

## Одиннадцатый класс

### Решение задачи 11-1 (авторы: Карнаухов Т. М.)

1. Судя по тому, что **X** растворяется в щелочи с образованием двух **X**-содержащих соединений, а продукты реакции при  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  отличаются, скорее всего, это галоген. Кроме того, **X** – не фтор, так как фтор реагирует с **X**.

Вещества **E** и **F** – фториды элемента **X**. Так как **F** получается из **E** по реакции с 1 эквивалентом  $\text{F}_2$ , то эти вещества отличаются на 2 атома фтора. Обозначим **E** как  $\text{XF}_n$ , тогда **F** –  $\text{XF}_{n+2}$ . Можно составить уравнение на изменение массы:

$$\frac{A_r(\text{X})+18,998n+37,996}{A_r(\text{X})+18,998n} = 1,2776.$$

Его решение приводит к парам значений  $n$  и  $M(\text{X})$ :

| $n$                             | 1      | 2     | 3            | 4     | 5     | 6     |
|---------------------------------|--------|-------|--------------|-------|-------|-------|
| $A_r(\text{X}), \text{ г/моль}$ | 117,87 | 98,88 | <b>79,88</b> | 60,88 | 41,88 | 22,88 |
| <b>X</b>                        | -      | -     | <b>Br</b>    | -     | -     | Na?   |

Таким образом, элемент **X** – бром, простое вещество **X** –  $\text{Br}_2$ , **E** – фторид брома (III)  $\text{BrF}_3$ , **F** – фторид брома (V)  $\text{BrF}_5$ . При взаимодействии брома со щелочью при комнатной температуре получается смесь бромида и бромата калия  $\text{KBr}$  (**A**) и  $\text{KBrO}_3$  (**B**) и (реакция 1), а при низкой температуре (реакция 2) образуются гипобромит  $\text{KBrO}$  (**C**) и бромид  $\text{KBr}$  (**A**). Пропускание дифторида ксенона через водный раствор бромата калия приводит к образованию **D** – пербромата калия  $\text{KBrO}_4$  (реакция 3). Из него можно получить вещество **A** – бромид калия – различными способами, например, разложением или реакцией с восстановителем (реакция 4). Действием  $\text{KOH}$  на пентафторид брома можно получить бромат калия (реакция 7).

При температуре выше  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  гипобромит-ион диспропорционирует на бромид и бромат (реакция 8).

Соединение **G** образуется при растворении золота в трифториде брома. На рисунке в окружении атома золота находятся 4 атома, причём два из них являются мостиковыми. Вокруг черного атома на различных расстояниях

также находятся 4 атома, из которых два также являются мостиковыми. Так как  $\text{BrF}_3$  растворяет золото, а в состав соединения **G** (судя по рисунку в условии задания) входят атомы трёх сортов, следует предположить, что в окружении атомов золота и брома находятся атомы фтора, а состав соединения может быть представлен формулой  $\text{AuBrF}_6$  или  $\text{AuF}_3 \cdot \text{BrF}_3$  или даже  $\text{BrF}_2[\text{AuF}_4]$ , последнее не совсем соответствует изображённой структуре, однако в литературе такая форма записи встречается.

В соответствии с методом получения, вещество **H** может содержать атомы брома, сурьмы и фтора. Так как вещество **H** содержит два атома брома на формульную единицу, его молярная масса может быть легко рассчитана:

$$M_r(\mathbf{H}) = 79,904 \cdot 2 / 0,1928 = 828,88 \text{ г/моль.}$$

Молярная масса катиона ( $M$ ) в 4,188 раза меньше массы аниона, можно составить уравнение:

$$M + M \cdot 4,188 = 828,88$$

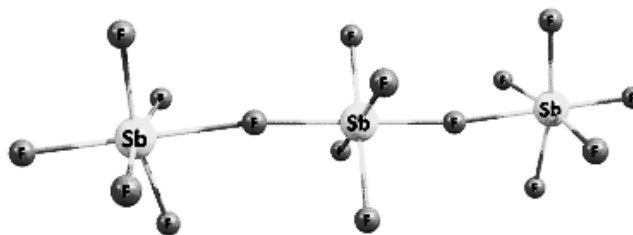
Откуда молярная масса катиона  $M = 828,88 / 5,188 = 159,77 \text{ г/моль}$ , что соответствует либо  $[\text{SbF}_2]^{n+}$ , либо  $[\text{Br}_2]^{n+}$ . На анион приходится  $828,88 - 159,77 = 669,11 \text{ г/моль}$ . В случае катиона  $[\text{SbF}_2]^{n+}$  анион должен состоять только из атомов брома, однако молярная масса явно превышает молярную массу двух атомов брома. Поэтому подходит только катион  $[\text{Br}_2]^{n+}$ . В таком случае, анион состоит из атомов сурьмы и фтора. Пусть формула анионной комплексной частицы  $[\text{Sb}_x\text{F}_y]^{5x-y}$  (заряд будет таким при условии, что сурьма не меняет степень окисления, тогда его молярная масса равна

$121,76 \cdot x + 18,998 \cdot y = 669,11$ . Можно сделать перебор по количеству атомов сурьмы:

|       |       |       |              |      |      |
|-------|-------|-------|--------------|------|------|
| $x$   | 1     | 2     | <b>3</b>     | 4    | 5    |
| $y$   | 28,81 | 22,40 | <b>15,99</b> | 9,58 | 3,17 |
| Заряд | -24   | -12   | <b>-1</b>    | +10  | +22  |

Как видим, хорошие целые значения  $x$  и  $y$ , а также наиболее адекватный (и, главное – отрицательный!) заряд аниона получается при  $x = 3, y = 16$ . Итого, формула **H** –  $[\text{Br}_2]^+[\text{Sb}_3\text{F}_{16}]^-$ . Для сурьмы характерно координационное число 6,

