

## 11 класс

### № 1

1) Поскольку вещество X нельзя хранить в стеклянной посуде, оно, вероятно, содержит фтор. Учитывая, что вещество является сильным окислителем, подходящими вариантами являются: фториды галогенов, оксофториды галогенов, фториды или оксофториды ксенона, криптона, платиновых металлов в высоких степенях окисления. Различный характер взаимодействия с горячей водой и холодной щелочью позволяет предположить различную устойчивость анионов в кислой и щелочной среде. Данному условию соответствуют в первую очередь соединения, содержащие галогены в положительных степенях окисления.

Рассмотрим возможные варианты:

$2\text{ClF} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HF} + \text{Cl}_2\text{O}$  – получается только 2 продукта.

$\text{BrF}$ ,  $\text{IF}$  – диспропорционируют при н.у.

$5\text{XF}_3 + 9\text{H}_2\text{O} = 3\text{HXO}_3 + \text{X}_2 + 15\text{HF}$  – соотношение отличается от приведенного в задании.

$4\text{ClF}_5 + 8\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $4\text{ClO}_2 + \text{O}_2 + 10\text{HF}$  – не удовлетворяют данному в задании соотношению.

$\text{XF}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{HXO}_3 + 5\text{HF}$  – получается только 2 продукта.

$\text{IF}_7 + 6\text{H}_2\text{O} = \text{H}_5\text{IO}_6 + 7\text{HF}$  – получается только 2 продукта.

$8\text{ClOF} + 4\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $6\text{ClO}_2 + \text{Cl}_2 + 8\text{HF}$  – соотношение отличается от приведенного в задании.

$4\text{ClOF}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $4\text{ClO}_2 + \text{O}_2 + 12\text{HF}$  – соотношение отличается от приведенного в задании.

**$4\text{ClO}_2\text{F} + 2\text{H}_2\text{O}$  (гор.) =  $4\text{ClO}_2 + \text{O}_2 + 4\text{HF}$  – удовлетворяет условию задачи.**

$\text{ClO}_2\text{F} + 2\text{NaOH} = \text{NaClO}_3 + \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$

$4\text{NaClO}_3 + 4\text{H}_2\text{SO}_4$  (конц) =  $4\text{NaHSO}_4 + 4\text{ClO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{NaF} + \text{H}_2\text{SO}_4$  (конц) =  $\text{NaHSO}_4 + \text{HF}$

2) Уравнения реакций:

$\text{ClO}_2\text{F} + \text{BF}_3 = \text{ClO}_2[\text{BF}_4]$

$3\text{ClO}_2\text{F} + \text{AsF}_3 = \text{ClO}_2[\text{AsF}_6] + 2\text{ClO}_2$

3) Метод синтеза  $\text{ClO}_2\text{F}$  из минерального сырья:

$\text{CaF}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{HF}$

$\text{HF} + \text{NaOH} = \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$

$2\text{HF} = \text{H}_2 + \text{F}_2$  (электролиз раствора KF в HF)

$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{Cl}_2 + \text{H}_2$  (электролиз)

$6\text{NaOH} + 3\text{Cl}_2 = 5\text{NaCl} + \text{NaClO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$

$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$

$2\text{NaClO}_3 + \text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{ClO}_2$

$2\text{ClO}_2 + \text{F}_2 = 2\text{ClO}_2\text{F}$

#### Рекомендации к оцениванию:

- |   |           |
|---|-----------|
| 1. Обоснование наличия фтора                        | 0.5 балла |
| 2. Верное определение вещества X                    | 4 балла   |
| 3. Реакция с горячей водой                          | 1 балл    |
| 4. Реакция с холодной щелочью                       | 0.5 балла |
| 5. Реакция соли с концентрированной серной кислотой | 0.5 балла |
| 6. Реакция с фторидом бора                          | 0.5 балла |
| 7. Реакция с фторидом мышьяка                       | 1 балл    |
| 8. Схема синтеза                                    | 2 балла   |

