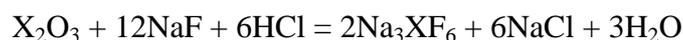
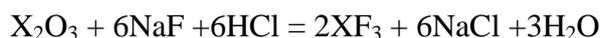


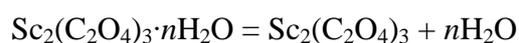
Задача 1 (автор Лиханов М.С.)

1. Задачу можно решить разными способами, зная химические свойства неизвестного металла, либо расчетом исходя из приведенных данных взаимодействия вещества **C** с фторидом натрия в солянокислом растворе. Нетрудно предположить, что первые две реакции – это последовательное разложение кристаллогидрата оксалата **X** сначала с отщеплением воды (до 100°C) и последующее образование оксида **X** (вещество **C**). Перебирая степени окисления неизвестного металла, получим, что при степени окисления равной +3 можно записать следующие реакции взаимодействия с 6 и 12 эквивалентами фторида натрия:

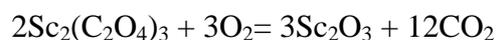


Решая уравнение отношения масс комплексного и простого фторида **X**, находим массу неизвестного металла: $\frac{3 \cdot 23 + x + 6 \cdot 19}{x + 3 \cdot 19} = 2.235$, откуда $x = 44.98$, следовательно, неизвестный металл – Sc, это также подтверждается свойствами скандия, так как его фторид и оксалат нерастворимы в воде.

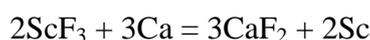
Таким образом, **C** – Sc_2O_3 , **D** – ScF_3 , **E** – Na_3ScF_6 . Запишем уравнения реакций. Ступенчатое разложение кристаллогидрата оксалата скандия:



исходя из расчета потеря массы в 20%, получим, что $n = 5$, тогда **A** – $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, **B** – $\text{Sc}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Разложение оксалата скандия на воздухе:



Синтез скандия из фторида кальцийтермией:

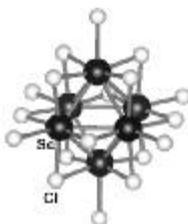


(по 0.6 балла за каждое вещество и 0.5 балла за каждое уравнение реакции, всего 6.1 балла)

2. Проще всего определить состав субхлорида **F**:



Интересно заметить, что в кристаллической структуре $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}$ имеется кластерный фрагмент состава $\text{Sc}_6\text{Cl}_{18}$. Атомы скандия формируют октаэдр, а атомы хлора занимают мостиковые или концевые положения:



Из потери массы при разложении $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}$ нетрудно показать состав соединения **I**: $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12} = 7\text{ScCl}_x + y\text{Cl}_2$. Так, при разложении 1 моль $\text{Sc}_7\text{Cl}_{12}$ выделится 2.5 моль Cl_2 , откуда немедленно вытекает формула **I** – ScCl .

53-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2019	Санкт-Петербург
I теоретический тур	Решения

Учитывая, что в ряду субхлоридов **F** – **I** массовая доля скандия увеличивается, следовательно, степень окисления скандия должна уменьшаться. Степень окисления скандия в **F** +12/7, тогда в **G** она будет составлять: $\frac{12}{7}(1 - \frac{2}{30}) = 1.6$, значит состав **G** – $\text{ScCl}_{1.6}$ или Sc_5Cl_8 . Аналогично найдем степень окисления скандия в **H**. Исходя из условия степень окисления скандия в **H** больше на 12%, чем в **G**, тогда она составит: $\frac{1.6}{1+0.12} = \frac{160}{112} = \frac{10}{7}$, значит состав **H** – $\text{Sc}_7\text{Cl}_{10}$.

Реакция сопропорционирования **F** и **H**:



(по 0.6 балла за каждый субхлорид и 0.5 балла за каждое уравнение реакции, всего 3.9 баллов)

Задача 2 (автор Хвалюк В.Н.)

1. При мольной доле **X** равной 25% соединения **A1**–**A3** должны иметь состав $(\text{XZ}_3)_n$, где **Z** – обозначение аниона, $n = 1, 2, 3 \dots$ (формально n можно считать валентностью **X**). Поскольку **A1** – **A3** имеют ионное строение, то весьма вероятно, что **X** – активный металл (щелочной или щелочноземельный). Бинарные соединения, состоящие только из неметаллов или содержащие малоактивный металл, с ионной решеткой встречаются крайне редко.

Проанализируем вариант **X** – щелочной металл (тогда $n = 1$ и **A1** имеет состав XZ_3). По условию, **A1** можно получить в реакции гидроксида XOH и газообразного при комнатных условиях простого вещества. Из простых веществ при комнатных условиях газообразными (не считая благородных газов) являются H_2 , N_2 , O_2 , O_3 , F_2 и Cl_2 . Из этого списка только O_3 с щелочными металлами образует соединение со стехиометрией XZ_3 . Из этого следует, что газ – озон O_3 и схема получения **A1** (с учетом только сохранения числа атомов **X**) должна выглядеть так:



Обозначим молярную массу **X** через $M(\text{X})$, тогда $M(\text{XOH}) = (M(\text{X}) + 17)$, а $M(\text{XO}_3) = (M(\text{X}) + 48)$.

По условию из $\frac{1.000}{M(\text{X}) + 17}$ моль XOH образуется $\frac{1.207}{M(\text{X}) + 48}$ моль XO_3 . Из приведенной выше схемы видно, что из 1 моль XOH образуется такое же количество (т.е. 1 моль) XO_3 . Следовательно, $\frac{1.000}{M(\text{X}) + 17} = \frac{1.207}{M(\text{X}) + 48}$. Решая это уравнение, получим $M(\text{X}) = 132.8$ и тогда элемент **X** – цезий Cs. Соединение **A1** – озонид цезия CsO_3 .

По условию в соединении **A2** массовая доля Cs примерно равна его мольной доле, т.е. 25%. Это означает, что молярная масса $M(\text{Z})$ должна быть близка к молярной массе Cs, т.е. к 132.8. Причем этот элемент должен образовывать с цезием бинарное соединение со стехиометрией CsZ_3 . Анализ молярных масс элементов в таблице Менделеева показывает, что разумное ближайшее к указанному значению принадлежит иоду – $M(\text{Z}) = 126.9$, образующему с цезием соединение CsI_3 . Следовательно, **A2** – трийодид цезия CsI_3 .

53-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2019	Санкт-Петербург
I теоретический тур	Решения

Самый легкий аналог цезия – литий. Наличие у **A3** с аналогом **X** «зеркального двойника» с мольной долей **X**, равной 75 %, означает существование у LiZ_3 двойника Li_3Z . Стехиометрия последнего позволяет предположить, что в этом случае **Z** – азот. Тогда **B3** – нитрид, а **A3** – азид цезия CsN_3 (по 0.75 балла за вещество, всего 3.0 балла).

2. Такой же качественный состав, как и CsO_3 , у цезия имеют оксид Cs_2O , пероксид Cs_2O_2 и надпероксид CsO_2 (по 0.5 балла за вещество, всего 1.5 балла).

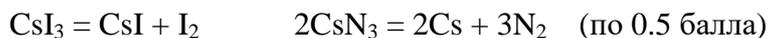
3. Сумма массовых долей C, H и N в **D1** равна $39.33 + 9.90 + 11.47 = 60,70\%$. С учетом того, что в **D1** анион такой же, как и в **A1** (т.е. **D1** – озонид), примем, что остальное приходится на кислород. Его массовая доля $100 - 60.70 = 39.30\%$. Обозначим формулу **D1** как $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d$.

$$a : b : c : d = \frac{39.33}{A_r(\text{C})} : \frac{9.90}{A_r(\text{H})} : \frac{11.47}{A_r(\text{N})} : \frac{39.30}{A_r(\text{O})} = 3.275 : 9.821 : 0.8187 : 2.456 = 4 : 12 : 1 : 3.$$

Формула **D1** – $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{NO}_3$ или $(\text{CH}_3)_4\text{NO}_3$ – озонид тетраметиламмония.