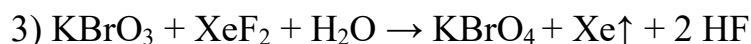
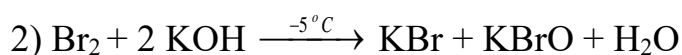
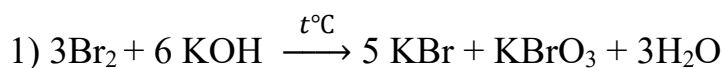
т.е. два из 16 атомов фтора должны быть мостиковыми, т.е. находиться в окружении пары атомов сурьмы:



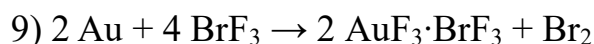
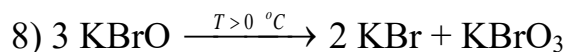
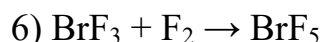
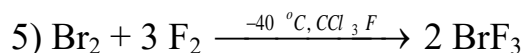
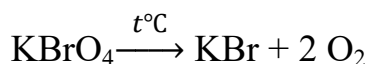
Итого, неизвестные вещества:

| X               | A   | B                 | C    | D                 | E                | F                | G  | H  |
|-----------------|-----|-------------------|------|-------------------|------------------|------------------|--|--|
| Br <sub>2</sub> | KBr | KBrO <sub>3</sub> | KBrO | KBrO <sub>4</sub> | BrF <sub>3</sub> | BrF <sub>5</sub> | AuBrF <sub>6</sub> или<br>AuF <sub>3</sub> ·BrF <sub>3</sub> или<br>BrF <sub>2</sub> [AuF <sub>4</sub> ] | [Br <sub>2</sub> ][Sb <sub>3</sub> F <sub>16</sub> ] |

**Уравнения реакций:**



или реакция с другим восстановителем или разложение



**Система оценивания:**

|    |  |                  |
|----|--|------------------|
| 1. | Вещества X, A- H по 1 баллу<br>Структура аниона H (любое схематичное изображение, верно отражающее строение аниона) – 1 балл | 10 баллов        |
| 2. | Уравнения реакций 1- 10 по 1 баллу   | 10 баллов        |
|    | <b>ИТОГО:</b>  | <b>20 баллов</b> |

### Решение задачи 11-2 (автор: Романов А.С.)

1-2. Сначала рассчитаем формулы веществ **A** и **B**. Вещество **A**: судя по реакции с аммиачным раствором оксида серебра вещество **A** содержит альдегидную группу и к тому же является кристаллогидратом соли никеля. На роль аниона в таком случае хорошо подходит формиат-ион. Тогда вещество **A** это  $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Рассчитаем число молекул воды в этом веществе:

$$M_r(\text{A}) = (2 + 2x)/0,0324 = 61,73(1 + x) = 149 + 18x.$$

Отсюда  $x = 2$  и вещество **A** =  $\text{Ni}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Выйти на формулу вещества **A** можно и несколько иначе. Сначала рассчитаем молярную массу вещества **A**:

$$M(\text{A}) = 12x/0,1297 = y/0,0324 \Rightarrow 92,5x = 30,86y.$$

Равенство выполняется при  $x = 2$ ,  $y = 6$ . Получаем  $M(\text{A}) = 185$  г/моль. Теперь предположим, что в состав вещества **A** входит 1 атом никеля и атомы кислорода (предположим, что других атомов в составе нет). Тогда можно рассчитать брутто-формулу вещества **A**: число атомов кислорода =  $(185 - 24 - 6 - 59)/16 = 6$ . В итоге формула **A** –  $\text{NiC}_2\text{O}_6\text{H}_6$ . Рассчитаем степень окисления углерода в этом веществе:

$$0 = 2\text{с.о.}(\text{C}) + 2 + 6 - 12 = 2\text{с.о.}(\text{C}) - 4 \Rightarrow \text{с.о.}(\text{C}) = +2.$$

Углерод в своих соединениях как правило имеет 4 ковалентные связи. Такая степень окисления возможна только в одном варианте, если углерод имеет 3 связи с кислородом и одну с водородом. Отсюда выходим на формиат-ион и вещество **A** –  $\text{NiC}_2\text{O}_6\text{H}_6$ .

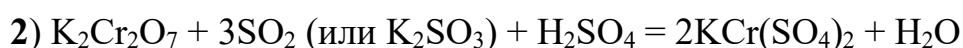
Теперь приступим к веществу **B**: это вещество является двойной солью и скорее всего содержит сульфат-ион, так как образует с катионом бария белый осадок. Двумя металлами из двойной соли скорее всего являются калий и хром, тогда формулу **B** можно записать как  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . В ходе *реакции 5* сульфата бария образовалось  $1,165/233 = 0,0050$  моль. Тогда можно найти молярную массу  $2$  и число молекул воды в кристаллогидрате:  $M_r(\text{B}) = 50 \cdot 0,0250/0,0025 = 500$  г/моль, что практически соответствует наличию 12 молекул воды и вещество **B** –  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ .

При смешении красного с зеленым образуется желтый, красного с синим – пурпурный (фиолетовый или magenta), зеленого с синим – бирюзовый (синезеленый или cyan). Цвет хромокалиевых квасцов **B** весьма близок к

пурпурному, а цвет дигидрата формиата никеля очень похож на бирюзовый. Тогда последним цветом остается желтым, а единственным бинарным (не содержащим кислород) соединением свинца желтого цвета является его иодид, то есть  $C = PbI_2$ .

### Уравнения реакций

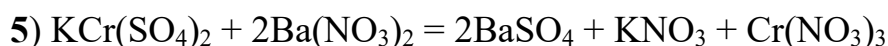
(отсутствие кристаллизационной воды в продуктах реакций не является ошибкой):



вместо  $KI$  допустим любой растворимый иодид, или  $HI$



или  $NH_4HCO_3$



3. **X** – железосодержащее вещество, которое реагирует с кислотами (с  $HSCN$  и  $HCl$ ). Реакция с роданид-ионом указывает на степень окисления железа +3, поэтому можно без расчетов понять, что  $X = Fe(OH)_3$ . Тогда по условию задачи о гексагидрате вещество **F** –  $FeCl_3 \cdot 6H_2O$  вещество темно-коричневого цвета (или темно-оранжевого, но не желтого).