**ИТОГО: 10 баллов**

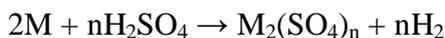
## № 2

Исходя из свойств веществ, указанных в условии, следует, что  $X_2$  – сульфат некоторого металла,  $X_4$  – его гидроксид,  $X_5$  – соответствующий ему оксид, который в результате прокаливания при  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  подвергается внутримолекулярной окислительно-восстановительной реакции. Следовательно, соединениями  $X_1$  и  $X_6$  могут быть: металл, оксид металла (в другой степени окисления, чем в соединении  $X_5$ ), кислород.

Поскольку при растворении  $X_1$  использовалась разбавленная серная кислота, окислителем она может быть только за счет протонов. Тогда газ  $X_3$  – водород:

$$v(H_2) = \frac{pV}{RT} = \frac{1 \cdot 101325 \cdot 240 \cdot 10^{-6}}{8.314 \cdot (20 + 273)} = 0.01 \text{ моль}$$

Определим зависимость молярной массы неизвестного металла от его валентности:



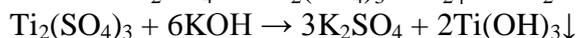
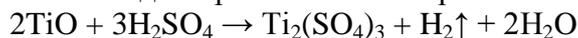
$$\frac{v(M)}{2} = \frac{m(M)}{2M(M)} = \frac{v(H_2)}{n}$$

$$\frac{1.28}{2M(M)} = \frac{0.01}{n}$$

$$M(M) = 64n$$

<b>n</b>	1	2	3
<b>M(M)</b>	64	128	192
<b>M</b>	Cu	-	Ir

Медь и иридий не будут взаимодействовать с разбавленной серной кислотой. Значит, соединение  $X_1$  – оксид металла. Оксиды металлов взаимодействуют с кислотами с образованием соли и воды, выделения газа не происходит, что противоречит условию. Единственное рациональное предположение – оксид металла проявляет восстановительные свойства за счет низкой степени окисления металла. Тогда  $M(M) = 64n$ , где  $n$  – число отданных металлом электронов. Этим значениям молярных масс соответствуют:  $TiO$ ,  $CdO$ ,  $MoO_2$ . Наиболее логичный вариант, что  $X_1$  – оксид титана (II), который очень легко окисляется даже разбавленной серной кислотой:



прокаливание оксида титана (III) при  $1800\text{ }^\circ\text{C}$  ведет к диспропорционированию:



<b>X<sub>1</sub></b>	<b>X<sub>2</sub></b>	<b>X<sub>3</sub></b>	<b>X<sub>4</sub></b>	<b>X<sub>5</sub></b>	<b>X<sub>6</sub></b>
TiO	Ti <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	Ti(OH) <sub>3</sub>	Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>

### Рекомендации к оцениванию:

1. Верные формулы веществ  $X_1 - X_6$  – по 1 баллу 7 баллов  
Обоснование (проверка расчетом) – 1 балл
2. Уравнения реакций – по 0.75 балла 3 балла

**ИТОГО: 10 баллов**

## № 3

Ключом к решению задачи является простое вещество **A**, притягивающееся к магниту. Исходя из этого веществом **A** могут быть железо, кобальт или никель. Также следует обратить внимание, что вещество **B** состоит из лишь из **A** и **D**, причем в чистом виде **D** – это газ, который выделяется при термическом разложении **B**. Вещество **A** при этом образуется в виде мелкодисперсного серого порошка. Все это позволяет предположить, что **B** – это некоторый карбонил. Если этот карбонил реагирует с натрием с выделением газа, то газом вполне может быть CO. В этом случае продукт будет состоять из одинаковых количеств

