

## Одиннадцатый класс

### Решение задачи 11-1 (автор: Романов А.С.)

1. Например, в таблице растворимости можно найти слабокоординирующийся нитрат-ион. В качестве второго такого иона можно предложить перхлорат-ион. Оценивается любой разумный вариант.

2. Рассчитаем молярную массу вещества **A**:  $C(A) \approx \frac{[H^+]^2}{K_a} = 0,00316 \text{ M} \Rightarrow M(A) = 0,746/0,00316 = 236 \text{ г/моль}$ . Заметим, что на 1 атом водорода как раз приходится  $1/0,00424 = 236 \text{ г/моль}$ . Единственный атом водорода в этом веществе может быть связан с углеродом (С-Н кислота) или кислородом (карбоновая кислота или спирт). Если это С-Н кислота, то скорее всего атом углерода с кислым атомом водорода связан с сильными акцепторами. Если акцепторы одинаковые, то формулу **A** можно представить в виде  $R_3CH$ . Тогда  $M(R)$  нецелая. Аналогично, если это спирт, то его формула –  $R_3COH$ . Тогда  $M(R) = 69 \text{ г/моль}$ , что соответствует фрагменту  $CF_3$ . Тогда **A** =  $(CF_3)_3COH$ . При взаимодействии с алюмогидридом лития образуется комплекс **B** =  $Li[Al(OC(CF_3)_3)_4]$ , затем литий заменяют на серебро по реакции обмена, тогда **C** =  $Ag[Al(OC(CF_3)_3)_4]$ . Рассчитаем молярную массу **Y**:  $M(Y) = 12x/0,02308 = 520 \text{ г/моль}$ , где  $x$  – число атомов углерода в 1 ф.е. вещества **Y**. Пусть  $x = 1$ , тогда молярная масса остатка равна  $508 = 127 \cdot 4 \Rightarrow Y = Cl_4$ . При взаимодействии серебряной соли **C** с тетраиодметаном образуется  $[K_1][Q_1] = [Cl_3]^+[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ . Подтвердить формулу последней соли можно с помощью расчётных данных. При нагревании в присутствии  $MgO$  и кислорода в газовой фазе будут находиться  $O_2$ ,  $I_2$  и  $CO_2$ . Иод поглотится серебряной сеткой, значит привес массы колонки с  $Ca(OH)_2$  обусловлен поглощением  $CO_2$ , тогда

$$\omega(C) \text{ в соли} = (12 \cdot 56,3 / 102,3 \cdot 44) = 15,00\%$$

что сходится с расчётным значением  $12 \cdot 17 / 1360 = 15,00\%$ .

A	B	C	Y	[K <sub>1</sub> ][Q <sub>1</sub> ]
$(CF_3)_3COH$	$Li[Al(OC(CF_3)_3)_4]$	$Ag[Al(OC(CF_3)_3)_4]$	$Cl_4$	$[Cl_3]^+[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$

3. Получим молярные массы **F** и  $[K_2][Q_2] \cdot 0,5E \cdot 2D$  в расчёте на 1 атом мышьяка:

$$M(F) = 75/0,2212 = 339 \text{ г/моль}; M([K_2][Q_2] \cdot 0,5E \cdot 2D) = 75/0,1334 = 562 \text{ г/моль}.$$

Разница молярных масс даёт 223 г/моль, что даёт, при условии, что проводится реакция соединения ( $F + E = [K_2][Q_2]$ ), сумму

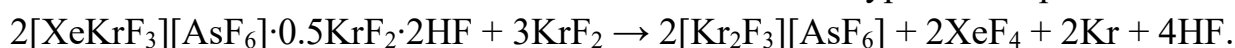
$$0,5M(E) + 2M(D) + M(E) = 1,5M(E) + 2M(D) = 223 \text{ г/моль}.$$

Запишем ещё одно уравнение:  $\omega(D) \text{ в } [K_2][Q_2] \cdot 0,5E \cdot 2D = 2M(D)/562 = 0,0712 \Rightarrow M(D) = 20 \text{ г/моль}$ , тогда **D** = **HF**, а  $M(E) = 122 \text{ г/моль}$ . Исходя из информации о количестве элементов в соединениях, можно прийти к выводу, что **E** содержит фтор. Простым перебором, вычитая две молярные массы фтора из  $M(E)$  приходим к **E** = **KrF<sub>2</sub>**. Тогда **F** содержит октаэдрическую частицу и двухатомную частицу (см.

рисунок), скорее всего октаэдрическая частица представляет собой ион  $\text{AsF}_6^-$ , тогда молярная масса двухатомной частицы равна  $339 - (75 + 19 \cdot 6) = 150$  г/моль. Так как один из атомов в этой частице – фтор, то она представляет собой ион  $[\text{XeF}]^+$  и  $\mathbf{F} = [\text{XeF}][\text{AsF}_6]$ ,  $[\mathbf{K}_2][\mathbf{Q}_2] = [\text{XeKrF}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$ .

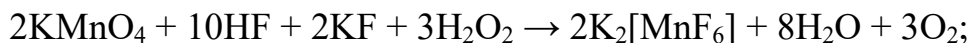
D	E	F	$[\mathbf{K}_2][\mathbf{Q}_2]$
HF	KrF <sub>2</sub>	$[\text{XeF}][\text{AsF}_6]$	$[\text{XeKrF}_3]^+[\text{AsF}_6]^-$

При взаимодействии  $[\text{XeKrF}_3][\text{AsF}_6] \cdot 0,5\text{KrF}_2 \cdot 2\text{HF}$  с избытком  $\text{KrF}_2$  происходит окислительно-восстановительная реакция. Разумно предположить, что окислителем является криптон, однако единственным восстановителем в системе может являться только ксенон. Тогда можно записать уравнение реакции:



Вместо  $\text{XeF}_4$  в качестве продукта реакции засчитывается также и  $\text{XeF}_6$ .

4. Лабораторный синтез фтора без участия электролиза был представлен на конференции в честь столетия первого получения фтора Карлом Кристо в 1986 году с помощью реакций:



$2\text{K}_2[\text{MnF}_6] + 4\text{SbF}_5 \xrightarrow{150^\circ\text{C}} 2\text{MnF}_3 + \text{F}_2 + 4\text{K}[\text{SbF}_6]$ . Также необходимо синтезировать  $\text{KF}$  и  $\text{SbF}_5$ :  $\text{KOH} + \text{HF} = \text{KF} + \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{SbCl}_5 + \text{HF} = \text{SbF}_5 + \text{HCl}$ . Заметим, что нельзя получать  $\text{SbF}_5$  при взаимодействии простых веществ, поскольку сам  $\text{F}_2$  ещё не получен до синтеза  $\text{SbF}_5$ .

#### Система оценивания:

1.	Формулы ионов – по 1 баллу	2 балла
2.	Формулы веществ <b>A</b> – <b>C</b> , <b>Y</b> по 1 баллу $[\mathbf{K1}^+][\mathbf{Q1}^-]$ – 2 балла Расчёт молярной массы <b>A</b> из данных о pH – 1 балл	7 баллов
3.	Формулы веществ <b>D</b> – <b>F</b> по 1 баллу $[\mathbf{K2}^+][\mathbf{Q2}^-]$ – 2 балла. Уравнение реакции – 2 балла, формула соли $[\mathbf{K3}^+][\mathbf{Q2}^-]$ – 1 балл	8 баллов
4.	Успешный синтез молекулярного фтора	3 балла
<b>ИТОГО: 20 баллов</b>		


#### Решение задачи 11-2 (авторы: Феоктистова А.В. и Долженко В.Д.)

1. Начнем решение задачи с подсчета молярной массы **B** (соединение элемента **C**), зная параметры элементарной ячейки и плотность данного соединения:

$$M = \rho V = \rho N_A \frac{a^3}{Z}$$

$$M(\mathbf{B}) = 8.240 \text{ г/см}^3 \cdot 6.02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1} \cdot \frac{(4,695 \cdot 10^{-8})^3 \text{ см}^3}{4} \approx 128.3 \text{ г/моль}$$

**B** реагирует с хлором (это можно понять по тексту задачи с замазанным

словом «рируют», а именно по читаемой части -рируют: ФТОрируют, ХЛОрируют, но БРОмируют и т.д.), при этом образуется газ с молярной массой равной  $128.34 / 4 \approx 32$  г/моль, то есть предположительно могла пройти реакция с выделением кислорода, например:



Тогда **В** – CO (оксид элемента **С**, причем соотношение металл : кислород нам известно по элементарной ячейке **В**), тогда

$$M(\text{C}) = 128.3 - 16 \approx 112.3,$$

что соответствует кадмию, следовательно **В** – CdO, **С** – Cd и **Д** – CdCl<sub>2</sub>.