Поскольку **D2** по условию не содержит углерода, но также является озонидом, то это озонид аммония, **D2** – NH_4O_3 . Единственным соединением, которое можно расплавить (выше 100°C) без разложения и в состав которого могут входить в разных сочетаниях и количествах химические элементы из азиды аммония, является нитрат аммония. Следовательно, он и является продуктом разложения **D2**. Это легко проверить по убыли масса, приведенной в условии (по 1.5 балла за вещество, всего 3.0 балла).

4. Уравнения упомянутых в условии реакций (всего 4.5 баллов):

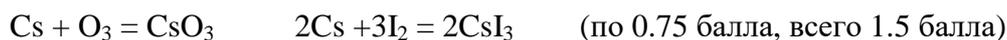


5. В **A1** (CsO_3) анион имеет угловое строение (угол O–O–O примерно равен 117°).

В **A2** (CsI_3) анион имеет примерно линейное строение (угол I–I–I примерно равен 178°).

Триодид ион легко поляризуется, в большинстве солей с таким анионом одна из связей иод-иод становится короче второй. В **A3** (CsN_3) анион имеет линейное строение (угол N–N–N примерно равен 180°) (по 0.5 баллов за анион, всего 1.5 балла).

6. Из простых веществ можно синтезировать соединения **A1** – **A3**:



Задача 3 (автор Карпушкин Е.А., Лукьянова М.А.)

1. $3\text{LiOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{LiFePO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, соотношение $\text{LiOH} : \text{FeSO}_4 = 3 : 1$.

(Ошибочно приводить реакцию $\text{LiOH} + \text{H}_3\text{PO}_4 + \text{FeSO}_4 \rightarrow \text{LiFePO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ и соотношение 1:1, так как pH такой смеси будет меньше 7, что не соответствует условию) (0.7 балла за реакцию, 0.3 балла за соотношение, всего 1 балл).

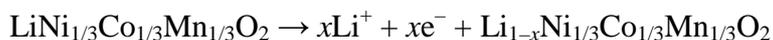
53-я Международная Менделеевская Олимпиада, 2019	Санкт-Петербург
I теоретический тур	Решения

2. В слабокислой среде, когда равновесная концентрация ионов PO_4^{3-} достаточно велика, возможно образование крайне малорастворимой примесной фазы $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ и малорастворимой Li_3PO_4 , а в более кислой среде – Li_2HPO_4 . В щелочной среде дополнительно к Li_3PO_4 и $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ может образоваться $\text{Fe}(\text{OH})_2$ (за каждый пункт *a* и *b*: 0.5 балла за три фазы, 0.4 балла за две фазы, 0.2 балла за одну фазу; штраф 0.1 балла за каждую неверную фазу, всего 1 балл).

3. В 1 г катодного материала содержится $1/M$ моль его формульных единиц, что соответствует протеканию через него в процессе заряда x/M моль электронов. Заряд этого количества электронов равен $F \cdot x/M$ Кл, то есть $F \cdot x/M$ А·с или $(1000 \cdot F \cdot x)/(3600 \cdot M)$ мА·ч. Окончательно $q_m = (F \cdot x)/(3.600 \cdot M)$ мА·ч/г.

Для феррофосфата лития $q_m = 168$ мА·ч/г и $M = 157.8$ г/моль, откуда $x = 0.99$. Видно, что для феррофосфата достигается практически полный обратимый заряд и разряд аккумулятора (1.5 балла за формулу, 0.5 балла за расчет x , всего 2 балла).

4. По аналогии с феррофосфатом лития:



Молярная масса формульной единицы $M = 96.49$ г/моль, и по полученной выше формуле $x = 0.58$. Видно, что, протекание катодной реакции в этом случае неполное, в отличие от феррофосфата лития. (Примечание: в реальности возможен более глубокий заряд при повышенном потенциале, но это приводит к необратимому превращению катодного материала и порче аккумулятора, поэтому в современных зарядных устройствах напряжение заряда контролируется специальной электронной системой, чтобы исключить повреждение аккумулятора, перегрев и взрыв.)

Для расчета удельной энергоёмкости катода вспомним, что $E = U \cdot I \cdot t$, а $E_m = U \cdot I \cdot t/m$ (m – масса катодного материала). Из соображений размерности $q_m = I \cdot t/m$, значит, $E_m = U \cdot q_m$ (так как q_m выражена в мА·ч/г, а E_m в Вт·ч/кг, численные коэффициенты пересчета не нужны). Тогда для описанного катодного материала $E_m = 3.8 \text{ В} \cdot 160 \text{ мА} \cdot \text{ч/г} = 608 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг}$. Для заполнения таблицы теперь не хватает лишь среднего напряжения разряда для аккумулятора на основе феррофосфата лития. Расчет дает $U = E_m/q_m = 580 \text{ Вт} \cdot \text{ч/кг} / 168 \text{ мА} \cdot \text{ч/г} = 3.45 \text{ В}$. Таким образом, преимуществом модифицированного катода являются повышенное напряжение разряда и повышенная удельная энергоёмкость. Пониженная (160 против 168 мА·ч/г) удельная ёмкость по заряду не может рассматриваться как преимущество, а вариант с более полным протеканием реакции не соответствует результатам расчетов. С учетом распространенности соответствующих элементов (Fe по сравнению с Ni, Co и Mn) можно ожидать, что стоимость модифицированного катода будет выше. Кроме того, можно ожидать ухудшения экологичности, так как входящие в состав модифицированного катода металлы более токсичны, чем железо (уравнение 1 балл, расчет x 0.5 балла, расчет E_m 1.4 балла, верно заполненная таблица $6 \cdot 0.1 = 0.6$ балла, всего 3.5 балла).

5. По аналогии с катодными реакциями, запишем уравнение протекающей анодной реакции: $C + xLi^+ + xe^- \rightarrow CLi_x$. Для углерода $M = 12.01$ г/моль, следовательно, при удельной емкости 372 мА·ч/г по выведенной в вопросе 3 формуле имеем $x = 0.167$, и формула образующегося соединения $CLi_{0.167}$ (или C_6Li) (1 балл за уравнение, 0.5 балла за формулу, всего 1.5 балла)

6. Максимальная емкость аккумулятора будет достигаться, когда емкости по заряду равны и используются полностью. Тогда на 1 г катодного материала должно приходиться $1 \text{ г} / (372 \text{ мА} \cdot \text{ч} / \text{г}) \cdot 160 \text{ мА} \cdot \text{ч} / \text{г} = 0.43 \text{ г}$ анодного материала. При этом емкость этой комбинации электродов составит $160 \text{ мА} \cdot \text{ч} / (1 \text{ г} + 0.43 \text{ г}) = 111.9 \text{ мА} \cdot \text{ч} / \text{г}$. Для получения общей емкости аккумулятора $3 \cdot 3500 \text{ мА} \cdot \text{ч}$ суммарная масса электродов в нем должна быть равна 93.8 г , и, значит, общая масса аккумулятора будет равна $93.8 / 0.8 = 117.3 \text{ г}$ (1 балл).

Задача 4 (автор Кузин С.В.)

1. Вычислим мгновенные скорости реакции в случае (а):

$$r_1 = k_1[\mathbf{X}]^2 = 2.44 \text{ М/мин}; r_2 = k_2[\mathbf{X}] = 0.164 \text{ М/мин}; r_3 = k_3[\mathbf{X}][\mathbf{Y}] = 2.0 \cdot 10^{-4}[\mathbf{Y}] \text{ М/мин}$$

Ясно, что при параллельном расходовании \mathbf{X} по реакциям 1 и 2 скорость определяет реакция 1 как самая быстрая (1 балл). В случае (b):

$$r_1 = k_1[\mathbf{X}]^2 = 6.1 \cdot 10^{-5} \text{ М/мин}; r_2 = k_2[\mathbf{X}] = 8.2 \cdot 10^{-4} \text{ М/мин}; r_3 = k_3[\mathbf{X}][\mathbf{Y}] = 1.0 \cdot 10^{-6}[\mathbf{Y}] \text{ М/мин}$$

В этом случае реакция 1 не может лимитировать. Реакции 2 и 3 – последовательные, ясно, что при разумных концентрациях \mathbf{Y} (не больше нескольких моль/л), реакция 3 будет самой медленной и будет лимитировать (1 балл).