Далее рассчитаем формулу вещества **Z**:  $M_r(Z) = 56x/0,4558 = 122,86x$ , где  $x$  – число атомов железа в **Z**. Наименьшее целое  $x$  при котором молярная масса **Z** является практически целым числом это  $x = 7$ . Тогда  $M_r(Z) = 860$  г/моль. Поскольку **Z** является синим веществом, то можно предположить наличие цианид-ионов в составе **Z** (синий цвет наводит на мысль о берлинской лазури). Тогда количество цианид-ионов в **Z** =  $(860 - 7 \cdot 56)/26 = 18$ . Формулу **Z** можно записать как  $Z = Fe_7(CN)_{18}$ . Становится понятно, что часть атомов железа ( $n$ ) находится в степени окисления +3, а другая часть в +2 ( $m$ ). Вычислим эти части атомов железа:

$$3n + 2m = 18;$$

$$n + m = 7.$$

Единственным решением данной системы уравнений является пара  $n = 4$ ,

$m = 3$ . В итоге  $Z = \text{Fe}^{+3}[\text{Fe}^{+3}\text{Fe}^{+2}(\text{CN})_6]_3$  (или любая другая запись, указывающая на количество атомов железа в разных степенях окисления).

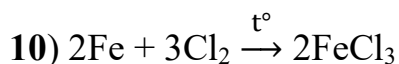
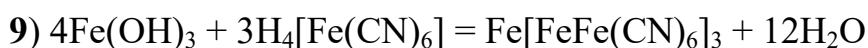
Теперь можно рассчитать состав вещества  $Y$ . Очевидно, что всё железо +2 берется именно из  $Y$ , так как  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  содержит железо только в степени окисления +3. В таком случае стехиометрический коэффициент перед  $Y$  в реакции получения  $Z$  равен 3:  $M_r(Y) = 1/(1,327 \cdot 3/860) = 216 \text{ г/моль}$ . По уравнению реакции очевидно, что  $Y$  содержит 6 цианид-ионов и 1 атом железа, тогда на остаток приходится 4 г/моль, что соответствует  $Y = \text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ .

Осталось разгадать формулы веществ  $D$  и  $E$ . В расчете на 1 моль  $Y$  молярная масса вещества  $E$  равна  $1,42 \cdot 216 = 307 \text{ г/моль}$ . Тогда  $307 - (216 - 4) = 95 \text{ г/моль}$  приходится на катионы, несущие заряд  $4+$ . Нетрудно заметить, что это  $\text{K}^+$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , тогда вещество  $E - \text{KFe}^{3+}[\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$ , растворимая *берлинская лазурь* (вещество синего цвета).

Формулу вещества  $D$  рассчитать достаточно просто. По условию задачи на 9 молекул воды приходится 23,51 % массы вещества  $D$ , значит его молярная масса равна:  $18 \cdot 9/0,2351 = 689 \text{ г/моль}$ . Поскольку для  $\text{Fe}(\text{III})$  наиболее характерно к.ч. 6, предположим, что в состав  $D$  входит шесть роданид-ионов в составе внутренней сферы комплексного соединения для реализации такой большой молярной массы. Тогда на остаток приходится  $689 - 58 \cdot 6 = 341 \text{ г/моль}$ , сразу учтем, что при наличии 6 роданид-ионов для электронейтральности потребуется 3 катиона натрия и один атом железа:  $341 - 23 \cdot 3 - 56 = 216 \text{ г/моль}$ . Остальная масса молекулы представлена 12 молекулами воды, тогда вещество  $D - \text{Na}_3[\text{Fe}(\text{SCN})_6] \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  кристаллы крово-красного цвета.

### Уравнения реакций

(отсутствие кристаллизационной воды в продуктах реакций не является ошибкой):

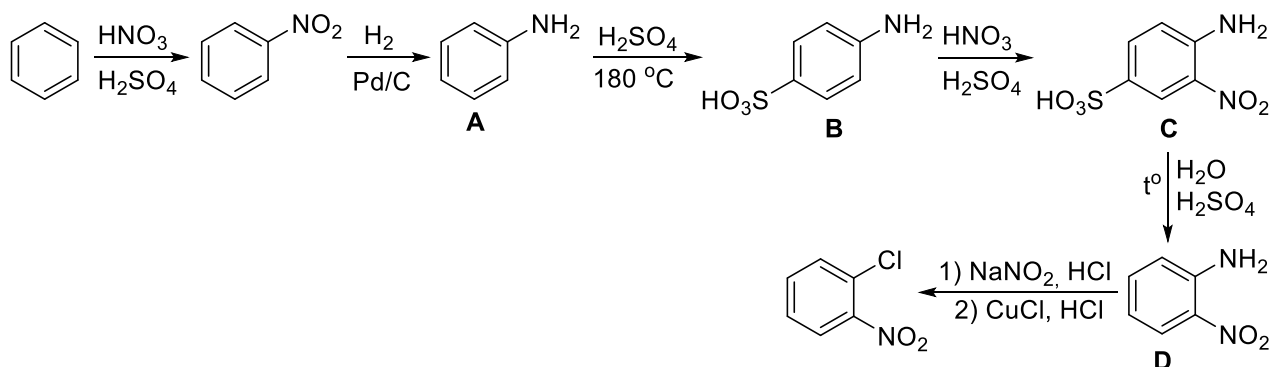


**Система оценивания:**

|    |   |   |
|----|---|---|
| 1. | Формулы веществ <b>A</b> , <b>B</b> , <b>C</b> – по 0,5 балла<br>Расчет формулы вещества <b>B</b> – 1 балл<br>Уравнения реакций [1-5] – по 1 баллу  | 1,5 балла<br>1 балл<br>5 баллов               |
| 2. | Верное указание пары цветов для смешения – по 0,5 балла   | 1,5 балла                                     |
| 3. | Формулы веществ <b>D</b> – <b>F</b> – по 0,5 балла<br>Формулы веществ <b>X</b> , <b>Y</b> и <b>Z</b> – по 1 баллу<br>Уравнения реакций [6–10] – по 1 баллу<br>Верные цвета веществ 4 – 6 – по 0,5 балла | 1,5 балла<br>3 балла<br>5 баллов<br>1,5 балла |
|    | <b>ИТОГО:</b>   | <b>20 баллов</b>                              |