Из полученных данных можно сразу рассчитать состав **И**, поскольку в его состав входят Cd и CdCl<sub>2</sub> в соотношении  $m : h$  соответственно. В условии дана только целая часть массовой доля кадмия в процентах:

$$\omega(\text{Cd}) = \frac{112.414 \cdot (m+h)}{112.414 \cdot m + 183.320 \cdot h} = 0.64 \quad \omega(\text{Cd}) = \frac{112.414 \cdot (m+h)}{112.414 \cdot m + 183.320 \cdot h} = 0.65$$

$$m : h = 1 : 8.24 \quad m : h = 1 : 5.83$$

Т.е. отношение  $h : m$  должно быть в интервале от 5.83 до 8.24.

В этот интервал попадает единственное простое число – это 7,  $m : h = 1 : 7$ , при подстановке получается,  $\omega(\text{Cd}) = 64.44\%$ , тогда **И** = «Cd<sub>4</sub>Cl<sub>7</sub>» или Cd · 7CdCl<sub>2</sub>. В интервал рассчитанных соотношений попадают  $m : h = 2 : 13 = 1 : 6.5$ ;  $m : h = 3 : 19 = 1 : 6.33$ ;  $m : h = 3 : 23 = 1 : 7.66$  и т.д. Однако такие соотношения сложно принять за стехиометрические.

Из условия задачи и описания химии **Е**, можно предположить, что речь идет о AlCl<sub>3</sub>(б/в): 1. Информация о том, что **Е** используется при алкилировании и ацилировании из-за того, что является кислотой Льюиса; 2. **А**, входящий в состав **Е**, находится в в ( $n+1$ )-группе таблицы Д.И. Менделеева, причем  $n = 12$  (т.к. ранее мы определили кадмий, находящийся в группе с таким номером), тогда речь идет о 13 группе; 3. Образуется комплексная частица с тетраэдрической геометрией. Далее такое предположение мы подтвердим расчетом, но даже этих фактов достаточно, для обоснованного предположения, что **А** – Al, **Е** – AlCl<sub>3</sub>, **Ф** – [AlCl<sub>4</sub>]<sup>-</sup>.

Тогда, [J][F]<sub>2</sub> – это соединение состава [J][AlCl<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, то есть ион **Ж** двухзарядный, при этом очевидно, что это не соединение Cd(II). В **Ж**<sup>2+</sup> кадмий находится в необычной для него степени окисления, которую подозревали в «Cd<sub>4</sub>Cl<sub>7</sub>», т.е. Cd(I), значит, **Ж** = Cd<sub>2</sub><sup>2+</sup> (по аналогии с ионом Hg<sub>2</sub><sup>2+</sup>). Подтвердить данное предположение можно, используя массу осадка при диспропорционировании:

$$\text{Cd}_2[\text{AlCl}_4]_2 = \text{Cd} \downarrow + \text{CdCl}_2 + 2\text{AlCl}_3$$

$$v(\text{Cd}_2[\text{AlCl}_4]_2) = \frac{0.976}{562.410} \approx 1.735 \text{ ммоль}$$

$$m(\text{Cd}) = 112.411 \cdot 0.001735 \approx 195.03 \sim \underline{195 \text{ мг}}$$

(что соответствует условию задачи)

Более характерно чем для Cd образование катиона  $M_2^{2+}$  для ртути, значит,

металл **H** – это ртуть.

По условию **N** изоструктурен **L**, поэтому попробуем предположить, что в состав **N** входит ртуть. Найдём молярную массу **L**, предположив, что на 1 моль **L** приходится 2 моль  $[AlCl_4]^-$ :  $M(L) < \frac{168.790 \cdot 2}{0.35} \approx 964.5$  г/моль, что близко к « $Bi_3[AlCl_4]_2$ », но не нужно забывать, что за кляксой могло быть скрыто и 35.99%, поэтому попробуем пересчитать молярную массу, округлив долю комплексного аниона до 36%, тогда  $M(L) > \frac{168.790 \cdot 2}{0.36} \approx 938$  г/моль, в интервал молярных масс от 938 до 964 г/моль попадает  $Hg_3[AlCl_4]_2$  – это соединение **L**.

За буквами **A**, **C** и **H** скрывались **Al**, **Cd** и **Hg**, это позволяет предположить, что за буквой **G** скрывается **Ga**, а не другие металлы 13 группы (**In** или **Tl**). Тогда изоструктурное соединение **N** – это  $Hg_3[GaCl_4]_2$ . Наличие фрагмента  $Hg_3^{2+}$  подтверждается изображением фрагмента структуры с кляксой.

Соединение **O** –  $Hg_2[GaCl_4]_2$ , предположение, что **G** – это **Ga**, можно подтвердить расчётом расчётом:

$$\Delta\omega = \frac{M(Hg) \cdot 3}{M(N)} - \frac{M(Hg) \cdot 2}{M(O)} = \frac{200.592 \cdot 3}{1024.84} - \frac{200.592 \cdot 2}{824.25} \approx 10.05\%$$

На фрагменте структуры **S** различимы черные атомы в тетраэдрическом окружении и «связанные только ионными связями». Причём число ближайших соседей тетраэдра равно 6 и число ближайших тетраэдров к отмеченному атому тоже равно 6, значит в структуре они встречаются в соотношении 1 : 1, и **S** – это  $Ga[GaCl_4]$ . На фрагменте структуры **P** изображено только окружение молекулярного иона  $[Ga_2Cl_7]$  при сохранении степеней окисления можно предположить состав **P** –  $Ga[Ga_2Cl_7]$ .

При взаимодействии **Al** с  $GaCl_3$  протекает окислительно-восстановительная реакция и можно ожидать образование **R** =  $Ga[AlCl_4]$ .

<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>	<b>F</b>	<b>G</b>	<b>H</b>	<b>I</b>
Al	CdO	Cd	CdCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	$[AlCl_4]^-$	Ga	Hg	«Cd <sub>4</sub> Cl <sub>7</sub> »
<b>J</b>	<b>L</b>	<b>N</b>	<b>O</b>	<b>P</b>	<b>R</b>	<b>S</b>		
Cd <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	$Hg_3[AlCl_4]_2$	$Hg_3[GaCl_4]_2$	$Hg_2[GaCl_4]_2$	$Ga[Ga_2Cl_7]$	$Ga[AlCl_4]$	$Ga[GaCl_4]$		

## 2. Уравнения реакций:

- 1)  $2CdO + 2Cl_2 = 2CdCl_2 + O_2$
- 2)  $Hg_2Cl_2 + Hg + 2GaCl_3 = Hg_3[GaCl_4]_2$
- 3)  $3Al + 4GaCl_3 = 3Ga[AlCl_4] + Ga$
- 4)  $Cd_2[AlCl_4]_2 = Cd\downarrow + CdCl_2 + 2AlCl_3$

3. До развития широкомасштабного промышленного электролитического способа получения **алюминия** из глинозёма этот металл был дороже золота, поэтому в

России алюминий называли в то время «серебром из глины» или, сокращённо, глинием, так как главной составляющей частью глины является глинозём  $Al_2O_3$ .

**Кадмий** был назван по греческому названию руды, из которой в Германии добывали цинк, —  $καδμεία$ . В свою очередь, руда получила своё название в честь Кадма, героя древнегреческой мифологии и легендарного основатель Фив в Беотии.

4. Катион  $Cd^+$  должен иметь один неспаренный электрон, однако в частице  $Cd_2^{2+}$  благодаря наличию ковалентной связи Cd-Cd электроны спарены чем и обусловлен диамагнетизм.