углерода и кислорода, а также из натрия и **A**. С учетом того, что, согласно правилу Сиджвика, каждый лиганд донирует на центральный атом металла два электрона, можно также предположить, что в образующемся продукте будет как минимум два атома натрия, поскольку они могли бы предоставить два электрона неизвестному атому металла взамен одной утраченной молекулы CO. Поэтому умножим молярную массу натрия на 2 и разделим результат на его массовую долю – получается примерно 214. Вычтем теперь молярную массу двух атомов натрия и затем начнем вычитать по одной молярной массе CO, при этом будут получаться результаты: 140 (тогда формула соли –  $\text{Na}_2[\text{Ce}(\text{CO})]$ ), 112 ( $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{CO})_2]$ ), 84 (Kr – не образует карбонилы), 56 ( $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$ ), 28 (Si – не образует карбонилы). Согласно правилу Сиджвика, стабильным будет лишь  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4]$  (вещество **I**). В этом случае вещество **B** – это  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , **A** – это железо.

При нагревании  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  теряет 14.3% массы, что может быть обусловлено только потерей CO, при этом из 1 моль получающегося продукта **E** можно получить три моль железа. Тогда попробуем найти состав продукта, определив  $n$ :

$$\frac{3M(\text{Fe}(\text{CO})_5) - nM(\text{CO})}{3M(\text{Fe}(\text{CO})_5)} = 0.857$$

или

$$\frac{nM(\text{CO})}{3M(\text{Fe}(\text{CO})_5)} = 0.143$$

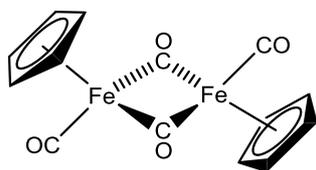
В обоих случаях  $n$  будет равно 3, в таком случае состав получающегося соединения – это  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$  (вещество **E**). Аналогичным образом находится состав **F** –  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .

При реакции с NaOH получается еще одна соль, в которой содержание железа равно 29.1%. Можно предположить, что, помимо железа, эта соль содержит натрий, а также эквивалентные количества углерода и кислорода. Найдем молярную массу соли, приняв, что 1 моль соли содержит 1 моль железа, – для этого поделим молярную массу железа на 0.291 – получим примерно 192. Из этого числа можно вычесть молярную массу железа и 4 молярных массы CO – при этом получим 24, что говорит о том, что, помимо натрия, соль также содержит гидридный лиганд, и ее состав –  $\text{Na}[\text{HFe}(\text{CO})_4]$  (вещество **G**).

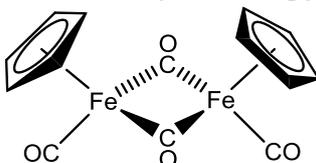
$\text{Fe}(\text{CO})_5$  может реагировать с хлором, при этом будет выделяться эквивалентный объем CO. Железо таким образом окисляется до степени окисления +2, что можно проверить, вычислив количества карбонила железа и хлора – они равны 0.189 моль. Образующееся при этом вещество –  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2$ .

$\text{Fe}(\text{CO})_5$  также может реагировать с циклопентадиеном. От циклопентадиена нужно оторвать катион водорода, чтобы его структура стало ароматичной, катион водорода при этом окисляет железо, и получается молекулярный водород. Образующийся циклопентадиенильный лиганд при этом должен заместить CO, поскольку в  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  координация максимальная. Таким образом, в получающемся продукте к атомам железа координированы пентадиенильные и, возможно, карбонильные лиганды.