2. Реакция 1: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}_2$ (0.5 балла)

Реакция 2: $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{CO}$ (0.5 балла).

3. Наклон на зависимости $\ln k - 1/T$ равен $-E_a/R$. Продолжения прямых до пересечения с осью ординат показывает логарифм предэкспоненциального множителя, поэтому ветвь с наклоном -17000 соответствует первой реакции (т. к. по условию $A_1 > A_2$), а с наклоном -5300 – второй реакции. A_1 и A_2 вычисляются из координат точки пересечения:

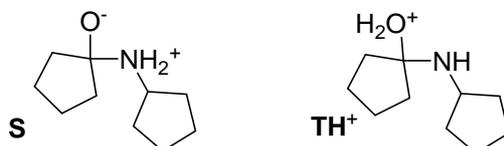
$$\ln A_1 - \frac{E_{a1}}{RT} = \ln A_1 - 17000 \cdot 6.25 \cdot 10^{-4} = 5.4 \Rightarrow \ln A_1 = 16 \Rightarrow A_1 = 9 \cdot 10^6 \text{ ч}^{-1}$$

Аналогично для A_2 .

$$\text{Ответ: } E_{a1} = 141 \text{ кДж/моль}, A_1 = 9 \cdot 10^6 \text{ ч}^{-1}, E_{a2} = 44 \text{ кДж/моль}, A_2 = 6 \cdot 10^3 \text{ ч}^{-1}.$$

(по 0.75 балла за каждый верный результат, всего 3 балла)

4. (по 0.5 балла за структуру)



5. В схеме присутствуют две достаточно медленные стадии (с константами скорости k_1 и k_2 соответственно), и схему можно заменить эквивалентной с двумя последовательными реакциями (что и сделано в следующем пункте). Это означает, что лимитирующая стадия является самой медленной. При понижении pH амин в значительной степени протонирован, и первая реакция соответственно замедляется. Одновременно равновесие K_2 смещено в сторону интермедиата ТН^+ , что обеспечивает высокую скорость протекания второй стадии. Аналогичные рассуждения можно провести в случае высокого pH. **При низком pH лимитирует присоединение амина. При высоком pH лимитирует отщепление воды** (по 0.5 балла за верное указание лимитирующей стадии).

6. Выведем зависимость k_3 и k_4 от кислотности среды:

$$k_3 = k_1[\text{RNH}_2] = k_1 \frac{K_a}{K_a + [\text{H}^+]} C(\text{RNH}_2)$$

$$k_4([\text{T}] + [\text{ТН}^+]) = k_2[\text{ТН}^+]$$

$$k_4 = k_2 \frac{[\text{ТН}^+]}{[\text{T}] + [\text{ТН}^+]} = k_2 \frac{K_2[\text{H}^+]}{1 + K_2[\text{H}^+]}$$

Условие $k_2 = k_4$ приводит к квадратному уравнению:

$$K_2[\text{H}^+]^2 + K_a K_2 \left(1 - \frac{k_1}{k_2} C(\text{RNH}_2)\right) [\text{H}^+] - \frac{k_1}{k_2} K_a C(\text{RNH}_2) = 0,$$

откуда получаем $[\text{H}^+]_{\max} = 8.7 \cdot 10^{-5}$ М, $\text{pH}_{\max} = 4.1$ (2 балла).

Задача 5 (автор Гарифуллин Б.Н.)

1. Число биогенных элементов ограничено; из имеющегося спектра большинство образует при сгорании вещества, поглощаемые щелочами (S, Se, галогены) или имеющие иное агрегатное состояние при н.у. (H, Se, элементы электролитного фона: Na, K, Ca, Mg). Тем самым, в рассмотрении остается только азот, а простое вещество, газ **X** – это N_2 (0.75 балла).

Уравнения реакций сгорания аминокислоты глицина и мочевины:



2. Определим количество вещества углерода $n(\text{C})$ и азота $n(\text{N})$, молярное соотношение C:N, а также массу $m(\text{res})$, приходящуюся на оставшиеся элементы, в **В – Е**.

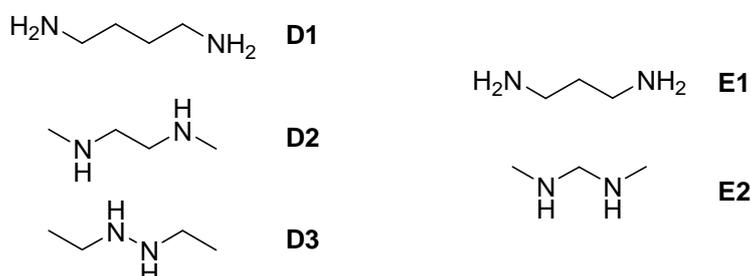
Соединение	$n(\text{C})$, ммоль	$n(\text{N})$, ммоль	$n(\text{C}) : n(\text{N})$	$m(\text{res})$, г
В	49.4	19.7	5:2	0.131
С	50.2	18.8	8:3	0.134
Д	45.4	22.6	2:1	0.138
Е	40.4	27.0	3:2	0.137

С учетом крайне схожих и незначительных значений масс, приходящихся на оставшиеся элементы, можно предположить, что остаток в молекулах **В – Е** приходится на водород, откуда простейшие формулы, имеющие химический смысл, для соединений выглядят как: **В** – $\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{N}_4$, **С** – $\text{C}_8\text{H}_{21}\text{N}_3$, **Д** – $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{N}_2$, **Е** – $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{N}_2$ (по 0.5 балла за каждую формулу, всего 2 балла).

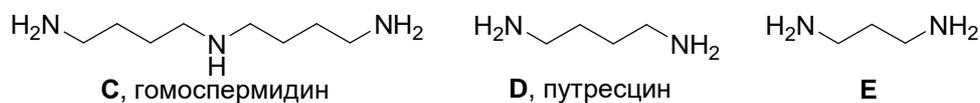
3. Нетрудно видеть, что мы имеем дело с предельными полиаминами (не содержат неопределенных связей или циклов), поэтому их общая формула: $C_n N_m H_{2n+m+2}$ (1 балл).

4. Брутто-формулы полиаминов устанавливаются однозначно, так как при кратном увеличении (k) значений коэффициентов при элементах в формуле $C_n N_m H_{2n+m+2}$ число атомов водорода составит $(2n + m + 2) \cdot k$, тогда как количество атомов водорода для соответствия общей формуле должно быть $(2n + m) \cdot k + 2$. Данные условия выполняются только при $k = 1$ (1 балл, без расчета 0 баллов).

5. С учетом линейного характера молекул **D** и **E**, числа типов атомов в них, неустойчивости соединений, содержащих две аминогруппы при одном атоме углерода, возможны следующие структуры (по 0.25 балла за структуру, всего 1.25 балла):

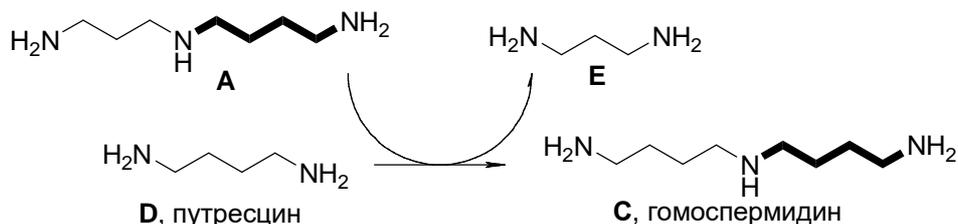


6. Для соединения **C** иминогруппу (третий атом азота) надо разместить так, чтобы достичь максимальной симметрии молекулы; для **D** и **E** делаем необходимый выбор из имеющихся структур (по 0.25 балла за **D** и **E**, 0.5 балла за **C**, всего 1 балл):

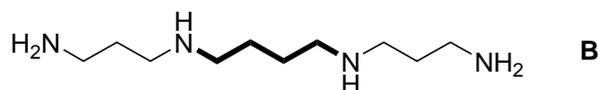


7. Расчет молекулярной формулы соединения **A**: $C_3H_{10}N_2 + C_8H_{21}N_3 - C_4H_{12}N_2 = C_7H_{19}N_3$.