**Список литературы:**

1. Staffel T., Meyer G.: Synthesis and crystal structures of  $Cd[AlCl_4]_2$  and  $Cd_2[AlCl_4]_2$ . Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie 548 (1987) 45-54
2. Staffel T., Meyer G.: The distinction of gallium(I) tetrachloroaluminate,  $Ga[AlCl_4]$ , from gallium dichloride. Zeitschrift fur Anorganische und Allgemeine Chemie 552 (1987) 108-112
3. Schmidbaur H., Nowak R., Bublak W., Burkert P., Huber B., Muller G.: Structure determination of  $Ga[GaCl_4]$  and  $\alpha$ - $Ga[GaBr_4]$  crystallized from halobenzene solvents. Zeitschrift fur Naturforschung, B: A Journal of Chemical Sciences 42 (1987) 553-556
4. Levy, RD Ellison HA. "CRYSTAL AND MOLECULAR STRUCTURE OF TRIMERCURY CHLOROALUMINATE." *CHEMISTRY DIVISION ANNUAL PROGRESS REPORT* (1971): 198.
5. Hansen, T., and H. Mueller-Buschbaum. "CdHgO 2: an oxomercurate related to the Crednerite structure." *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* (1950) 620.7 (1994): 1137-1141.

**Система оценивания:**

1.	Элементы <b>A, C, G, H</b> по 0,5 балла Все зашифрованные вещества (12 шт) по 1 баллу <i>Ответ без обоснования оценивается в 0 баллов</i>	<b>14 баллов</b>
2.	Уравнения реакций <b>1 – 4</b> по 1 баллу	<b>4 балла</b>
3.	Ответ на вопрос о названии задачи	<b>1 балл</b>
4.	Указание на наличие ковалентной связи в катионе $Cd_2^{2+}$	<b>1 балл</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

**Решение задачи 11-3 (автор: Трофимов И.А.)**

1. Рассмотрим проведённые опыты. **Опыт I**, судя по всему, проводится с целью осаждения анионов, входящих в состав солей **X, Y** и **W** – судя по цветам, это должны быть иодид- или фосфат-ионы (**X**) и хлорид-ионы (**Y** и **W**). **Опыт II** же заключается в проведении реакции серебряного зеркала, которая является качественной на альдегидную группу. Таким образом, осадок во втором опыте представляет собой металлическое серебро.

Рассчитаем количества вещества осадков в **опыте I**:

Соль	X	Y	W
Масса осадка, г	5.076	6.129	8.960
Состав осадка	AgI	Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	AgCl
<i>n</i> (осадка), ммоль	21.6	12.1	42.8

Сравним теперь эти количества веществ с количествами серебра, образующимися в **опыте II**:

Соль	X	Y	W
<i>m</i> (Ag), г	9.331	18.45	6.744
<i>n</i> (Ag), ммоль	86.5	171	62.5

Количества вещества серебра и его солей должны быть кратны друг другу, поскольку анионы и катионы (которые, видимо, при действии воды и дают соединения, дающие положительную пробу в реакции серебряного зеркала) входят в состав соли в кратных соотношениях. Найдём соотношения *k* количеств веществ серебра и его солей:

Соль	X	Y	W
<i>n</i> (Ag), ммоль	86.5	171	62.5
<i>n</i> (осадка), ммоль	21.6 (AgI)	12.1 (Ag <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	42.8
<i>k</i>	<b>4.00</b>	7.14	<b>4.00</b>

Видим, что жёлтый осадок является иодидом серебра, так как только в этом случае соотношение количеств веществ является целочисленным. Найдём молярную массу, полагая, что катионы (так же как и анионы) являются однозарядными:

Соль	X	Y	W
<i>n</i> (соли), ммоль	21.6	42.8	62.5
<i>M<sub>r</sub></i> (соли), г/моль	185.2	93.46	64.00
<i>M<sub>r</sub></i> (катиона), г/моль	58.3	58.01	28.55

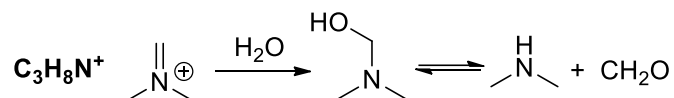
По-видимому, X и Y содержат одинаковые катионы, поскольку их молярные массы совпадают (в пределах погрешности расчётов). Данной молярной массе подходят следующие составы: C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>P. Учитывая, что такому составу должен отвечать катион (т.е. заряженная частица), нам подходит только вариант C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>N<sup>+</sup>. При окислении альдегидной группы по реакции серебряного зеркала образуется карбоксилат-ион, при этом количество выделившегося серебра в 2 раза больше:



Однако в случае X и Y количество серебра в 4 раза больше, чем количество соли. Это можно объяснить следующими вариантами: (i) при взаимодействии X и Y с водой образуется две молекулы моноальдегида; (ii) образуется диальдегид; (iii) образуется формальдегид, окисляющийся до (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> по реакции

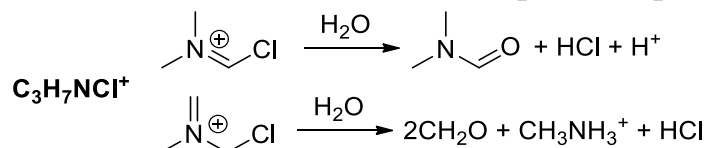


Первые два варианта не позволяют предложить разумные структуры катиона состава  $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}^+$ . Третьему варианту удовлетворяет иминиевая соль с катионом  $[(\text{CH}_3)_2\text{N}=\text{CH}_2]^+$ , продуктом гидролиза которого является геминальный аминспирт, который сосуществует в равновесии с формальдегидом и диметиламином. Таким образом, соли **X** и **Y** – иодид и хлорид *N,N*-диметилметанимина, соответственно.



С солью **W**, однако, всё не совсем понятно. Молярная масса 28.55 г/моль слишком далека от целой, что не позволяет нам с лёгкостью сделать вывод о составе катиона (ближайшие возможные варианты –  $\text{HC}\equiv\text{NH}^+$  и  $\text{CH}_2=\text{NH}_2^+$ , но они неточно подходят). Более того, можно заметить, что хлорида серебра из раствора **W** осаждается по молям столько же, сколько и металлического серебра. В предположении, что мы имеем дело с солью типа  $\text{W}_{\text{Kat}}^+\text{Cl}^-$  ( $\text{W}_{\text{Kat}}$  не содержит атомов хлора) мы придём к выводу о том, что на окисление образующейся при гидролизе альдегидной группы уходит 1 эквивалент  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ . Однако это невозможно: при окислении альдегидной группы степень окисления карбонильного атома углерода увеличивается на 2, что будет требовать как минимум двух эквивалентов серебра.

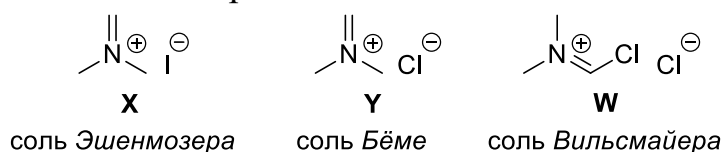
Первое, что стоит попробовать – удвоить возможное число атомов хлора. Тогда молярная масса катиона составит 57.10 г/моль, что соответствует составу  $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}^{2+}$ . Однако изобразить такой катион очень проблематично: два положительных заряда будут соседствовать друг с другом в составе одной частицы, что крайне невыгодно. Возможен вариант, при котором один из атомов хлора не является противоионом, а входит в состав катиона, при этом переходя в раствор в виде хлорид-иона в результате гидролиза. Тогда формула **W** –  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NCl}^+\text{Cl}^-$ . С учётом необходимости образования альдегида (или другого вещества, содержащего формильную группу) при гидролизе есть два разумных варианта структур для такого катиона, и, соответственно, два варианта продуктов гидролиза:



В варианте, при котором разложение приводит нас к формальдегиду, не сходится соотношение количеств веществ осадков  $n(\text{Ag}) : n(\text{AgCl})$ , образующихся в разных опытах (оно также составит 4 : 1, как и в случае **X** и **Y**). В случае, когда атом хлора связан с метиновой группой, продуктом гидролиза является *N,N*-диметилформамид (ДМФА) – в таком случае из 1 эквивалента **W** выделяется 2 эквивалента  $\text{Cl}^-$  (осаждается в виде 2 эквивалентов  $\text{AgCl}$ ) и 1 эквивалент ДМФА (способен осадить 2

эквивалента Ag). В этом случае выполняется найденное ранее соотношение  $n(\text{Ag}) : n(\text{AgCl}) = 1 : 1$ . Следовательно, **W** – хлорид *N,N*-диметил-1-хлорметанимина.