Масса углерода, которая содержится в 100 г **H**, равна 47.5 г (3.96 моль), водорода – 2.85 г (2.85 моль). Каждый атом водорода соединен с одним атомом углерода, поэтому количество углерода из карбонильных лигандов равно 1.11 моль. Значит, количество кислорода тоже равно 1.11 моль (17.8 г). Тогда масса железа равна 31.85, а массовая доля железа равна 31.85%. Примем, что **H** содержит один атом железа – тогда молярная масса вещества равна примерно 176. Вычитая из 176 массу железа, получим число 120, что соответствует двум карбонильным и одному циклопентадиенильному лиганду. То есть самый простой состав вещества – это  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2$ . Для такого вещества не удастся изобразить *цис*- и *транс*-изомеры, поэтому попробуем умножить все индексы на 2, получим  $\text{Fe}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4$ . Одна из наиболее стабильных конфигураций для металлоцентров в комплексных соединениях – это тетраэдр, поэтому попробуем изобразить формулу для **H** в предположении, что два карбонильных лиганда будут мостиковыми:



Тогда *цис*-изомеру будет соответствовать следующая структурная формула:



Зашифрованные в задаче вещества:

A	B	D	E	F	G	H	I
Fe	Fe(CO) <sub>5</sub>	CO	Fe <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>	Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub>	Na[HFe(CO) <sub>4</sub> ]	Fe <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> [Fe(CO) <sub>4</sub> ]

Уравнения реакций:

- $\text{Fe}(\text{CO})_5 + 2\text{Na} \rightarrow \text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4] + \text{CO}\uparrow$
- $3\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Fe}_3(\text{CO})_{12} + 3\text{CO}\uparrow$
- $2\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{CO})_9 + \text{CO}\uparrow$
- $\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Fe}(\text{CO})_4\text{Cl}_2 + \text{CO}\uparrow$
- $\text{Fe}(\text{CO})_5 \rightarrow \text{Fe} + 5\text{CO}\uparrow$
- $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12} \rightarrow 3\text{Fe} + 12\text{CO}\uparrow$
- $\text{Fe}_2(\text{CO})_9 \rightarrow 2\text{Fe} + 9\text{CO}\uparrow$
- $2\text{Fe}(\text{CO})_5 + \text{C}_5\text{H}_6 \rightarrow \text{Fe}_2(\text{C}_5\text{H}_5)_2(\text{CO})_4 + \text{H}_2\uparrow + 6\text{CO}\uparrow$

**Рекомендации к оцениванию:**

- За каждое верно расшифрованное вещество – по 0.5 балла 4 балла
- Уравнения реакций – по 0.5 балла (если не уравнено – по 0.25 балла) 4 балла
- Структурные формулы для *цис*- и *транс*-изомеров H – по 1 баллу 2 балла

**ИТОГО: 10 баллов**

#### № 4

1) Gly – глицин, Ala – аланин, Phe – фенилаланин, Lys – лизин, Ser – серин, Tyr – тирозин, Arg – аргинин.

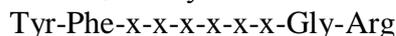
Аминокислоты можно получить замещением водорода в альфа-положении карбоновой кислоты на галоген (P + Br<sub>2</sub>) и дальнейшим замещением галогена на амино-группу действием аммиака.

2) Структуры дипептидов:

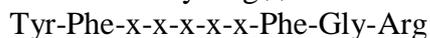
Gly-Arg	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\   \quad    \quad   \quad   \quad    \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \quad \quad   \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{NH} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{C}=\text{NH} \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Ser-Lys	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\   \quad    \quad   \quad   \quad    \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_2 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{OH} \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Gly-Phe	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\   \quad    \quad   \quad   \quad    \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \quad \quad   \\ \text{H} \quad \quad \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \text{Ph} \end{array}$	Phe-Ala	$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \quad \text{H} \quad \text{O} \\   \quad    \quad   \quad   \quad    \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{CH}_2 \quad \quad \text{CH}_3 \\   \quad \quad \quad   \\ \text{Ph} \end{array}$

