменьшать  $\Delta G^\circ$  еще дальше, энергия активации снова станет положительной (парабола C), а значит скорость реакции трансфера электрона должна замедлиться. На тот момент не было известно ни одной системы, для которой уменьшение  $\Delta G^\circ$  приводило бы к замедлению реакции. Прошло почти 30 лет, прежде чем профессор Чикагского университета Герхард Клосс вместе с Джоном Миллером из Аргоннской национальной лаборатории подтвердили предсказания теории Маркуса обнаружив т.н. *Marcus inverted region*. В 1992 году Нобелевскую премию по химии вручили Рудольфу Маркусу.



4. Клосс и Миллер использовали систему, показанную на *Схеме 6*, варьируя молекулы, выступающие в роли акцептора. Расположите акцепторы **A1-A5** в ряд по уменьшению (от менее отрицательной к более отрицательной)  $\Delta G^\circ$ .

В 2016 году вышла статья группы Оливера Венгера из Базельского университета (Швейцария), в которой изучалось влияние расстояния между донором и акцептором на скорость трансфера электрона в растворах. Ими были синтезированы три похожие молекулы ( $n = 1, 2, 3$ ), отличающиеся только значением  $n$  (см. рис. 7).

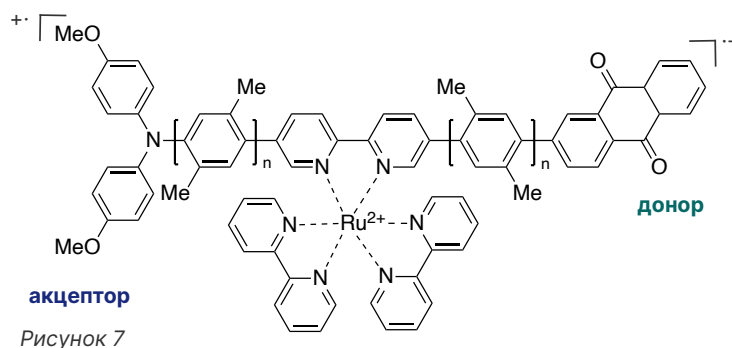


Рисунок 7

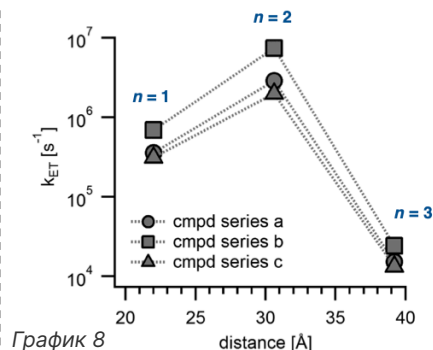


График 8

5. Оказалось, что для этих процессов  $\Delta G^\circ$  практически не зависит от длины цепочки и является отрицательной величиной. Тем не менее, скорость процесса трансфера электрона  $k_{ET}$  значительно варьируется (*График 8*). Как можно объяснить зависимость  $k_{ET}$  от  $n$  наблюдаемую на *Графике 8*?