С учетом порядка обмена различными заместителями в реакции, катализируемой ферментом, легко установить структуру **A** (спермидин):

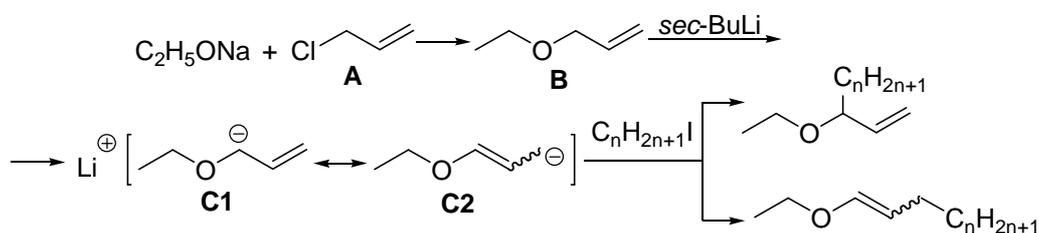


Сравнив структуры соединений **A** и **D**, можно определить структурный блок, который должен дублироваться в структуре **B** (спермин) для достижения максимальной симметрии (жирным выделен изначальный фрагмент путресцина). Дополнительная проверка проводится по соответствию установленной ранее молекулярной формуле (по 1 баллу за структуру, всего 2 балла):

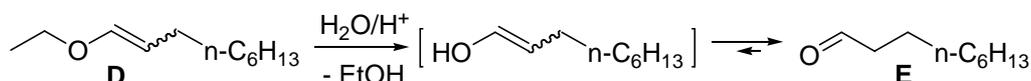


Задача 6 (автор Бахтин С.Г.)

1. Брутто-формуле **A** могут соответствовать изомерные хлорпропены и хлорциклопропан. Продукт **B** является результатом нуклеофильного замещения Cl в **A**. Тогда 1-хлорпропен и 2-хлорпропен не подходят ввиду невозможности протекания реакции S_N2 у винильного атома C при действии $C_2H_5O^-$. **C** образуется из **B** путем депротонирования сильным основанием. Учитывая возможность наличия для **C** двух резонансных структур, наличия $C=C$ связи в **D** (есть $C(sp^2)$), из оставшихся вариантов (аллилхлорид и хлорциклопропан) подходит только первый, причем для существования карбаниона в виде двух резонансных структур депротонирование **B** должно произойти в аллильном положении. Соответственно, основному продукту алкилирования **C** можно приписать одну из двух структур:

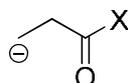


Если **D** образуется по первому пути, то $n_H[C(sp^3)]/n_H[C(sp^2)] = (5+1+2n+1)/3 = 10.0$, $n = 11.5$ – невозможно, а если по второму, тогда $(5+2+2n+1)/2 = 10.0$, $n = 6$, $C_6H_{13}I$. Превращение **D** в **E** включает гидролиз с дальнейшей изомеризацией нестабильного енола в нонаналь:



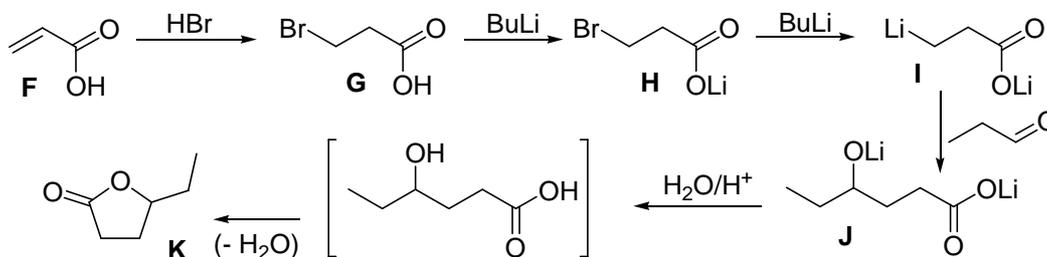
(структурные формулы **A** – **E** и RI по 0.5 балла, всего 3.5 балла).

2. Анализ схемы в п.1 говорит о том, что конечным результатом использования нуклеофила **C** является введение в электрофил фрагмента из трех атомов углерода, причем один из них становится карбонильным. Тогда из предложенных вариантов синтону **S** подходит лишь один (т.н. гомоенолят) (0.25 балла), где $X = H$ (0.25 балла):

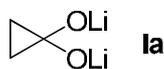


3. Согласно схеме **F** способно присоединять НВг (есть $C=C$ связь); по данным ИК-спектра содержит ОН группу ($\nu = 3300-2500 \text{ см}^{-1}$) и $C=O$ группу ($\nu = 1710 \text{ см}^{-1}$). Эти три фрагмента однозначно сшиваются в акриловую кислоту. Если присоединить к ней НВг обычным способом по правилу Марковникова, то образовавшаяся 2-бромпропановая кислота будет оптически активной, что противоречит условию. Значит реакция идет против п. Марковникова (это характерно для всех α,β -непредельных карбонильных соединений и связано с электронными эффектами). При действии на **G** первым эквивалентом BuLi происходит депротонирование карбоксильной группы, второй моль основания приводит к замещению Br на Li, о чем можно догадаться из брутто-формулы **I**. Далее происходит обычное нуклеофильное присоединение карбаниона **I** к карбонильной группе пропаналь с

образованием **J**, гидролиз которого первоначально должен дать 4-гидроксигексановую кислоту. Однако брутто-формула конечного продукта **K** из схемы отличается от указанной кислоты на одну молекулу воды (произошла дегидратация). Поскольку **K** не имеет C=C связей (не обесцвечивает бромную воду), дегидратация произошла внутримолекулярно с замыканием лактонного цикла (структуры **F** – **K** по 0.5 балла, всего 3 балла):

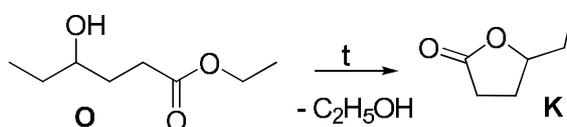


4. **Ia** – это изомер **I** (таутомер по условию). Тогда брутто-формуле $\text{Li}_2\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2$ с четырьмя одинаковыми атомами H (один синглет в спектре ЯМР ^1H) может соответствовать только

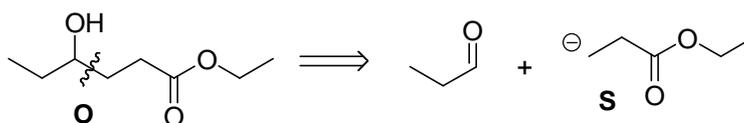


структура (1 балл):

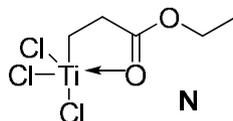
5. По условию, конечный продукт **K** образовался из **O** в результате переэтерификации. Поскольку **K** – лактон, значит переэтерификация протекала внутримолекулярно. При этом указанное превращение сопровождалось потерей 2 атомов C (в виде этанола). Это позволяет установить структуру **O** – этиловый эфир 4-гидроксигексановой кислоты:



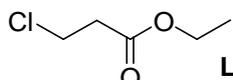
Теперь в структуре **O** легко узнается фрагмент пропаналя из условия (электрофил) и нуклеофильного синтона **S**:



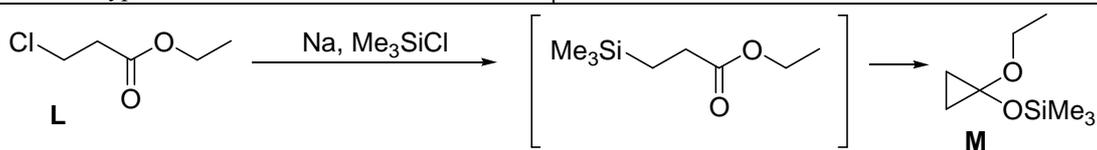
Брутто-формула найденного конкретного **S** отличается от **N** на фрагмент TiCl_3 . Поскольку по условию **N** – аналог гомоенолятной формы **I** и КЧ Ti в нем равно 5, структура **N**:



Аналогично, брутто-формула найденного **S** отличается от молекулярной формулы источника **L** на один атом Cl. Это позволяет установить строение **L**:



Анализ молекулярных формул показывает, что трансформация **L** в **M** сопровождалась заменой Cl на $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}$ – это группа Me_3Si . Однако в условии сказано, что **M** – это аналог не линейного гомоенолята **I**, а его циклопропанового таутомера **Ia**:

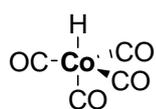


(структурные формулы **L** – **O** по 0.5 балла, всего 2 балла).