Зашифрованные соединения представляют собой именные соли:



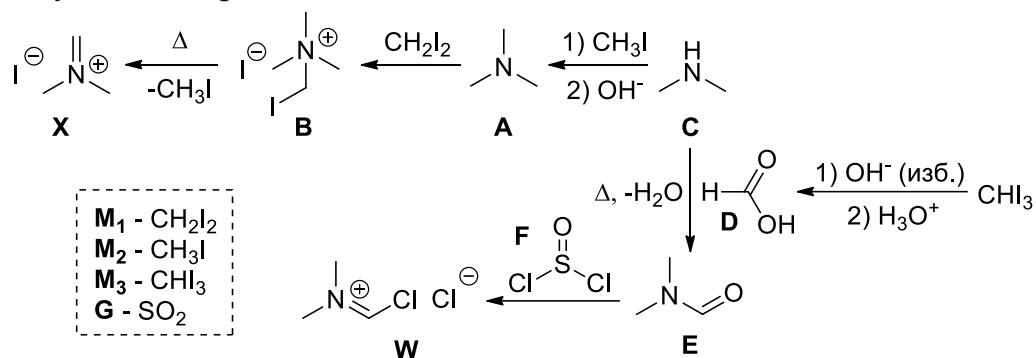
В чистом виде эти соли крайне реакционноспособны и, как правило, образуются в качестве интермедиатов в разных химических реакциях (**X** и **Y** – в реакциях Манниха, **W** – в реакции Вильсмайера-Хаака), к чему отсылает название задачи (литературный термин *in medias res* переводится с латыни как «в середине дела»).

2. Все соединения, кроме конечных, на схеме зашифрованы; для расшифровки внимательно посмотрим на их строение. Оно в обоих случаях достаточно простое, при этом оба вещества **X** и **W** содержат три атома углерода при атоме азота. Соль **X** содержит атом иода; исходя из метода синтеза, его источником могут быть либо соединение **C**, либо соединения **M<sub>1</sub> – M<sub>2</sub>**. Первый вариант выглядит сомнительно – в этом случае **M<sub>1</sub> – M<sub>2</sub>** должны выступать источником азота, а тогда неясно, зачем использовать два различных азотсодержащих соединения в синтезе. Исходя из структуры катионов **X** и **W** логично предположить, что в ходе синтеза происходит алкилирование атома азота. Поскольку в конечных продуктах атомы углерода не связаны друг с другом, то и ожидать наличия связей С–С в составе **M<sub>1</sub> – M<sub>3</sub>** не следует. Раз эти вещества используются для алкилирования аминов и содержат иод, то наиболее логично предположить, что **M<sub>1</sub> – M<sub>3</sub>** представляют собой метилиодид, иодистый метилен и иодоформ. Разумная последовательность превращений получается, если положить, что **M<sub>1</sub> – CH<sub>2</sub>I<sub>2</sub>** и **M<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>I**. Тогда методом исключения **M<sub>3</sub> – CH<sub>3</sub>I**. Тогда складывается следующий метод получения **X**: монометилированием диметиламина **C** получают триметиламин **A**, который затем повторно алкилируют иодистым метиленом. Полученная соль **B** при нагревании выделяет метилиодид и даёт продукт **X**.

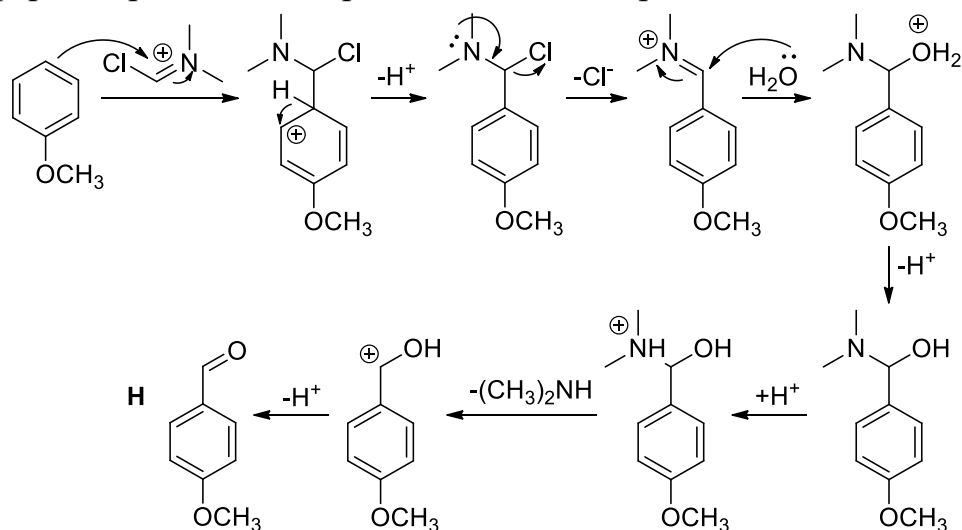
Продуктом щелочного гидролиза иодоформа **M<sub>3</sub>** является формиат-ион, значит, **D** – муравьиная кислота HCOOH. При её взаимодействии с диметиламином **C** образуется формиат диметиламмония, который при нагревании выделяет воду с образованием *N,N*-диметилформамида **E**. Наконец, установим формулу **F**. Уравнение его реакции с **E** можно записать как:  $(\text{CH}_3)_2\text{NCHO} + \text{F} \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NCHCl}^+\text{Cl}^- + \text{gas}\uparrow$ . Исходя из этого, можно понять, что **F** – хлорирующий агент неорганической природы, из которого при замещении двух атомов хлора на кислород получается резко пахнущий газ, дающий кислую реакцию среды при растворении в воде. Единственный разумный вариант для соединения **F** –  $\text{SOCl}_2$ ,



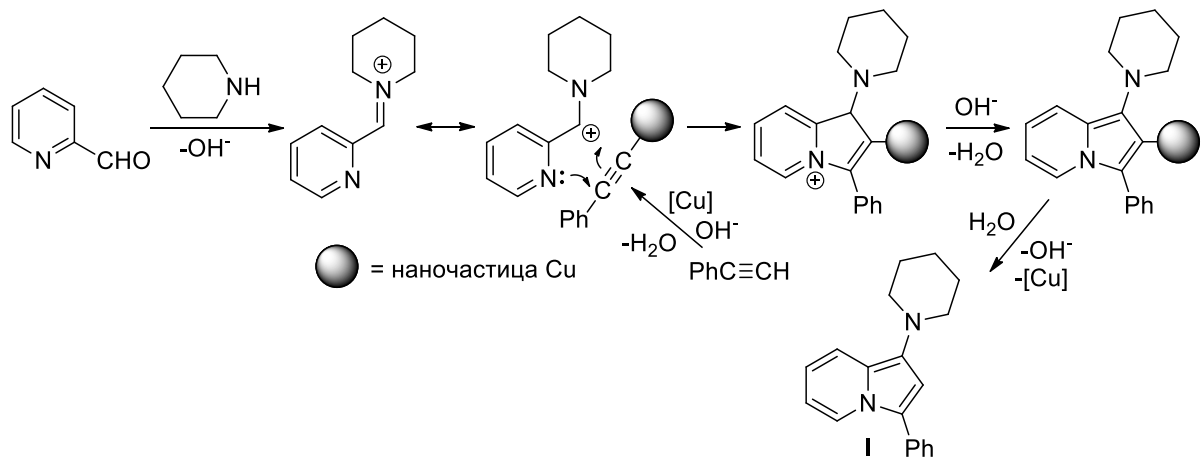
тогда резко пахнущим неорганическим газом будет SO<sub>2</sub>. Итого схема превращений выглядит следующим образом:



3. Катион соли **W** является электрофилом и реагирует с анизолом по механизму ароматического электрофильного замещения S<sub>E</sub>Ar. Полученное таким образом соединение отщепляет хлорид-ион, а затем полученная иминиевая соль при действии воды разлагается с образованием анисового альдегида **H** (который обладает пряным запахом). Стоит отметить, что также протекает побочное превращение с образованием 2-метоксибензальдегида, однако его доля значительно меньше таковой для **H**. Такая реакция используется в органическом синтезе для формилирования донорно-замещённых ароматических соединений.