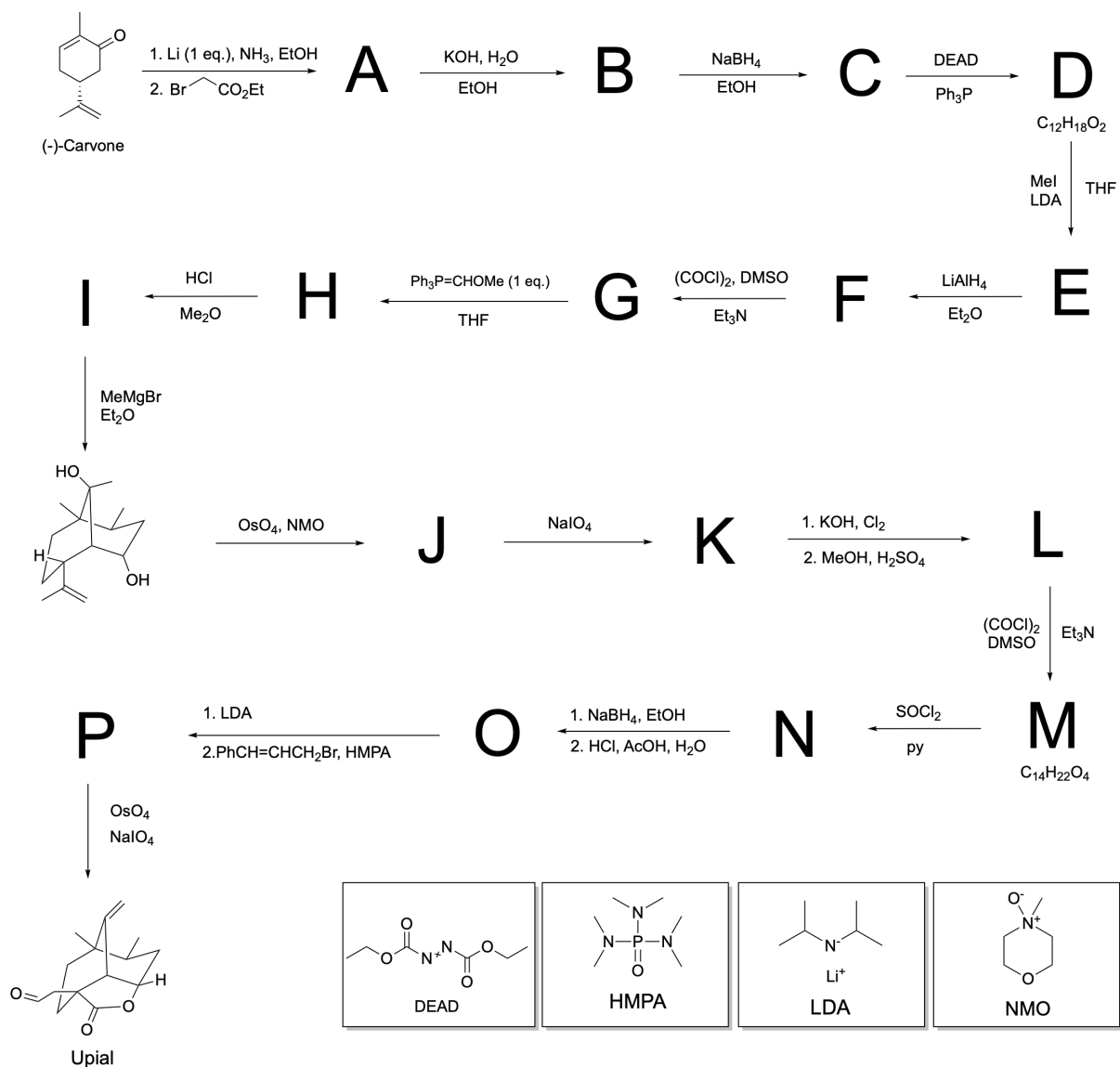


## Задача №7. Губка Боб на Гавайях

7.1	7.2	7.3	7.4	Всего	Балл(%)
16	2	2	2	22	12

Юпиаль - нонизопреноидный сесквитерпен, который был впервые выделен в 1979 году из губки *Dysidea fragilis*, живущей вблизи острова Оаху, Гавайи.

Молекула юпиала представляет интерес для синтетических химиков-органиков за счет своей уникальной структуры, состоящей из смежных циклов и мостика. В этой задаче мы рассмотрим подход ученого Майкла Ташнера, который совершил полный синтез юпиала в 17 последовательных стадий, начав с (-)-карвона.



- В ИК спектре соединения А наблюдается сдвиг узкого интенсивного пика (-)-карвона при  $1685\text{ см}^{-1}$  на  $1725\text{ см}^{-1}$ .
- В  $^1\text{H-NMR}$  спектре соединения С присутствует синглет около 12 ppm, который исчезает при переходе в D.
- Реакция образования L включает стадию галоформной реакции.

1. Расшифруйте структуры A-P (стереохимию указывать не обязательно).
2. Предложите механизм реакции образования I из H.
3. Предложите механизм реакции образования N из M.
4. Объясните сдвиг узкого интенсивного сигнала с  $1685\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре (-)-карвона на значение  $1725\text{ см}^{-1}$  в молекуле A.