Gly-Ser	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{H} & \text{O} \\   &    &   &   &    \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   & & &   & \\ \text{H} & & & \text{CH}_2 & \\ & & &   & \\ & & & \text{OH} & \end{array}$	Phe-Gly	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{H} & \text{O} \\   &    &   &   &    \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   & & &   & \\ \text{CH}_2 & & & \text{H} & \\   & & & & \\ \text{Ph} & & & & \end{array}$
Lys-Gly	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{H} & \text{O} \\   &    &   &   &    \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   & & &   & \\ \text{CH}_2 & & & \text{H} & \\   & & & & \\ \text{CH}_2 & & & & \\   & & & & \\ \text{CH}_2 & & & & \\   & & & & \\ \text{CH}_2 & & & & \\   & & & & \\ \text{NH}_2 & & & & \end{array}$	Tyr-Phe	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{H} & \text{O} \\   &    &   &   &    \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   & & &   & \\ \text{CH}_2 & & & \text{CH}_2 & \\   & & &   & \\ \text{C}_6\text{H}_4 & & & \text{Ph} & \\   & & & & \\ \text{OH} & & & & \end{array}$
Ala-Gly	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{O} & \text{H} & \text{H} & \text{O} \\   &    &   &   &    \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\   & & &   & \\ \text{CH}_3 & & & \text{H} & \end{array}$		

3) Находим аминокислоты, встречающиеся в дипептидах по одному разу, и начинаем достраивать цепочку от них:



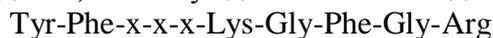
Учитывая, что аргинин встречается в цепочке только один раз, то найденный трипептидный фрагмент Phe-Gly-Arg должен находиться на правом краю цепочки:



Далее находим место дипептида Gly-Phe, в данном случае оно единственно возможное:



Далее справа может идти либо аланин, либо лизин. В первом случае цепочку дипептида не сходится, поэтому единственный подходящий вариант – лизин:



Далее, учитывая структуры дипептидов Ser-Lys, Gly-Ser, Ala-Gly, Phe-Ala, цепочка неизвестного декапептида выстраивается автоматически:



4) Резистентность к антибиотикам – приобретенная устойчивость бактерий к действию природных и синтетических антибиотиков, возникшая вследствие их неправильного использования (злоупотребление, использование в сельском хозяйстве, неверное следование плану лечения и пр.)

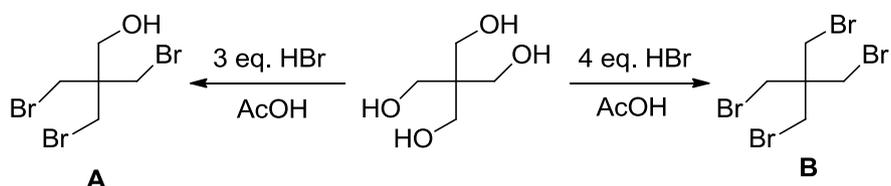
#### Рекомендации к оцениванию:

- Верное соответствие буквенных обозначений аминокислот – по 0.1 балла  
0.7 балла
- Верная формула любого дипептида  
1.3 балла
- Верное определение структуры декапептида  
6 баллов  
(при верной логике, но не доведенном до конца решения выставляется частичный балл, пропорциональный степени выполнения)
- Описание резистентности  
1 балл