4. На первой стадии происходит конструирование индолизиновой ароматической системы. Это можно установить следующим образом: сначала логично предположить конденсацию пиридин-2-карбальдегида с пиперидином, после чего полученная иминиевая соль вступает в реакцию [3+2]-циклоприсоединения с фенилацетиленом, катализируемую наночастицами меди, аналогичную довольно известной *click*-реакции. Региоселективность реакции определяется преимущественно электронными факторами (образованием фенилацетиленида на поверхности меди). Тогда можно изобразить структурную формулу **I**.



Структуру **I** также можно установить (либо подтвердить) из спектральных данных. Исходные вещества в сумме содержат 19 атомов углерода и 2 атома азота; если принять, что все эти атомы перейдут в структуру продукта **I**, то исходя из данных масс-спектрометрии его брутто-формула  $C_{19}H_{20}N_2$ . Количество атомов H в этой формуле совпадает с суммой интегральных интенсивностей в спектре ЯМР  $^1H$ . Сигналы при 1.44, 1.70 и 2.98 м.д. соответствуют протонам пиперидинового цикла (как по химическим сдвигам, так и по относительным интегралам и мультиплетности); сигналы от остальных 10 протонов лежат в ароматической области спектра. Два из этих сигналов имеют интенсивность 2H (дублет и мультиплет) – это говорит о том, что сохраняется симметричное монозамещённое фенильное кольцо, присутствовавшее в фенилацетилене. Тогда один из триплетов (вероятнее всего, при 7.08 м.д., поскольку другие триплеты слишком смещены в область сильного поля) относится к протону в *para*-положении этого кольца. Остаются не соотнесёнными следующие 5 сигналов: 6.03 (т, 1H), 6.34 (т, 1H), 6.75 (с, 1H), 7.55 (д, 1H), 7.93 (д, 1H). Дублеты и триплеты хорошо соответствуют ожидаемой мультиплетности для ароматических протонов исходного пиридин-2-карбальдегида (при условии, что константы спин-спинового взаимодействия в этой спиновой системе близки друг к другу). Синглет соответствует изолированному протону в положении 2 индолизинового цикла. Данные спектроскопии ЯМР  $^{13}C$  также удовлетворяют такой структуре.

Полагая, что **X**, как и **W**, является электрофилом, можно предположить алкилирование по положению, которое имеет повышенную электронную плотность и наиболее стерически доступно. Наличие кислорода в продукте **J** указывает на превращение первоначального продукта присоединения **X** в спирт или альдегид. Изучим известные про реакцию **I** с **X** факты:

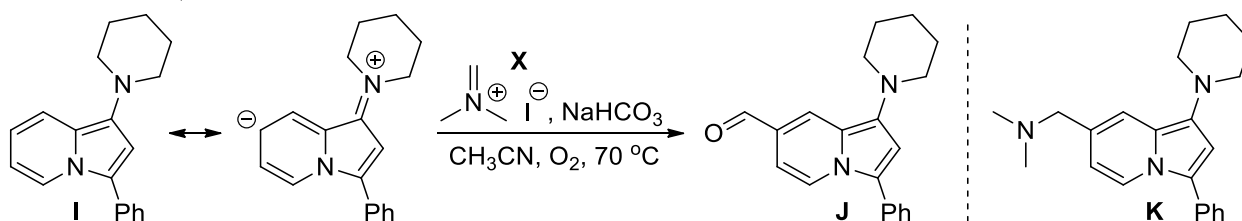
- в жидкой фазе атомы кислорода есть только в составе ионов  $HCO_3^-$ ;
- изотопное обогащение кислорода не влияет на обогащение вещества **J**;
- изотопное обогащение воды по кислороду влияет на обогащение вещества **J**;
- отсутствие кислорода не приводит к образованию **J**.

Из этого можно сделать следующие выводы:

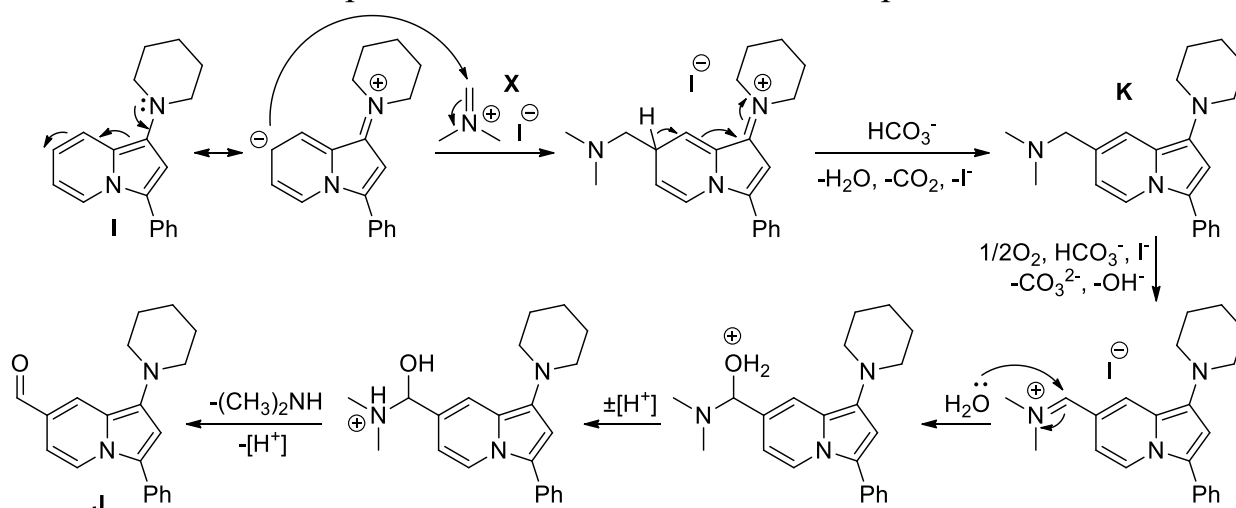
- атомы кислорода из молекулярного  $O_2$  не входят напрямую в состав **J**;

- но при этом наличие кислорода необходимо для образования **J**;
- атомы кислорода из  $H_2O$  входят напрямую в состав **J**.

Тогда можно составить механизм из трёх последовательных процессов: реакции электрофильного замещения солью Эшенмозера ( $S_EAr$ ), окисления продукта диметиламинометилирования и его последующего гидролиза (по аналогии с п. 1). Таким образом, **J** – это альдегид. Без кислорода реакция остановится на продукте диметиламинометилирования – следовательно, он и является веществом **K**.



Механизм, предложенный исследователями, приведён ниже.