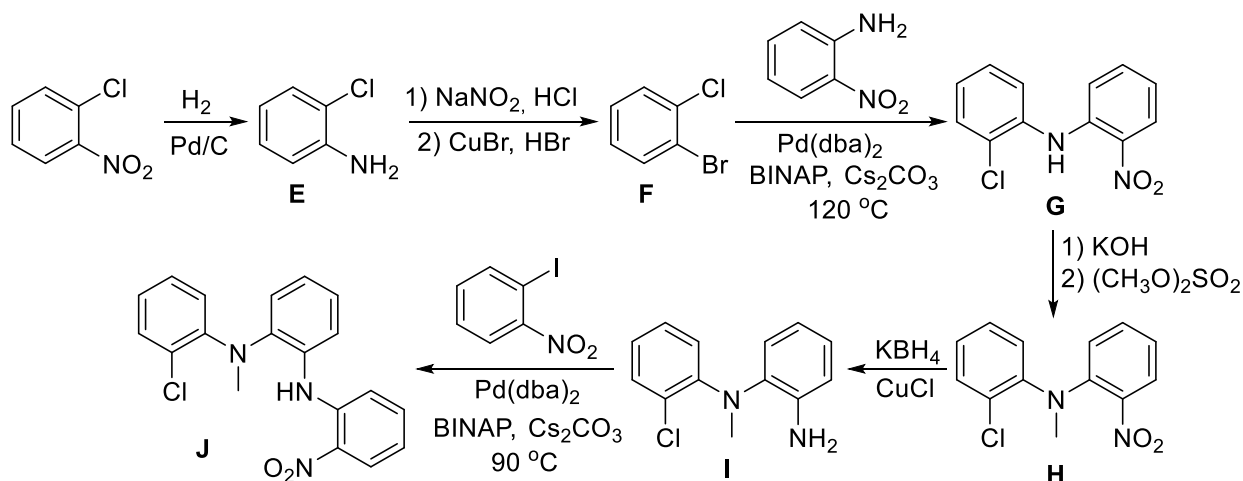
**Решение задачи 11-3 (автор: Плодукин А.Ю.)**

Первая стадия на схеме представляет собой реакцию нитрования бензола и последующее восстановление нитрогруппы до аминогруппы, что приводит к образованию анилина (**A**). Далее, вероятно, стадии  $A \rightarrow B$  и  $C \rightarrow D$  представляют собой постановку и снятие сульфогруппы, блокирующей *para*-положение относительно аминогруппы (электрофильное сульфирование ароматических соединений обратимо), что позволяет (стадия  $B \rightarrow C$ ) селективно ввести нитрогруппу в *ortho*-положение. Превращение соединения **D** в *ortho*-нитрохлорбензол представляет собой diazotирование ароматического амина с последующим замещением диазогруппы на хлор (реакция Зандмайера). Таким образом, **A** – анилин, **B** – сульфаниловая кислота, **C** – 4-амино-3-нитробензолсульфовая кислота, **D** – *ortho*-нитроанилин.



Перейдем к расшифровке второй части схемы. *Ortho*-нитрохлорбензол восстанавливается водородом на палладиевом катализаторе до *ortho*-хлоранилина **E**. Следующая стадия представляет собой diazotирование с последующим превращением полученной соли диазония в *ortho*-

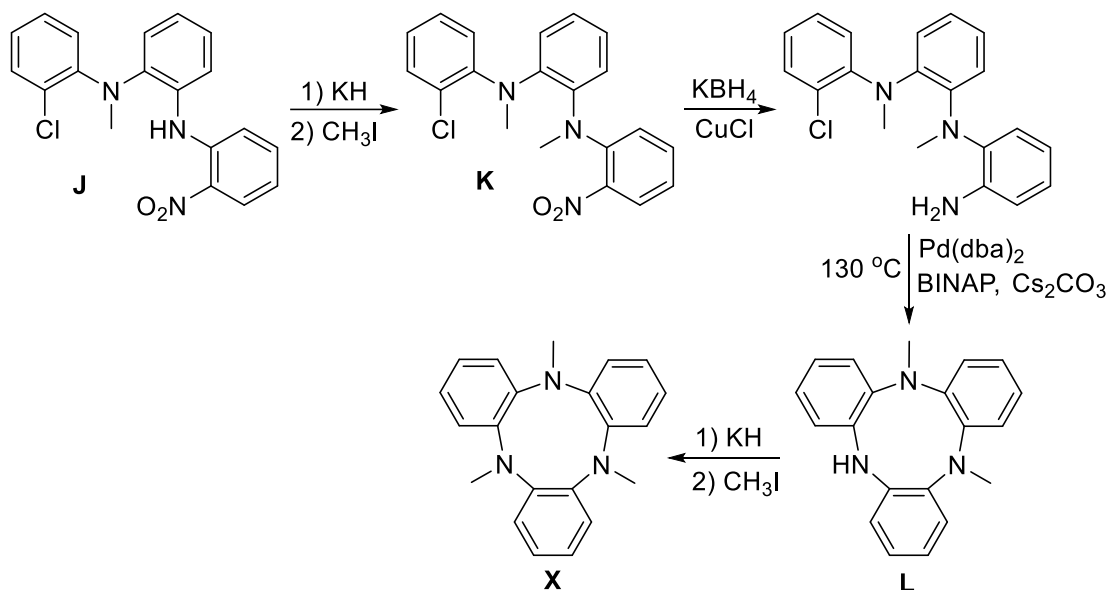
бромхлорбензол **F** по реакции Зандмайера. Далее, как следует из набора реагентов, происходит реакция аминирования по Бухвальду-Хартвигу, описанная в начале задачи. В ходе реакции может происходить замещение либо одного, либо обоих атомов галогена на ариламиновый фрагмент. Предположим замещение только одного атома. Тогда продукт **G** должен содержать 12 атомов углерода, откуда его молярная масса  $M(\mathbf{G}) = 12,01 \cdot 12 / 0,58 = 248,5$  г/моль. Это соответствует замещению атома брома. Действительно, арилбромиды вступают в реакции кросс-сочетания быстрее, чем арилхлориды. Затем при обработке **G** щелочью происходит депротонирование вторичного атома азота с образованием высоконуклеофильного аниона  $R_2N^-$ . Под действием диметилсульфата происходит метилирование атома азота (по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения  $S_N2$ ) с образованием продукта **H**. Следующая стадия является восстановлением нитрогруппы в аминогруппу, поскольку в реакции используется восстановитель  $KBH_4$ , а условия превращения **I**  $\rightarrow$  **J** соответствуют аминированию по Бухвальду-Хартвигу, для которого необходимо наличие аминогруппы в соединении **I**.