Задача 7 (автор Швед А.М., Волочнюк Д.М.)

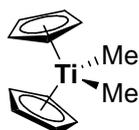
Общий комментарий. Данная задача НЕ ПРЕДПОЛАГАЕТ глубокое знание участников в области элементоорганической химии и катализа. Первую ее часть можно решить, пользуясь данными из условия о подсчете общего количества валентных электронов в комплексах. Вторую часть задачи можно решить, руководствуясь общими знаниями органической химии и базовыми знаниями спектроскопии. Ниже приведены логические рассуждения, используя которые можно верно решить задачу.

1. Подсчитав количество электронов лигандов, можно легко выйти на электронную конфигурацию атома металла. Например, в соединении **I** количество электронов, что дают лиганды, равно $4 \cdot 2(\text{CO}) + 1(\text{H}) = 9$. Тогда количество электронов металла равно $18 - 9 = 9$, что для $3d$ элементов соответствует кобальту ($3d^7 4s^2$).¹ Аналогичным образом мы можем расшифровать оставшиеся 9 соединений, их структуры с содержанием металла и расчетом количества электронов металла приведены ниже. Следует отметить, что существуют различные подходы к подсчету общего числа валентных электронов в комплексах металлов. Приведенный в решении подход называется ковалентной моделью. Альтернативой является ионная модель, ознакомиться с которой можно в приведенной литературе (по 0.25 балла каждый за правильный металл, всего 2.5 балла).



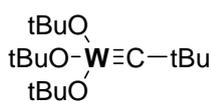
I

$18e^-$, $3d$
 $18 - 4 \cdot 2 - 1 = 9$
 (34.27% **Co**)



II

$16e^-$, $3d$
 $16 - 2 \cdot 5 - 2 \cdot 1 = 4$
 (23.00% **Ti**)



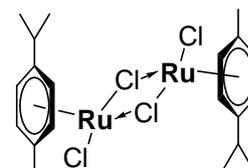
III

$12e^-$, $5d$
 $12 - 3 \cdot 1 - 3 = 6$
 (38.92% **W**)



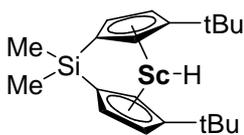
IV

$16e^-$, $3d$
 $16 - 2 \cdot 3 = 10$
 (41.67% **Ni**)



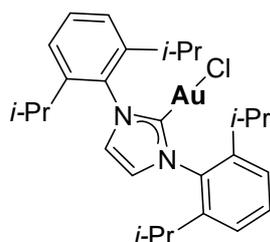
V

$18e^-$, $4d$
 $18 - 6 - 2 \cdot 1 - 2 = 8$
 (33.01% **Ru**)



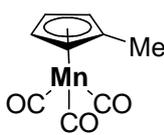
VI

$14e^-$, $3d$
 $14 - 2 \cdot 5 - 1 = 3$
 (13.05% **Sc**)



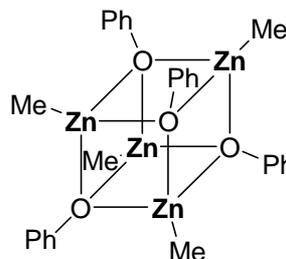
VII

$14e^-$, $5d$
 $14 - 1 - 2 = 11$
 (31.72% **Au**)



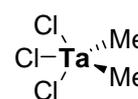
VIII

$18e^-$, $3d$
 $18 - 5 - 3 \cdot 2 = 7$
 (25.19% **Mn**)



IX

$18e^-$, $3d$
 $18 - 1 - 1 - 2 \cdot 2 = 12$
 (37.68% **Zn**)



X

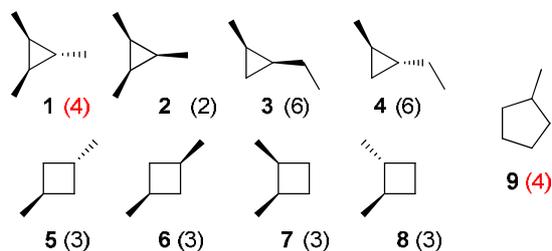
$10e^-$, $5d$
 $10 - 3 \cdot 1 - 2 \cdot 1 = 5$
 (54.27% **Ta**)

2. С учетом условия задачи, зная массовое содержание металлов в соответствующих комплексах можно легко соотнести реакции и вещества, которые их катализируют (по 0.25 балла за каждое соотнесение катализатора, всего 2.5 балла):

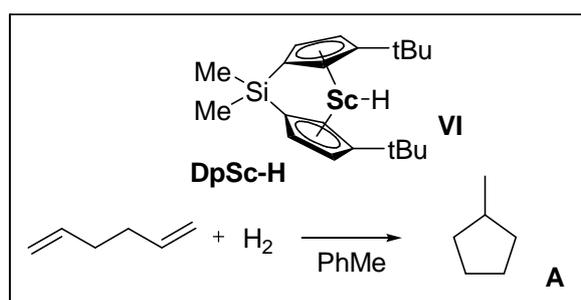
Реакция	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Катализатор	[Sc] (VI)	[Ti] (II)	[Mn] (VIII)	[Au] (VII)	[Ru] (V)	[Co] (I)	[Zn] (IX)	[W] (III)	[Ni] (IV)	[Ta] (X)

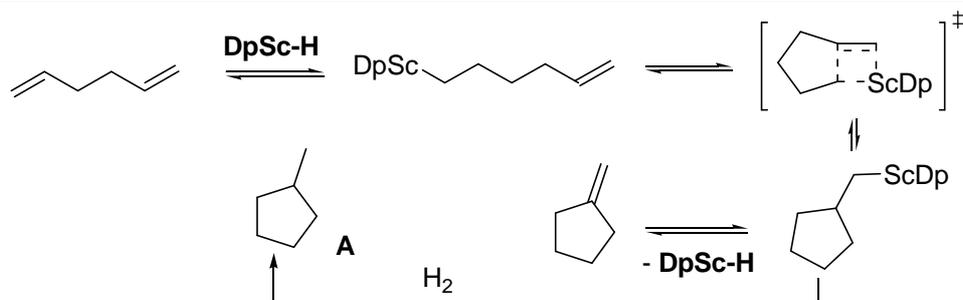
3. Следующим этапом решения будет расшифровка продуктов реакций из приведенных в таблице данных. Кроме того, далее будут приведены краткие данные о свойствах катализаторов и типах реакций. Однако, эти данные НЕ БЫЛИ НЕОБХОДИМЫМИ для решения задачи и приводятся для расширения кругозора будущих участников олимпиады.

Реакция 1. Исходя из молекулярной массы продукта ($M^+ = 84$) и того, что в реакции участвовали только углеводород и водород, брутто формула соединения **A** – C_6H_{12} . Степень ненасыщенности – 1, т.е. в структуре может быть либо одна двойная связь, либо один цикл. Среди соединений с двойной связью нет соединений, дающих в спектре ^{13}C ЯМР 4 сигнала, кроме того, их образование маловероятно, так как реакция происходит в атмосфере водорода. Среди циклов два соединения **1** и **9** имеют 4 сигнала в спектре ^{13}C ЯМР. Соединение **1** можно отбросить, так как циклопропаны могут «раскрываться» в жестких условиях каталитического гидрирования. Итак, соединение **A** – метилциклопентан.