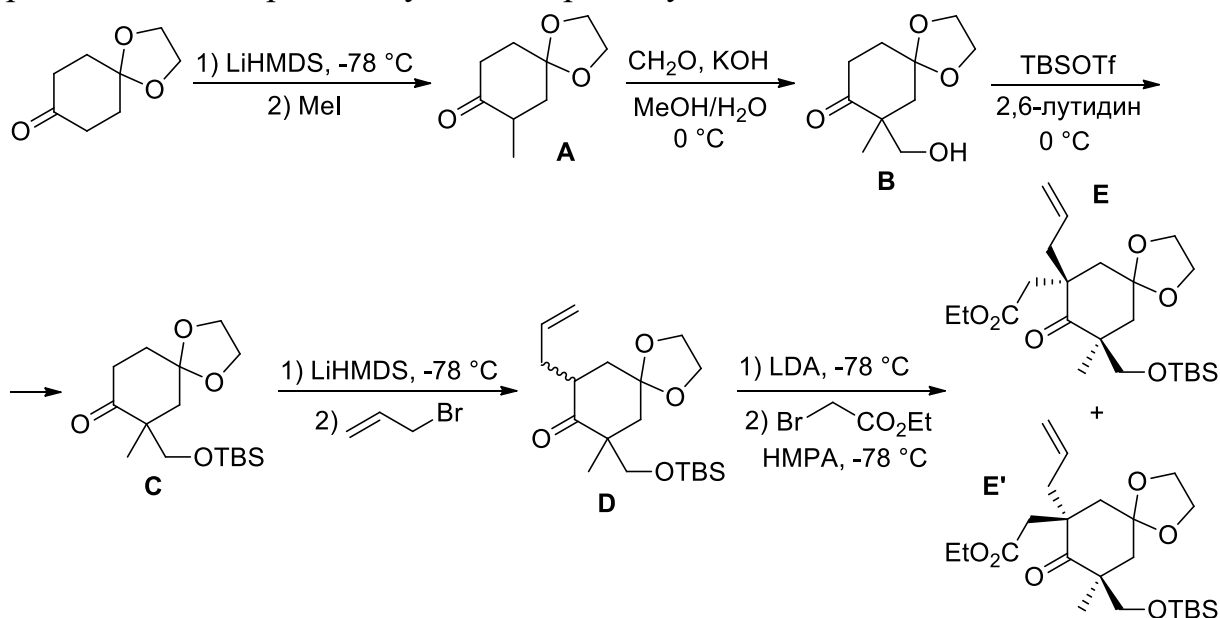
**Литература:** T. Antón-Cánovas, F. Alonso, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, 62, e2022159.

### Система оценивания:

1.	Определение анионов в солях – по 0.5 балла Расчёт молярных масс катионов – по 0.5 балла Образование формальдегида при гидролизе <b>X</b> и <b>Y</b> – 0.5 балла Установление наличия хлора в катионе <b>W</b> – 0.5 балла Структурные формулы катионов <b>X</b> и <b>Y</b> – по 0.5 балла Структурная формула катиона <b>W</b> – 1 балл	<b>6 баллов</b>
2.	Структурные формулы <b>A</b> – <b>F</b> – по 1 баллу Формулы <b>M</b> <sub>1</sub> – <b>M</b> <sub>3</sub> и <b>G</b> – по 0.5 балла	<b>8 баллов</b>
3.	Структурная формула <b>H</b> – 1 балл	<b>1 балл</b>
4.	Структурные формулы <b>I</b> – <b>K</b> – по 1 баллу Механизм превращения – 2 балла	<b>5 баллов</b>
	<b>ИТОГО:</b>	<b>20 баллов</b>

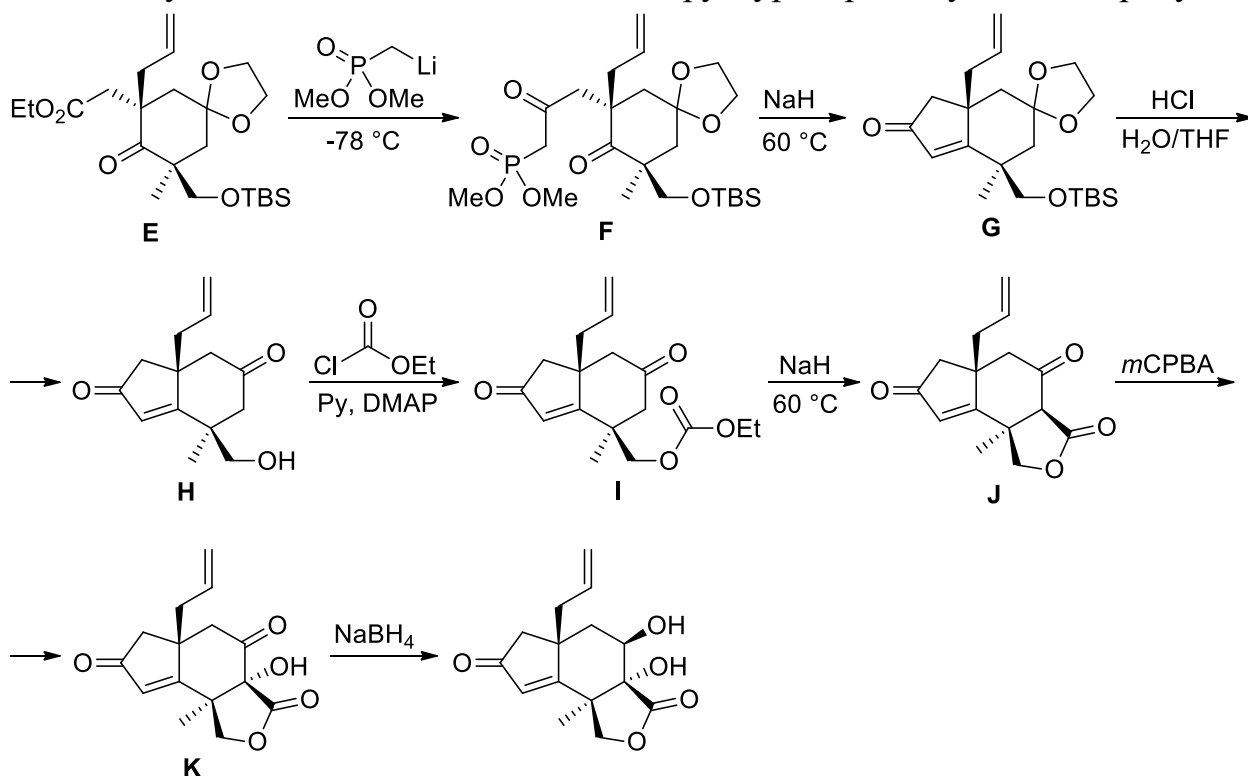
### Решение задачи 11-4 (автор: Качмаржик А.Д.)

1. При действии на исходный моноэтиленкеталь 1,4-циклогександиона сильного основания LiHMDS образуется енолят-ион, который затем метилируется метилиодидом, давая продукт **A**. Полученное вещество вступает в реакцию альдольной конденсации с формальдегидом с промежуточным образованием более термодинамически стабильного енолят-иона. Гидроксильная группа образовавшегося вещества **B** далее защищается *трет*-бутилдиметилсилилтрифлатом в присутствии 2,6-лутидина. Соединение **C** при действии LiHMDS даёт енолят, который далее алкилируется аллилбромидом с образованием продукта **D** (в виде смеси диастереомеров). На следующей стадии вновь происходит енолизация (при действии LDA) с последующим алкилированием этилбромацетатом. В результате получается смесь диастереомеров **E** и **E'**, структуры которых можно соотнести путём сравнения со стереохимией в открытом в условии промежуточном соединении.