Последующие стадии фактически повторяют те, что использовались ранее в цепочке превращений: метилирование вторичного амина метилиодидом, восстановление нитрогруппы до аминогруппы и, наконец, аминирование по Бухвальду-Хартвигу, приводящее к замыканию цикла с образованием бензаннелированной тетрациклической системы с тремя атомами азота в цикле. Заключительная стадия – метилирование атома азота,



приводящее к соединению **X** с поворотной осью симметрии 3-го порядка и тремя плоскостями симметрии.



**Литература:** А. М. Panagopoulos, M. Zeller, D. P. Becker, *J. Org. Chem.*, **2010**, 75, 7887–7892.

#### Система оценивания:

|  |   |                  |
|--|---|------------------|
|  | Структурные формулы веществ <b>A – L</b> по 1.5 балла | <b>18 баллов</b> |
|  | Структурная формула вещества <b>X</b> – 2 балла       | <b>2 балла</b>   |
|  | <b>ИТОГО:</b>   | <b>20 баллов</b> |

#### Решение задачи 11-4 (автор: Трофимов И.А.)

1. При решении данной задачи можно пользоваться как минимум двумя различными подходами. Первый основан на знании промышленных методов получения распространённых соединений. Так, можно сходу распознать на схеме Вакер-процесс – получение ацетальдегида из этилена (**F** → **G**), а затем – уксусной кислоты из ацетальдегида (**G** → **H**), а также основные реакции соединений ароматического ряда (характерные условия бромирования **B**, который получают из газа **A**, имеющего плотность меньше, чем у воздуха – это явно указывает на ацетилен и получаемый из него бензол). Далее цепочку превращений можно решать «как обычно».

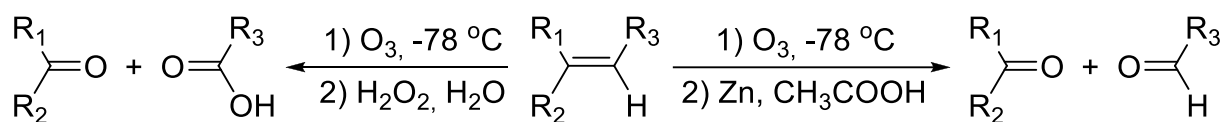
Второй подход основан на решении через расчёт состава алкена **Y** и продуктов его озонлиза. Этот подход чуть сложнее, но надёжнее. Далее в

решении представлен именно такой путь.

Установим простейшую формулу алкена **Y**:

$$M_r(\mathbf{Y}) = \frac{12,01n \text{ г/моль}}{0,9083} = 13,22n \text{ г/моль.}$$

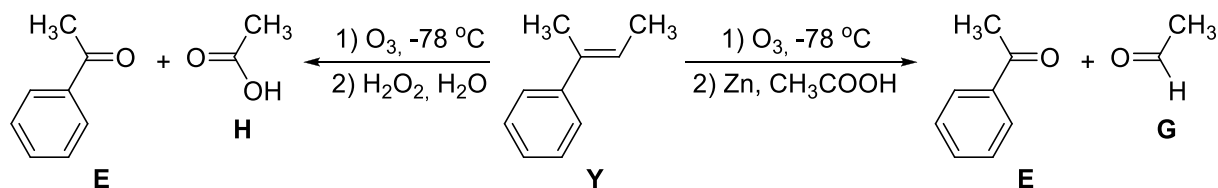
Ясно, что необходимо рассматривать случаи, когда  $n$  кратны пяти, иначе  $M_r(\mathbf{Y})$  будет сильно отличаться от целой. Тогда эмпирическая формула **Y** –  $(\text{C}_5\text{H}_6)_k$ . Оставим пока вопрос о точном значении  $k$  открытым и проанализируем возможные продукты озонлиза алкена. Обработка озонидов цинковой пылью в уксусной кислоте приводит исключительно к карбонильным соединениям, а обработка пероксидом водорода может привести к кислотам (если один из заместителей при двойной связи является атомом водорода), что проиллюстрировано на схеме ниже.



Поскольку соединение **E** образуется при обоих вариантах обработки озонида, то это кетон, **G** – альдегид, а **H** – соответствующая карбоновая кислота. При получении **I** из **H**, по-видимому, происходит хлорирование карбоновой кислоты с последующей этерификацией этиловым спиртом. Продукт взаимодействия **E** с **I** содержит всего 12 атомов углерода (2 из которых, вероятно, пришли из этильной группы в составе сложного эфира **I**). Тогда **E** и **G** должны были исходно содержать в сумме 10 атомов углерода, тогда  $k = 2$  и брутто-формула **Y** –  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}$ .

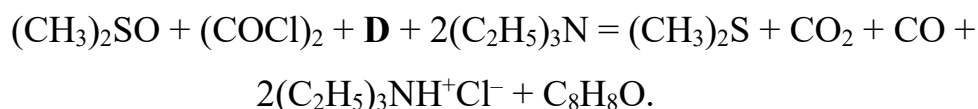
Такая большая степень ненасыщенности для обычных алкенов не характерна. Тогда можно предполагать, что один из заместителей  $\text{R}_1\text{--R}_3$  является фенилом  $\text{C}_6\text{H}_5$  (тем более, что фенильная группа изображена в составе частично открытой структуры **M**). За вычетом двух атомов углерода, связанных двойной связью, заместителя  $\text{R}_1 = \text{C}_6\text{H}_5$  и атома водорода, остаётся фрагмент  $\text{C}_2\text{H}_6$ , что соответствует двум метильным группам (вариант  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}$  отвергается, поскольку только один из заместителей при двойной связи является атомом водорода). Поскольку **Y** является *E*-изомером, то метильные

группы в нём находятся при разных атомах углерода. Продуктами озонлиза **Y** являются ацетофенон **E**, ацетальдегид **G** и уксусная кислота **H**.