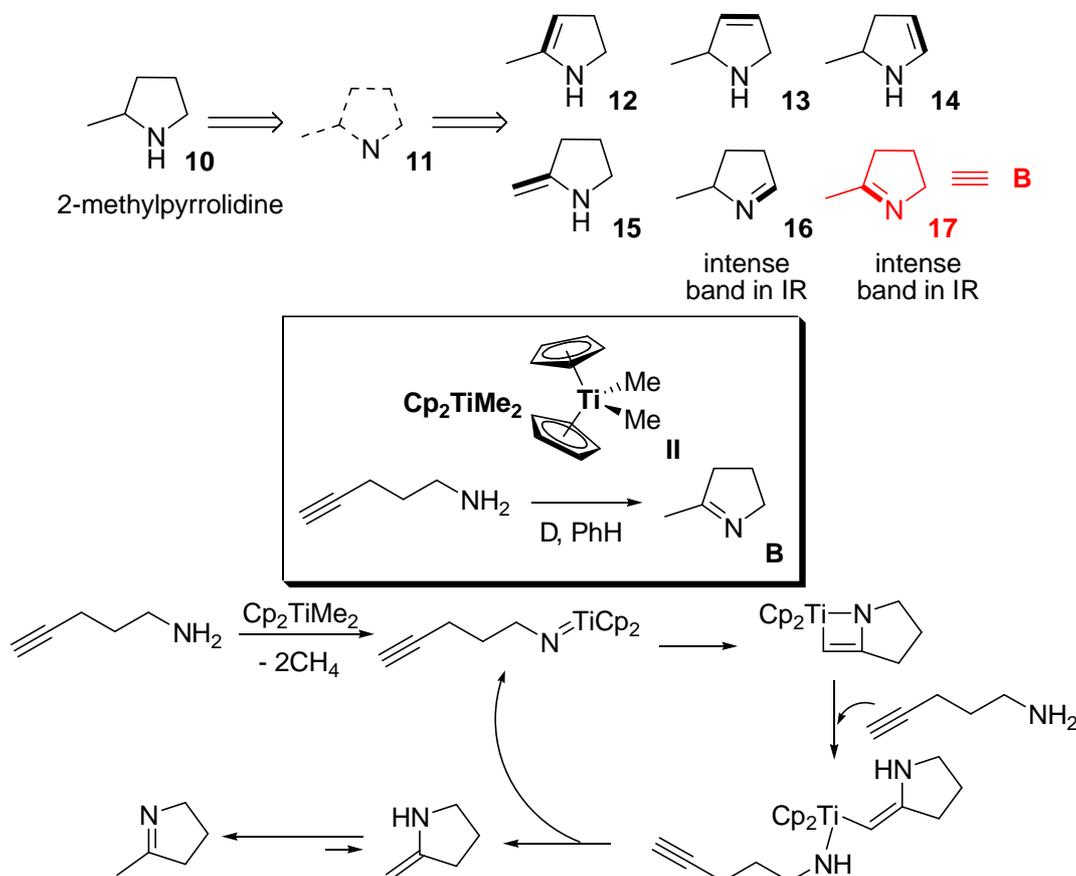


Действительно, соединение **VI** катализирует такую реакцию. Соединение **VI** (в научной литературе сокращенно называют **DpSc-H**) – это катализатор полимеризации по Циглеру-Натту. Движущей силой процесса является активация $C=C$ связи присоединением $Sc-H$ с последующим метатезисом через четырёхчленное переходное состояние. При использовании диенов с «разнесенными» двойными связями возможна их изомеризация (см. рисунок), а проведение подобной реакции в атмосфере водорода приводит к гидрированию связи $Sc-C$.²

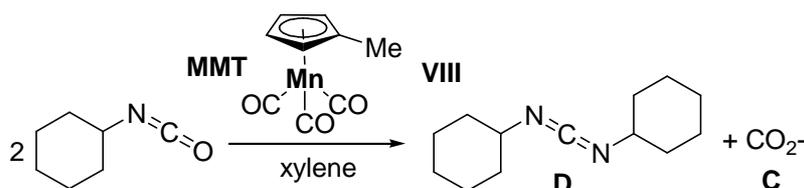




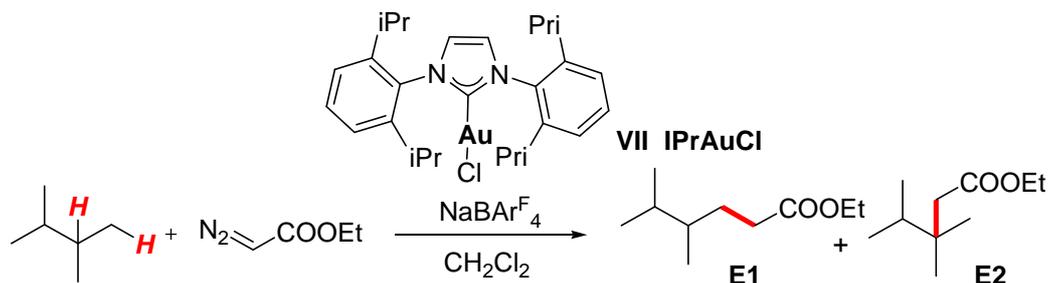
Реакция 2. Как и в предыдущем случае, исходя из масс-спектра выходим на брутто формулу соединения **B** – C_5H_9N , которое имеет степень ненасыщенности 2. Информация о продукте гидрирования **10** сразу дает нам информацию о порядке соединения атомов в молекуле **11**. Возможных расположений двойной связи в нем шесть, это соединения **12–17**. Среди этих соединений только соединения **16** и **17** имеют интенсивную полосу при 1650 см^{-1} в ИК спектре (колебания связи $C=N$). При дальнейшем выборе соединение **16** отбрасывается из-за того, что оно однозначно имеет сигнал альдиминового протона в области $\delta > 4$ м.д. Итак, соединение **B** это 5-метил-3,4-дигидро-2H-пиррол. Данное превращение – это внутримолекулярное гидроаминирование тройной связи, которое катализируется соединениями титана. Соединение **II** – это диметилтитаноцен, который широко используется в органическом синтезе.^{3a} В данном случае реакция происходит через образование интермедиата со связью $Ti=N$, который может реагировать с ацетиленовым фрагментом.^{3b}



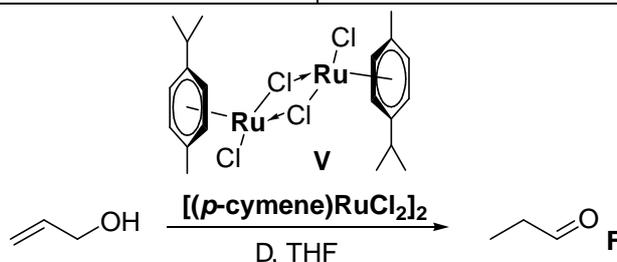
Реакция 3. Анализ молекулярной массы продукта показывает, что она равна двум молекулярным массам исходного изоцианата минус 44. Это однозначно свидетельствует, что газ **C** – это CO₂, а соединение **D** – это дициклогексилкарбодиимид (DCC), вещество которое активно используется для создания пептидной связи. Превращение изоцианатов в карбодиимиды катализирует большое количество соединений, одним из которых является **VIII** – метилциклопентадиенилтрикарбонил марганца (в научной литературе встречается под аббревиатурой **MMT**).⁴ Следует отметить, что **MMT** производится в большом количестве, правда не как катализатор, а как присадка к бензину, повышающая октановое число, пришедшая на замену тетраэтилсвинцу.