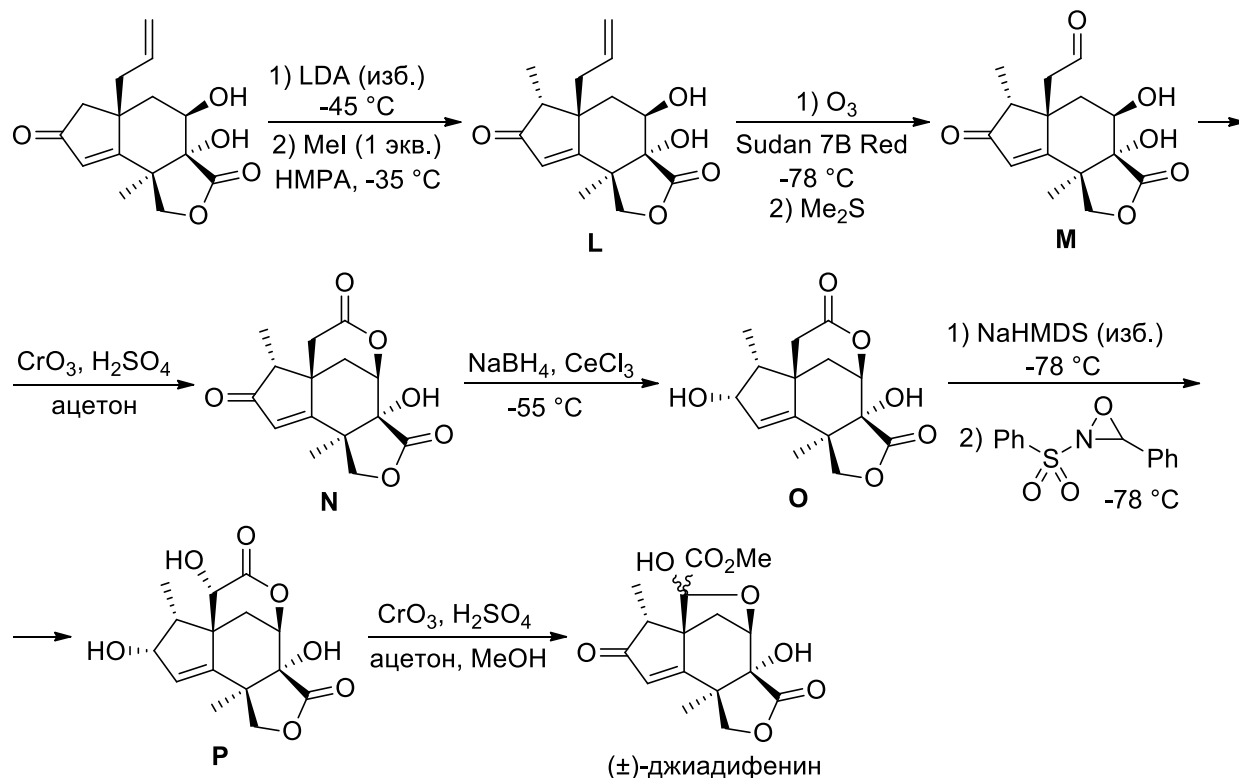
Литиевая соль диметилметилфосфоната  $(\text{MeO})_2\text{P}(\text{O})\text{CH}_2\text{Li}$  является нуклеофильным реагентом. В соединении **E** присутствуют две функциональные группы, способные реагировать с нуклеофилами: карбонильная группа и сложноэфирная группа. В случае атаки нуклеофила по карбонильной группе сложно себе представить дальнейшее образование циклопентенового фрагмента, присутствующего в открытом в условии промежуточном соединении. В то же время при атаке по сложноэфирной группе такой фрагмент образуется уже на стадии соединения **G**, как будет показано ниже. Таким образом, вещество **F** представляет собой продукт нуклеофильного присоединения литиевой соли диметилметилфосфоната по сложноэфирной группе с последующим отщеплением этилат-иона. Такое предположение дополнительно подтверждается данными спектроскопии ЯМР <sup>13</sup>C: приведённые химические сдвиги характерны для атомов углерода карбонильных групп. При действии на **F** гидридом натрия протекает

внутримолекулярная реакция Хорнера-Уодсворта-Эммонса. Далее образовавшееся трициклическое соединение **G** обрабатывают соляной кислотой, что приводит к гидролизу обеих защитных групп, после чего гидроксильная группа соединения **H** взаимодействует с этиловым эфиром хлормуравьиной кислоты в присутствии смеси оснований (Py и DMAP) с образованием карбоната **I**. На следующей стадии при действии на вещество **I** гидридом натрия протекает внутримолекулярная конденсация Дикмана, продукт которой подвергается гидроксилированию *мета*-хлорпербензойной кислотой. Данная стадия довольно-таки неочевидна (в таких условиях можно было бы ожидать эпоксицирование двойной связи или реакции Байера-Виллигера с карбонильными группами), однако структура открытого в условии промежуточного соединения однозначно указывает именно на гидроксилирование. Наконец, кетогруппа соединения **K** восстанавливается борогидридом натрия. Стереохимия гидроксилирования и восстановления однозначно устанавливается из известной структуры промежуточного продукта.



Вторая часть синтеза вновь начинается с енолизации кетона при действии LDA (избыточное количество основания используется из-за наличия в предшественнике двух гидроксильных групп) с последующим метилированием метилиодидом. Стереохимия реакции определяется пространственными затруднениями, создаваемыми аллильным заместителем (кроме того, её можно установить и из стереохимии конечного продукта  $(\pm)$ -джиадифенина). Затем двойная связь аллильной группы полученного соединения **L** подвергается мягкому озонолузу с образованием альдегида **M**. Далее альдегидная группа окисляется реагентом Джонса в карбоксильную, которая в присутствии серной кислоты сразу

вступает во внутримолекулярную реакцию этерификации с гидроксильной группой, находящейся с той же стороны относительно плоскости шестичленного цикла. На это указывает массовая доля углерода в соединении **N**. Далее  $\alpha,\beta$ -ненасыщенная карбонильная группа **N** в условиях восстановления по Люше селективно превращается в гидроксильную группу без затрагивания связи  $C=C$ . Стереохимия восстановления определяется стерическими затруднениями, создаваемыми метильной группой у  $\alpha$ -атома углерода. При действии избытка  $NaHMDS$  происходит депротонирование обеих гидроксильных групп вещества **O**, а также  $\alpha$ -положения к сложноэфирной группе. Следующая стадия (взаимодействие с оксазиридином Дэвиса) весьма неочевидна. Однако из структуры ( $\pm$ )-джиадифенина ясно, что, во-первых, атомы углерода оксазиридина Дэвиса не входят в состав продукта **P**, а во-вторых, происходит окисление в  $\alpha$ -положение к сложноэфирной группе. Более логичным с точки зрения возможного механизма реакции выглядит гидроксילирование с последующим окислением по Джонсу обеих гидроксильных групп вещества **P**. В этих условиях также происходит переэтерификация лактона присутствующим в реакционной смеси метанолом с параллельным образованием циклического полукетала, что завершает синтез ( $\pm$ )-джиадифенина. Стереохимию гидроксילирования оксазиридином Дэвиса предсказать довольно сложно, поэтому она не оценивается.



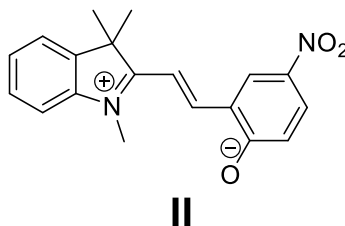
**Литература:** Y. S. Cho, D. A. Carcache, Y. Tian, Y.-M. Li, S. J. Danishefsky, *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 14358–14359.

**Система оценивания:**

1.	Структурные формулы веществ А – Р – по 1.25 балла Структурная формула Е' не оценивается В случае неверно указанной стереохимии или её отсутствия – штраф по 0.25 балла	20 баллов
<b>ИТОГО:</b>		<b>20 баллов</b>

**Решение задачи 11-5 (автор: Ерёмин В. В.)**

1. Разрывается связь С–О и образуется цвиттер-ион:



Молекула II имеет сопряженную π-систему, включающую 22 электрона (7 связей С=С, одна связь С=N, одна связь N=O и две пары электронов у атомов кислорода в O<sup>-</sup> и в NO<sub>2</sub>). Принимается также вариант ответа 20 электронов.

2.  $\nu(\text{I}) = 3.22 \cdot 10^{-3} / 322 = 1.0 \cdot 10^{-5}$  моль. В кювете находится  $5/20 = 1/4$  от этого количества, т. е.  $2.5 \cdot 10^{-6}$  моль. Столько же молей квантов необходимо поглотить для реакции.

Энергия одного моля квантов:

$$E_m = hcN_A / \lambda = 6.626 \cdot 10^{-34} \cdot 2.998 \cdot 10^8 \cdot 6.022 \cdot 10^{23} / (365 \cdot 10^{-9}) = 327700 \text{ Дж/моль},$$

энергия поглощенного веществом I света:

$$E = \nu E_m = 2.5 \cdot 10^{-6} \cdot 327700 = 0.819 \text{ Дж},$$

время излучения:

$$t = 0.819 \text{ Дж} / 6.8 \cdot 10^{-3} \text{ Дж/с} = 120 \text{ с} = 2 \text{ мин}.$$

3. Дополнительным к пурпурному является зелёный цвет, диапазон 500–550 нм. Реальная длина волны максимума в спектре поглощения II в этаноле – 536 нм. Принимается любой диапазон, включающий это значение.