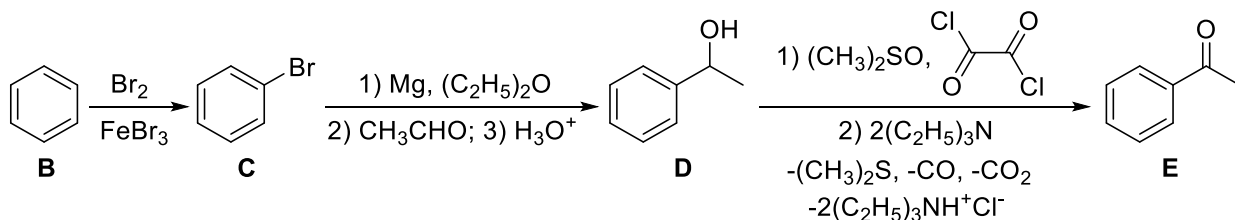


Поскольку **E** представляет собой ацетофенон, можно предположить, что исходное соединение **B** включало бензольное кольцо. Можно также «раскрутить» цепочку превращений с конца в начало – такой подход называется «ретросинтезом». Так и сделаем.

Реакция **D** с диметилсульфоксидом и оксалилхлоридом не очевидна; для понимания происходящего запишем элементный баланс между реагентами и продуктами (фактически, уравнение реакции), чтобы найти брутто-формулу вещества **D**:

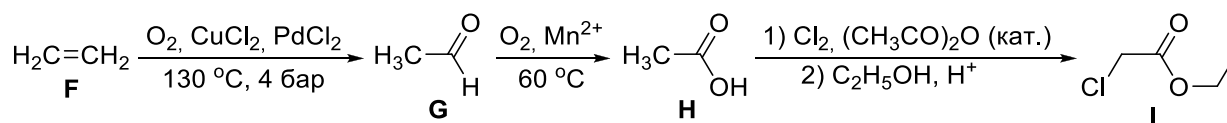


Отсюда видно, что **D** –  $C_8H_{10}O$ ; таким образом превращение **D** → **E** представляет собой окисление. Единственный разумный вариант, что **D** – это 1-фенилэтанол-1. Так как он образуется при добавлении ацетальдегида к реактиву Гриньяра, можно понять, что реактив Гриньяра – это фенилмагнибромид, откуда ясно, что **C** – бромбензол и **B** – бензол. Тогда конечный вид верхней части цепочки превращений:

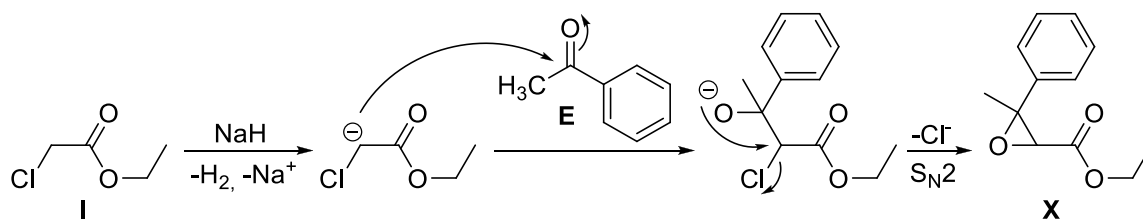


Представленный на схеме метод получения ацетальдегида **G** называется «Вакер-процессом», исходным веществом в этом случае выступает этилен **F**. Далее в присутствии солей марганца(II) при небольшом нагревании проводят окисление ацетальдегида **G** до уксусной кислоты **H**, которую затем подвергают каталитическому хлорированию по  $\alpha$ -положению (об однократности

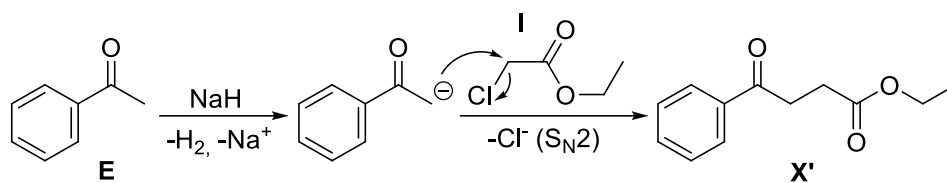
хлорирования можно судить по приведённой в условии массовой доле хлора в веществе **I**), а затем подвергают этерификации с образованием этилхлорацетата **I**.



Финальной стадией, в ходе которой ацетофенон и этилхлорацетат образуют продукт **X**, является реакция Дарзана. Она не общеизвестна, поэтому рассмотрим разницу в брутто-составе:  $\text{C}_8\text{H}_8\text{O} + \text{C}_4\text{H}_7\text{ClO}_2 = \text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3 + \text{HCl}$  – таким образом, скорее всего реакция прошла по  $\alpha$ -положению в составе **I**. Так как реакция протекает под действием основания (гидрида натрия), то сначала происходит депротонирование либо хлорметильной группы, либо метильной группы ацетофенона. Рассмотрим первый вариант. Образовавшийся карбанион атакует атом углерода карбонильной группы в составе ацетофенона с образованием интермедиата, в котором происходит внутримолекулярное  $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещение хлорид-иона с образованием продукта **X**. Как видно, альдегидом **X** не является (к этому отсылает эпиграф данной задачи, а также описанная в п. 2 схожесть **X** с другими соединениями, тривиальные названия которых не соответствуют их составу).