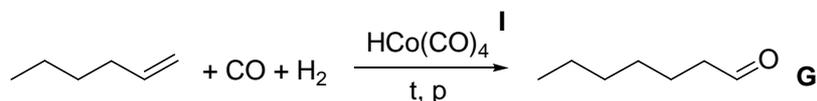
Реакция 4. В данном случае анализ молекулярной массы показывает, что в углеводород произошло внедрение только одной карбеновой частицы. Так как в исходном углеводороде (2,3-диметилбутане) есть только два типа С-Н связей, где может происходить внедрение, и изомерные продукты становятся очевидными. При выборе мажорного из двух изомерных продуктов руководствуемся тем, что «первичных» С-Н связей в молекуле больше, чем «третичных» (6:1). Соответственно атака по «первичному» СН, т.е. по метильной группе будет преобладающей в случае статистического внедрения карбена. Такого типа превращения катализируются различными комплексами переходных металлов, среди которых производное золота **VII** (**IPrAuCl**). Кроме комплексных соединений золота можно также использовать соединения родия, серебра, меди, палладия и рутения.⁵



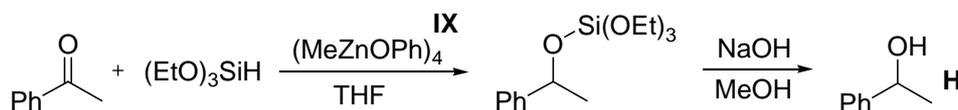
Реакция 5. Молекулярная масса продукта **F** свидетельствует о том, что произошла изомеризация аллилового спирта. Дополнительный анализ спектра ЯМР, а именно наличие однопротонного дублета при 9.80 м.д. явно указывает на то, что это пропаналь. Такое превращение аллиловых спиртов в альдегиды катализируется комплексом рутения **V** (аббревиатура **[(p-cymene)RuCl₂]₂**)^{6a}, который используется для генерирования в реакционной среде альдегидов, склонных к самоконденсациям в отличие от аллиловых спиртов.^{6b}



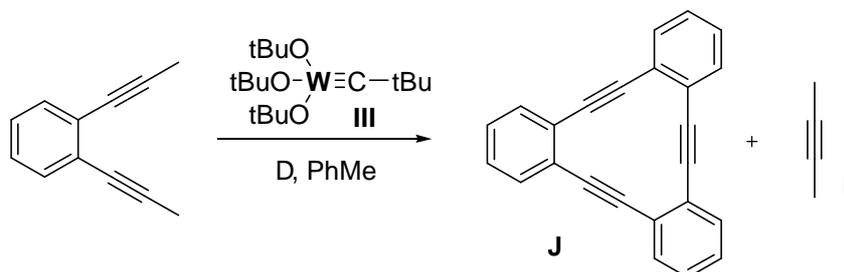
Реакция 6. Позитивная проба с 2,4-динитрофенилгидразином (на альдегиды и кетоны) и реакция серебряного зеркала однозначно свидетельствует о том, что **G** – это альдегид. Информация о молекулярной массе и неразветвленном строении выводит нас на то, что **G** – *n*-гептаналь. Использование в реакции синтез газа ($\text{CO} + \text{H}_2$) указывает на то, что это реакция гидроформилирования или оксо-синтеза, открытая в 1938 году Отто Роеленом. Первым промышленным катализатором для данной реакции и был $\text{HCo}(\text{CO})_4$.^{7a} На данный момент $\text{HCo}(\text{CO})_4$ больше не используется в этой реакции. С 1970 года в оксо-синтезе используются комплексы родия, однако $\text{HCo}(\text{CO})_4$ нашел свое применение в тонком органическом синтезе.^{7b}



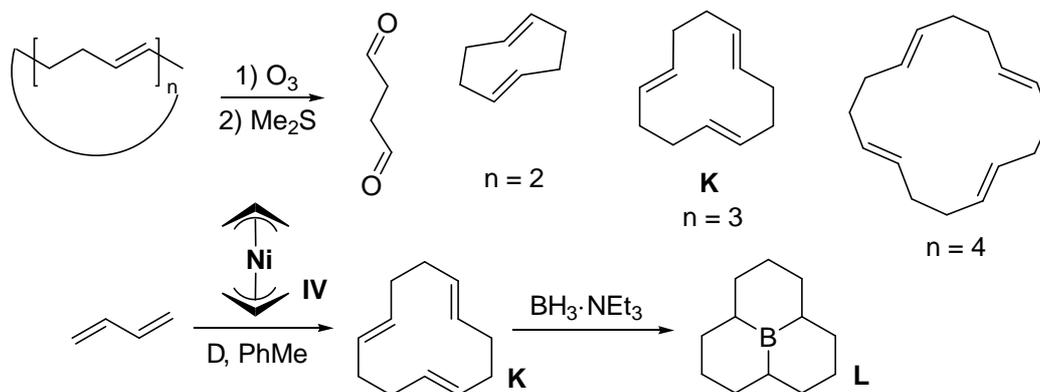
Реакция 7. Из масс-спектра видно, что у нас произошло восстановление карбонильной группы ($M(\text{продукта}) = M(\text{исходного}) + 2$), кроме того, позитивная проба Лукаса указывает на то, что это α -фенилэтанол. В данном случае комплекс цинка $[(\text{MeZnOPh})_4]$ (**IX**) выступает как активатор (координируется к карбонильной группе ацетофенона) присоединения $(\text{EtO})_3\text{SiH}$ к ацетофенону.⁸



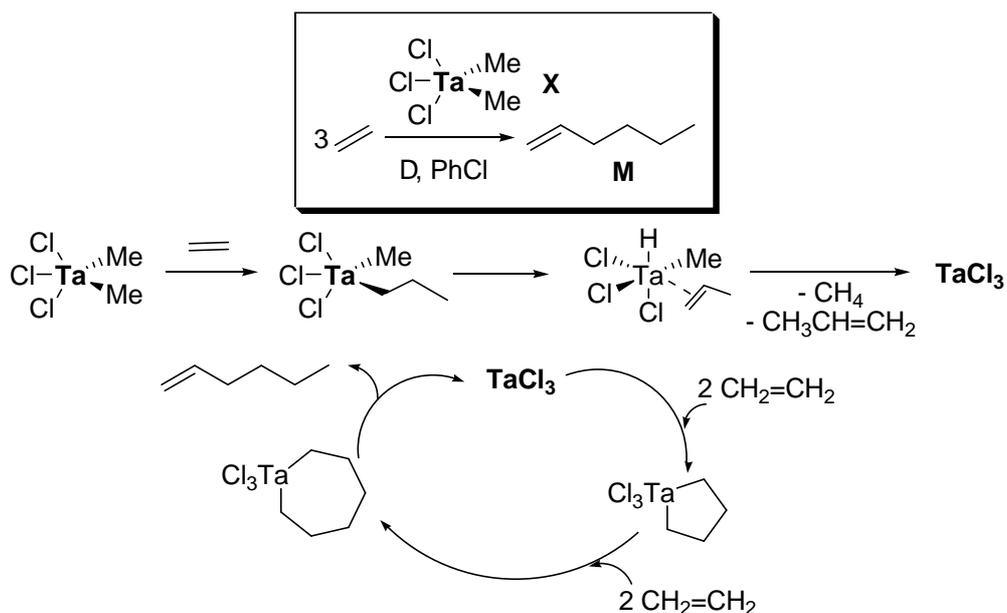
Реакция 8. Анализ молекулярной массы продукта **J** показывает, что он может содержать три фениленовых и три ацетиленовых фрагмента ($300 = 3 \cdot 76 + 3 \cdot 24 = 3 \cdot M(\text{C}_6\text{H}_4) + 3 \cdot M(\text{C}_2)$). Учитывая симметрию (ось симметрии 3-го порядка) соединения **J**, легко «сконструировать» его формулу (см. рисунок). Такой продукт реакции указывает на то, что произошел метатезис ацетиленов и второй продукт реакции – диметилацетилен **I**, который действительно является низкокипящей жидкостью, имеющей 1 сигнал в спектре ^1H ЯМР. Карбиновый комплекс вольфрама $(\text{tBuO})_3\text{W}\equiv\text{CCMe}_3$ (**III**) относится к числу катализаторов раннего поколения для этой реакции, открытых Широком в начале 1980-х.⁹



Реакция 9. Информация о том, что восстановительный озонлиз соединения **К** приводит лишь янтарному диальдегиду, дает нам общую структурную формулу продукта **К**. Для выбора n можно воспользоваться информацией о том, что **К** с бораном дает продукт с осью симметрии 3-го порядка, что возможно только для значения $n = 3$. Действительно такая необычная тримеризация бутадиена, катализируемая аллильным комплексом никеля $[\text{Ni}(\text{allyl})]_2$, была открыта Вилке в 1960-х годах.¹⁰



Реакция 10. В последней реакции структура продукта расшифровывается исходя из того, что это субстрат для оксо-синтеза (реакция **6**), где образуется *n*-гептаналь. Это соединение гексен-1. Такой процесс селективной тримеризации этилена был недавно разработан с применением катализаторов на основе тантала.¹¹ Данная селективность связана с тем, что в реакционной среде генерируется TaCl_3 , который является истинным катализатором. Он вступает в реакцию с тремя молекулами этилена с образованием семизвенного металлоцикла, который разлагается с образованием гексена-1 и каталитически активного TaCl_3 . Образование металлоциклов большего размера является невыгодным.