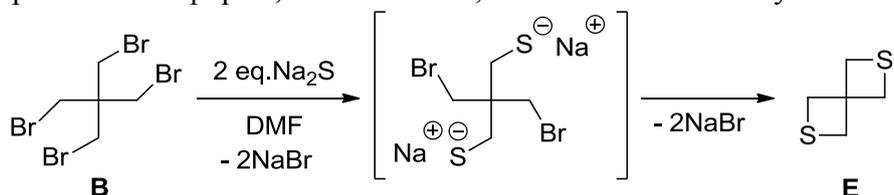
**ИТОГО: 10 баллов**

#### № 5

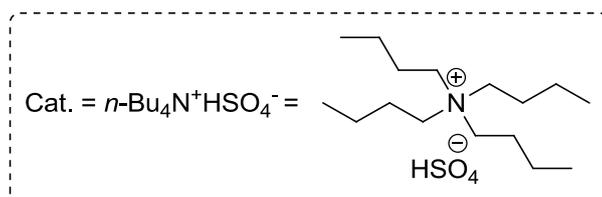
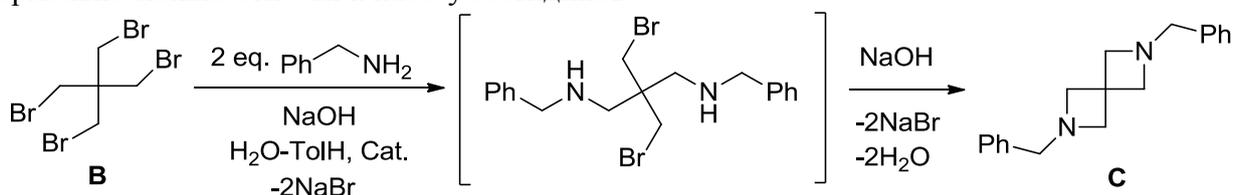
Первые два продукта реакции пентаэритрита с HBr в уксусе являются продуктами бромирования с разной степенью замещения в зависимости от концентрации брома в исходной бромлирующей смеси.



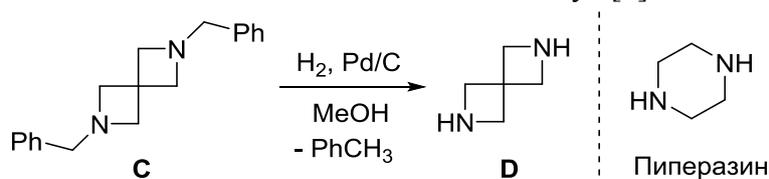
Взаимодействие тетрабромида **B** с  $\text{Na}_2\text{S}$  в диметилформамиде является реакцией внутримолекулярного нуклеофильного замещения галогена на халькоген по типу  $\text{S}_{\text{n}}2$ , однако реакция не останавливается на стадии образования дитиола. Вследствие высокой нуклеофильности атома серы промежуточный продукт внутримолекулярно превращается далее по механизму  $\text{S}_{\text{n}}2$  с образованием конечного спироцикла **E**, который является циклическим простым тиозфиром, а если точнее, то относится к классу тиетанов.



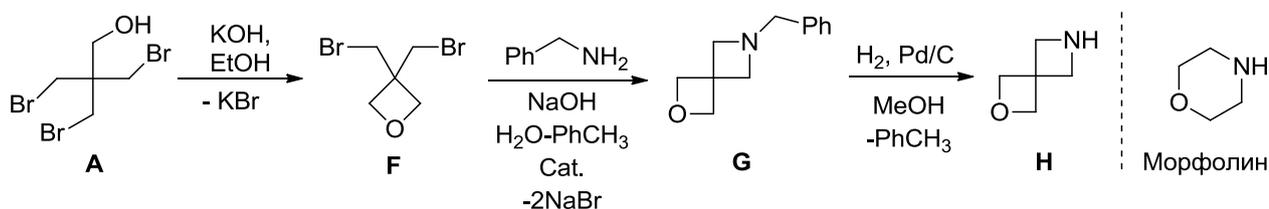
В свою очередь взаимодействие тетрабромида **B** с двумя эквивалентами бензиламина протекает также по механизму  $\text{S}_{\text{n}}2$ , однако для этой реакции необходимо использование основания и катализатора межфазного переноса (представителям этого ряда реагентов являются алкиламмонийные соли), который позволяет проводить реакцию в смеси несмешивающихся растворителей, в данном случае это толуол-вода, для оптимального растворения, смешивания и взаимодействия реагентов. Полученный третичный спироамин **C** формально можно отнести к классу азетицинов.