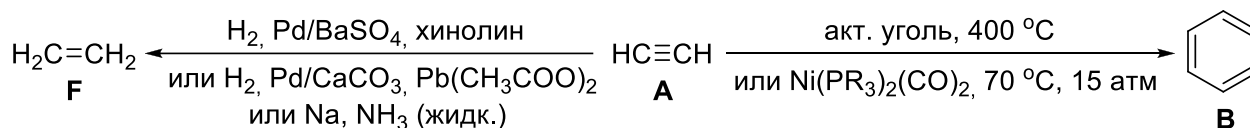


Рассмотрим второй вариант. Атака аниона, полученного при депротонировании ацетофенона, по карбоксиэтильной группе этилхлорацетата не подходит, так как в этом случае продукт будет содержать меньше атомов углерода из-за последующего отщепления этоксильного фрагмента. Другой возможный путь превращения –  $\text{S}_{\text{N}}2$ -замещение этим анионом хлорид-иона в этилхлорацетате – приводит к веществу **X'** с той же брутто-формулой, что и **X**:



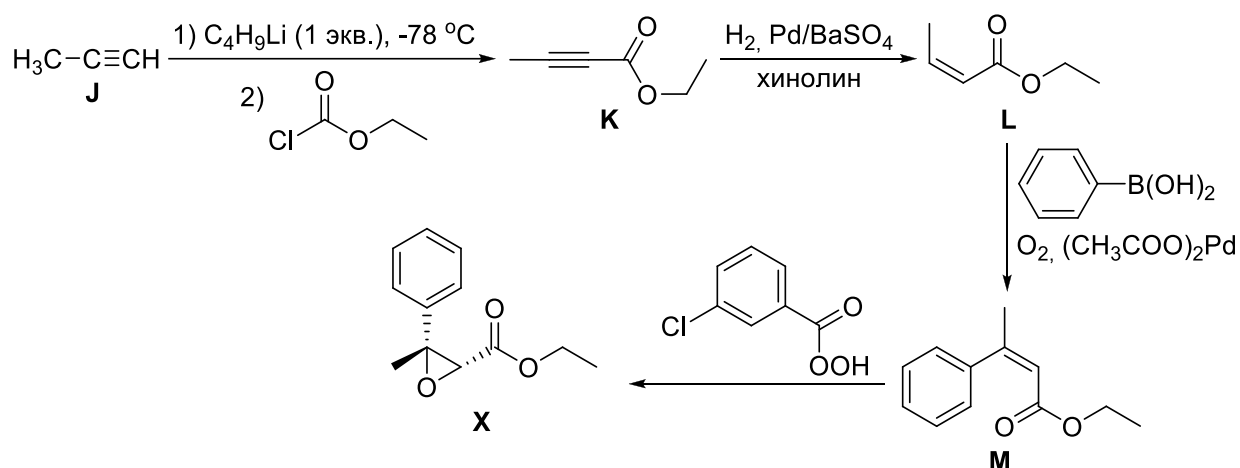
Вещество **X'**, хоть и подходит под брутто-формулу, можно получить из бензола гораздо более простым путём – ацилированием бензола янтарным ангидридом по Фриделю-Крафтсу, получением хлорангидрида, а затем его обработкой спиртом. Простота получения по другому методу, хоть и делает этот вариант более сомнительным, не является полноценным основанием для исключения данной формулы. Для честной проверки рассмотрим, какая из предполагаемых структур (**X** или **X'**) может быть получена альтернативным методом синтеза из **J**.

Определим простейшие гомологи **A** и **J**. Так как из **A** в одну стадию можно получить и бензол, и этилен, не остаётся сомнений, что это ацетилен  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ . Варианты условий проведения реакций (для ответа достаточно указать по одному варианту, точное указание температуры и давления для реакции **A**  $\rightarrow$  **B** не требуется):



Ближайший гомолог ацетилена **J** – пропин  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ . При действии на пропин 1 эквивалента *n*-бутиллития, сильного основания, происходит образование соли алкина, которая затем замещает атом хлора в этилхлорформиате с образованием соединения **K**. Его гидрирование на отравленном катализаторе приводит к получению вещества **L**. Следующая стадия является реакцией кросс-сочетания между алкеном **L** и фенилбороновой кислотой. При этом возможно образование двух изомерных продуктов, отличающихся расположением фенильной группы при двойной связи. Размещение фенильной группы при  $\alpha$ -атоме углерода относительно карбоксиэтильной группы не приведёт нас ни к одному из полученных ранее вариантов строения **X**. Отсюда однозначно устанавливается структурная

формула продукта **M**, который под действием органической надкислоты можно превратить в эпоксид **X** ранее установленного строения (реакция Прилежаева).



Почему же **X** называется «земляничным альдегидом», хотя это вовсе не альдегид? Дело в том, что из-за несовершенных методов анализа в XIX веке по результатам экспериментов были сделаны неверные выводы относительно класса **X**. Скорее всего это произошло, поскольку в водном растворе эпоксидная группа в составе **X** раскрывается с образованием вицинального диола. Гидроксильная группа в  $\alpha$ -положении к карбоксильной группе подвержена различным реакциям окисления, которые могут быть нехарактерными для обычных спиртов, а более характерными для альдегидов – отсюда и могла возникнуть путаница.

2. Связь между упомянутыми химически непохожими друг на друга веществами заключается в том, что их тривиальные названия не отражают их состав или строение (земляничный альдегид, к примеру, не является альдегидом).

*Кальцинированная сода* –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , не содержит кальция; её получают прокаливанием кристаллической соды  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ , а термин кальцинирование обозначает «прокаливание».

*Серный эфир* –  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , также не содержит серы; носит такое название, поскольку при его получении используется концентрированная серная кислота.

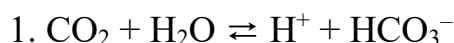
*Карбонильное железо* – **Fe**, не содержит ни углерода, ни карбонильных групп; так называют высокочистое железо, получаемое при разложении

пентакарбонилжелеза  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , по классу соединения-прекурсора.