(по 0.5 балла за верные структурные формулы **A, B, F, G, H, M**, по 0.25 балла за верные структурные формулы **C, D, E1, E2, I, J, K, L**, всего 5 баллов)

Литература.

1. Rasmussen, S. C. The 18-electron rule and electron counting in transition metal compounds: theory and application. *ChemTexts* **2015**, *1*:10. doi: 10.1007/s40828-015-0010-4.
2. (a) Bercaw, J. E. Carbon-hydrogen and carbon-carbon bond activation with highly electrophilic transition metal complexes. *Pure App. Chem.*, **1990**, *62*, 1151. doi: 10.1351/pac199062061151. (b) Piers, W. E.; Bercaw, J. E. α "Agostic" Assistance in Ziegler-Natta Polymerization of Olefins. Deuterium Isotopic Perturbation of Stereochemistry Indicating Coordination of an α C-H Bond in Chain Propagation. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9406-9407. doi: 10.1021/ja00181a060.
3. (a) Petasis, N. A et al. Bis(cyclopentadienyl)dimethyltitanium. In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, (Ed.). **2008**. doi: 10.1002/047084289X.rb126.pub2. (b) Pohlki, F.; Doye, S. The Mechanism of the [Cp₂TiMe₂]-Catalyzed Intermolecular Hydroamination of Alkynes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 2305-2308. doi: 10.1002/1521-3773(20010618)40:12<2305::AID-ANIE2305>3.0.CO;2-7.
4. Rahman, A. K. F.; Nicholas, K. M. Catalytic conversion of isocyanates to carbodiimides by cyclopentadienyl manganese tricarbonyl and cyclopentadienyl iron dicarbonyl dimer. *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 6002–6004. doi: 10.1016/j.tetlet.2007.06.115.
5. Liu, L.; Zhang, J. Gold-catalyzed transformations of α -diazocarbonyl compounds: selectivity and diversity. *Chem. Soc. Rev.*, **2016**, *45*, 506-516. doi: 10.1039/c5cs00821b.
6. (a) Neide, B., Carole, W. A. and Colacot, T. J. [RuCl₂(*p*-cymene)]₂. In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, (Ed.). **2012**. doi: 10.1002/047084289X.rn01473. (b) Zhang, C.; Meng, Y.; Liu, Y.; Tang, F. Li, Auto-Tandem Catalysis with Ruthenium: From *o*-Aminobenzamides and Allylic Alcohols to Quinazolinones via Redox Isomerization/Acceptorless Dehydrogenation. *Adv. Synth. Catal.* **2018**, *360*, 3751. doi: 10.1002/adsc.201800660.
7. (a) Cornils, B., Herrmann, W. A. and Rasch, M. Otto Roelen, Pioneer in Industrial Homogeneous Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1994**, *33*, 2144-2163. doi: 10.1002/anie.199421441. (b) Kerr, W. J. Sodium Tetracarbonylcobaltate. In *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, (Ed.). **2001**. doi: 10.1002/047084289X.rs105.
8. Enthaler, S.; Eckhardt, B.; Inoue, S.; Irran, E. and Driess, M. Facile and Efficient Reduction of Ketones in the Presence of Zinc Catalysts Modified by Phenol Ligands. *Chem. Asian J.*, **2010**, *5*, 2027-2035. doi: 10.1002/asia.201000317.
9. Fürstner, A. and Davies, P. W. Alkyne metathesis. *Chem. Commun.*, **2005**, 2307-2320. doi: 10.1039/B419143A.
10. Wilke, G, Cyclooligomerization of Butadiene and Transition Metal π -Complexes. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1963**, *2*, 105-115. doi: 10.1002/anie.196301051.
11. Andes, C.; Harkins, S. B.; Murtuza, S.; Oyler, K.; Sen, A. New Tantalum-Based Catalyst System for the Selective Trimerization of Ethene to 1-Hexene. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*, 7423–7424. doi: 10.1021/ja010762+.

Задача 8 (автор Беклемишев М.К.)

1. а) $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
 б) $4\text{NH}_3 + 6\text{CH}_2\text{O} = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$
 в) $4\text{NH}_4^+ + 6\text{CH}_2\text{O} + 4\text{OH}^- = (\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ (по 1 баллу, всего 3 балла)

2. Подставляя $[\text{H}^+] = 1 \cdot 10^{-8}$ в выражения для первой и второй констант ионизации угольной кислоты, получим: $[\text{HCO}_3^-] / [\text{H}_2\text{CO}_3] = 43$ и $[\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 0.0047$, из чего вытекает, что при рН 8 преобладает гидрокарбонат-ион (1 балл).

3. а) Барий осаждает карбонат-ион: $\text{Ba}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} = \text{BaCO}_3$ (1 балл); можно показать, что при рН 8 карбонат количественно осаждается из ~0.1 М раствора соли Ba^{2+} (0.5 балла).

Часть щелочи реагирует с солью аммония, количество которой эквивалентно количеству поглощенного CO_2 (аммиак затем связывается формальдегидом): $\text{OH}^- + \text{NH}_4^+ = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (0.5 балла).

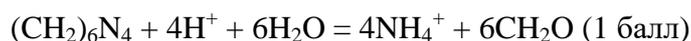
После осаждения карбоната HCl расходуется только на титрование избытка щелочи $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ (1 балл), но не на титрование карбоната. Таким образом, соль бария устраняет побочную реакцию HCl с карбонат-ионом (0.5 балла).

б) Соляная кислота расходовалась бы, во-первых, на титрование избытка щелочи: $\text{H}^+ + \text{OH}^- = \text{H}_2\text{O}$ (0.5 балла) и, во-вторых, на реакцию с карбонатом (с образованием гидрокарбоната, ибо, согласно п. 2, это преобладающая форма в конечной точке титрования): $\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{HCO}_3^-$ (1 балл; всего 2.5 балла за п. 3а, б).

4. а) Разность объемов кислоты и щелочи – 0.20 мл. Поскольку концентрации кислоты и щелочи равны, разность соответствует объему щелочи, затраченному на депротонирование иона аммония. Таким образом, $c(\text{CO}_2) = 0.20 \text{ мл} \cdot 0.5000 \text{ М NaOH} / 5.00 \text{ мл образца} \cdot 2$ (из стехиометрии реакции образования карбоната аммония) = 0.010 М (1 балл).

б) В отсутствие соли бария, как показано выше, протекала бы реакция $\text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-} = \text{HCO}_3^-$, т.е. было бы затрачено дополнительно столько же кислоты, сколько имелось карбоната (0.010 М), следовательно, объем HCl : $0.01 \text{ М} \cdot 5.00 \text{ мл (объем пробы)} / 0.5000 \text{ М (конц-ия HCl)} = 0.10 \text{ мл HCl}$, всего $9.80 + 0.10 = 9.90 \text{ мл HCl}$ (1 балл).

5. а) Происходит гидролиз гексаметилентетрамина – реакция, обратная его образованию, при которой связываются протоны:



б) Ответ 2 (вырос бы, причем сильнее, чем для смеси с рН 4.0), т.к., судя по уравнению реакции, в более кислой среде гидролиз пойдет быстрее (0.5 балла).