4. а) Из закона Ламберта–Бера следует, что концентрация реагента II пропорциональна его вкладу в оптическую плотность раствора, т. е.

$$c(t) \sim A(t) - A(\infty),$$

где  $A(\infty) = 0.002$ . Наиболее вероятный порядок реакции изомеризации – первый. Проверим постоянство константы скорости:

$t$ , мин	10	20	30
$k = \frac{1}{t} \ln \frac{A(0) - 0.002}{A(t) - 0.002}$ , мин <sup>-1</sup>	0.0323	0.0322	0.0322

Постоянство  $k$  свидетельствует о 1-м порядке реакции. Период полупревращения:

$$t_{1/2} = \ln 2 / k = \ln 2 / 0.03223 = 21.5 \text{ мин.}$$

б) При температуре  $T = 308 \text{ К}$  через время  $t = 21.5 \text{ мин}$  остается 5 % вещества **II**:  $c(t) = 0.05c_0$ . Константа скорости равна:

$$k(308 \text{ К}) = 1/21.5 \cdot \ln(1/0.05) = 0.1393 \text{ мин}^{-1}.$$

Энергия активации реакции **II** → **I**:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k(308)}{k(298)} = \frac{8.314 \cdot 298 \cdot 308}{10} \ln \frac{0.1393}{0.03223} = 112000 \text{ Дж/моль} = 112 \text{ кДж/моль.}$$

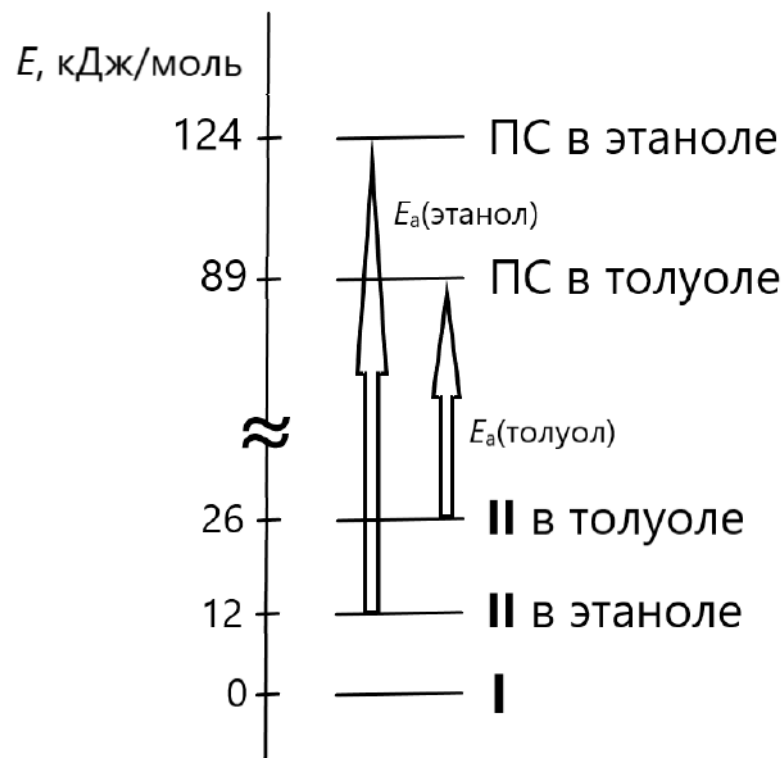
Можно обойтись и без расчета константы скорости при 308 К, если заметить, что за одно и то же время, 21.5 мин прореагировало 50 % (298 К) и 95 % (308 К) вещества, поэтому:

$$\frac{k(308)}{k(298)} = \frac{\ln(1/0.95)}{\ln(1/0.5)} = 4.32$$

5. Время полупревращения обратно пропорционально константе скорости, поэтому энергия активации реакции **II** → **I** в толуоле:

$$E_a = \frac{RT_1T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{t_{1/2}(298)}{t_{1/2}(308)} = \frac{8.314 \cdot 298 \cdot 308}{10} \ln \frac{13}{5.7} = 63000 \text{ Дж/моль} = 63 \text{ кДж/моль.}$$

Энергия активации равна разности энергий ПС и реагентов, поэтому, зная энергии активации в этаноле и в толуоле, уже можно заполнить энергетическую диаграмму:  $63 = 89 - 26$ ,  $112 = 124 - 12$ .





Можно подтвердить относительное расположение энергий **II** в толуоле и этаноле сравнением энергии Гиббса реакции **I**  $\rightleftharpoons$  **II** в двух растворителях:

$$\Delta G^\circ(\text{тол.}) - \Delta G^\circ(\text{эт.}) = RT \ln \frac{K(\text{эт.})}{K(\text{тол.})} = 8.314 \cdot 298 \cdot \ln(340) = 14000 \text{ Дж/моль} = 14 \text{ кДж/моль.}$$

Энергия вещества **II** в толуоле относительно энергии **I** на 14 кДж/моль выше, чем в этаноле (энергию и энергию Гиббса мы отождествляем в отсутствие влияния энтропийного фактора).

**6.** Прежде всего, из условия непонятно, представляет ли смесь собой раствор или двухфазную систему. В первом случае (который реализуется на самом деле) протекает одна реакция, константа скорости которой представляет собой средневзвешенное от констант скорости в индивидуальных растворителях:

$$k(\text{общ.}) = xk(\text{эт.}) + (1-x)k(\text{тол.}),$$

где весовые коэффициенты  $x$  и  $(1-x)$  зависят от свойств растворителей (полярности, диэлектрической проницаемости и др.). Принималось решение с любым  $x$ , в частности,  $x = 1/2$ . Время полупревращения **II**  $\rightarrow$  **I** зависит от  $x$ , например, при  $x = 1/2$

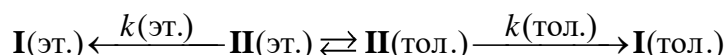
$$t_{1/2}(\text{общ.}) = \frac{\ln 2}{k(\text{общ.})} = \frac{\ln 2}{\frac{1}{2} \cdot \frac{\ln 2}{21.5 \cdot 60} + \frac{1}{2} \cdot \frac{\ln 2}{13}} = 25.7 \text{ с.}$$

При любом  $x$  время полупревращения удовлетворяет двойному неравенству

$$t_{1/2}(\text{тол.}) < t_{1/2}(\text{общ.}) < t_{1/2}(\text{эт.}),$$

которое тоже принималось за верную оценку.

Если бы система состояла из двух фаз, то в ней реализовалось бы распределение **II** между растворителями и происходили бы параллельные реакции:



В этом случае, при условии быстрого установления равновесия между фазами, опытная константа скорости была бы почти равна скорости лимитирующей, т.е. быстрой, стадии, а время полупревращения было бы примерно равно  $t_{1/2}(\text{общ.}) \approx t_{1/2}(\text{тол.}) = 13 \text{ с.}$

**Система оценивания:**

<b>1.</b>	Правильная структура – 1 балл (структура с разрывом связи C–O, но не цвиттер-ион – 0.5 балла) Число электронов – 1 балл	<b>2 балла</b>
<b>2.</b>	Моли вещества – 0.5 балла, моли вещества в кювете – 0.5 балла, энергия моля квантов – 1 балл, расчет времени – 1 балл. Всего – 3 балла	<b>3 балла</b>
<b>3.</b>	Зеленый цвет – 1 балл. Любой диапазон шириной 50 нм, включающий 536 нм, – 1 балл. (Диапазон шириной больше 50 нм – 0.5 балла, если включает 536 нм, и 0 баллов, если не включает).	<b>2 балла</b>
<b>4.</b>	а) Порядок реакции, подтвержденный расчетом – 2 балла (без расчета – 0 баллов). Константа скорости при 25 °С – 1 балл Время полупревращения при 25 °С – 1 балл б) Энергия активации при 35 °С – 2 балла. (Любой ответ без расчета в п.4 – 0 баллов).	<b>а) 4 балла б) 2 балла  Всего – 6 баллов</b>
<b>5.</b>	Правильное отнесение каждой энергии – по 1 баллу (отнесение без расчета или рассуждений или отнесение с неверными аргументами – 0 баллов). Принцип отсутствия двойного наказания в этом пункте не применяется. Всего – 4 балла	<b>4 балла</b>
<b>6.</b>	Оценка константы скорости – 2 балла. Оценка времени полупревращения на основе оценки константы скорости – 1 балл.	<b>3 балла</b>
		<b>ИТОГО: 20 баллов</b>