**Система оценивания:**

|               |   |                  |
|---------------|---|------------------|
| 1.            | Структурные формулы веществ <b>A – L, X</b> и <b>Y</b> – по 1 баллу<br>(для соединения <b>X</b> стереохимия не оценивается) | <b>14 баллов</b> |
|               | Строение заместителей $R_1$ и $R_2$ в составе <b>M</b> – по 0,5 балла   | <b>1 балл</b>    |
|               | Условия протекания реакций <b>A → B</b> и <b>A → F</b> – по 1 баллу   | <b>2 балла</b>   |
| 2.            | Формулы веществ и причины названий – по 0,5 балла   | <b>3 балла</b>   |
| <b>ИТОГО:</b> |   | <b>20 баллов</b> |

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



$$K_{a1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{CO}_2]} \approx \frac{[\text{H}^+]^2}{C(\text{CO}_2)}$$

Равновесная концентрация  $\text{CO}_2$  в водном растворе практически равна исходной, потому что угольная кислота – очень слабый электролит. Исходная концентрация пропорциональна давлению  $\text{CO}_2$ . А давление, по закону Дальтона, пропорционально мольной доле  $x(\text{CO}_2)$ . Отсюда следует, что

$$[\text{H}^+] \approx \sqrt{K_{a1}C(\text{CO}_2)} \sim \sqrt{P(\text{CO}_2)} \sim \sqrt{x(\text{CO}_2)},$$

$$\frac{[\text{H}^+]_2}{[\text{H}^+]_1} = \sqrt{\frac{x_2(\text{CO}_2)}{x_1(\text{CO}_2)}} = \sqrt{\frac{5}{4}},$$

$$\text{pH}_2 - \text{pH}_1 = \lg \frac{[\text{H}^+]_1}{[\text{H}^+]_2} = \lg \sqrt{\frac{4}{5}} = \frac{1}{2} \lg \frac{4}{5} = -0.048 \approx -0.05.$$

pH уменьшится всего на 0,05, однако в глобальном масштабе даже такое небольшое изменение кислотности может привести к серьезным изменениям в природных экосистемах.

2. а) Запишем формулу цеолита, выделив в явном виде диоксид кремния:  $\text{Na}_x\text{Al}_x\text{O}_{2x}(\text{SiO}_2)_y$ . Составим пропорцию для массовых долей:

$$xM(\text{NaAlO}_2) \sim 38,3 \%$$

$$yM(\text{SiO}_2) \sim 61,7 \%$$

$$y/x = 61,7 \cdot 82 / (38,3 \cdot 60) = 2,20 = 11/5.$$

Формула цеолита:  $\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}$ , или  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 22\text{SiO}_2$ .

б) Возьмем 1 моль  $\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}$  массой 1070 г и заместим  $x$  моль ионов  $\text{Na}^+$  на  $x/2$  моль ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , получим цеолит массой  $1070 \cdot 0,9888 = 1058$  г.

$$1070 - 23x + 40 \cdot x/2 = 1058,$$

$$x = 4.$$

Заместилось  $4/5$ , или 80 % ионов  $\text{Na}^+$ .

3. Составим систему двух уравнений для адсорбции  $\text{CO}_2$  при разных давлениях:

$$\begin{cases} 2.4 = n_{\max} \frac{10K}{1+10K} \\ 3.6 = n_{\max} \frac{30K}{1+30K} \end{cases}$$

Решая систему (например, поделив второе уравнение на первое), находим:  $K = 0,1 \text{ кПа}^{-1}$ ,  $n_{\max} = 4,8$  ммоль/г цеолита = 4,8 моль  $\text{CO}_2$ /кг цеолита.

Минимальная масса соответствует максимальному насыщению цеолита углекислым газом при большом давлении последнего. Расчет – через  $n_{\max}$ .

$$m(\text{цеолита на 1 кг } \text{CO}_2) = 1000 / (44 \cdot 4,8) = 4,7 \text{ кг.}$$

4. а) Скорость любого процесса, в том числе и адсорбции, увеличивается с ростом температуры (исключения очень редки). Если бы структура менялась при нагревании, как, например, происходит с белками, скорость могла бы уменьшаться, но, по условию, этого не происходит.

б) Адсорбция идет с выделением теплоты, поэтому константа равновесия адсорбции  $K$  уменьшается с ростом температуры и, следовательно, уменьшается количество адсорбированного газа  $n_{\text{адс}}$  ( $KP/(1+KP)$  – убывающая функция  $K$  при  $P = \text{const}$ ).

в) При большом давлении,  $P \gg 1/K$ ,  $n_{\text{адс}} \rightarrow n_{\max}$ , которое не зависит от  $K$  и, следовательно, не зависит от температуры.

**Ответ.**

1. pH уменьшится на 0,05.

2. а)  $\text{Na}_5\text{Al}_5\text{Si}_{11}\text{O}_{32}$ ; б) 80 %.

3. 4,7 кг цеолита.

4. а) увеличится; б) уменьшится; в) не изменится.



**Система оценивания:**

|    |   |                        |
|----|---|------------------------|
| 1. | Связь рН с концентрацией – 1 балл<br>Утверждение, что рН уменьшается – 1 балл<br>Расчет отношения концентраций $[H^+]$ – 1 балл<br>Значение $\Delta pH$ – 2 балла   | <b>5 баллов</b>        |
| 2. | а) Общая формула цеолита, отражающая равенство Na и Al, а также электронейтральность цеолита – 1 балл<br>Уравнение для массовой доли $SiO_2$ – 1 балл<br>Правильная формула цеолита – 1 балл.<br>б) Правильный ответ – 2 балла.   | <b>5 баллов</b>        |
| 3. | Система уравнений – 2 балла<br>Расчет $n_{max}$ – 2 балла<br>Расчет массы – 1 балл<br>(Если масса рассчитана по адсорбции не при максимальном давлении, а при любом другом, например, 10 кПа или 30 кПа – 2 балла из 5)   | <b>5 баллов</b>        |
| 4. | а) 1 балл с обоснованием, 0 баллов без обоснования<br>б) 2 балла с обоснованием, 0 баллов без обоснования<br>(из них 1 балл – за уменьшение $K$ при нагревании)<br>в) 2 балла с обоснованием, 0 баллов без обоснования<br>(из них 1 балл – за идею о том, что $n_{max}$ не зависит от $K$ ) | <b>5 баллов</b>        |
|    |   | <b>ИТОГО:20 баллов</b> |