Финальной стадией на пути к желаемому продукту является реакция гидрогенолиза, формального гидрирования, которая является универсальным методом удаления бензильного фрагмента (образуется толуол) с различных функциональных групп, в частности с аминов. Полученный вторичный спироциклический диамин **D** является биоизостером пиперазина, так как имеет похожее строение (расположение и равнозначность функциональных групп), однако обладает другими физико-химическими свойствами, что находит активное применение в дизайне новых биологически активных молекул [1].



Для трибромида **A** реализуется сходная последовательность превращений, включающая преобразование **A** в **F** (внутримолекулярное  $\text{S}_{\text{n}}2$ ), **F** в **G** ( $\text{S}_{\text{n}}2$  + внутримолекулярное  $\text{S}_{\text{n}}2$ ) и гидрогенолиз **G** на финальной стадии, приводящий к спироциклу **H**, который является биоизостером морфолина [2,3].



Источники:

- 1) *J. Med. Chem.* **2020**, 63, 13, 6876–6897
- 2) *J. Med. Chem.* **2016**, 59, 6, 2497–2511
- 3) *Org. Process Res. Dev.* **2016**, 20, 675–682

**Рекомендации к оцениванию:**

Верные структурные формулы **A – H** – по 1 баллу

8 баллов

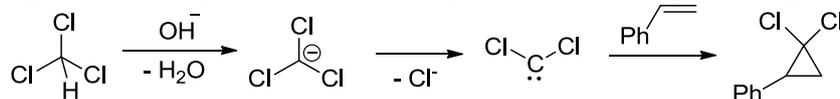
Предложены биоизомеры – по 1 баллу

2 балла

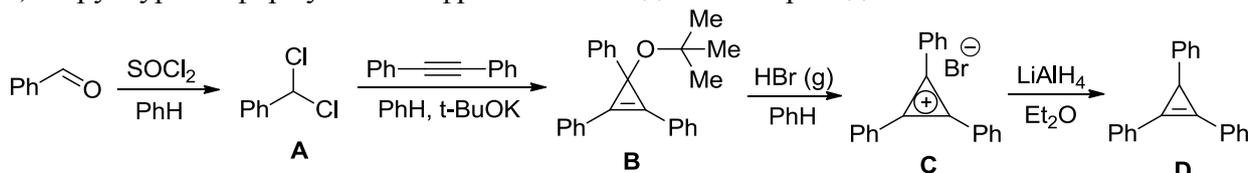
**ИТОГО: 10 баллов**

**№ 6**

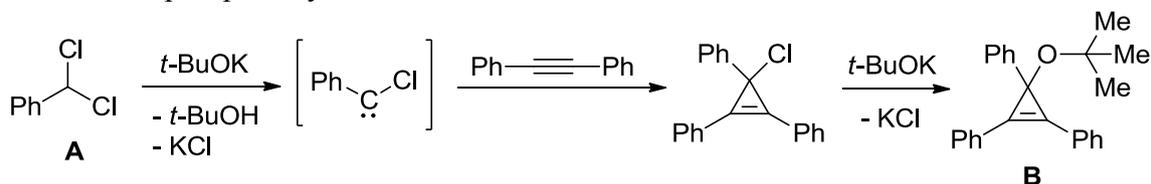
1) Механизм образования дихлоркарбена включает отрыв протон от хлороформа под действием концентрированной щелочи, а затем отщепление хлорид-аниона. Атом углерода в карбенах является двухвалентным, и поэтому они являются крайне реакционноспособными. Для карбенов характерны реакции (2+1)-циклоприсоединения, в результате которых атом углерода образует две недостающие связи и становится четырехвалентным. Продуктом реакции дихлоркарбена со стиролом является 1-фенил-2,2-дихлорциклопропан:



2) Структурные формулы зашифрованных соединений приведены на схеме:



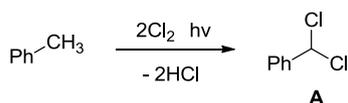
Распишем более подробно механизм образования соединения **B**. На этой стадии происходит промежуточное образование фенилхлоркарбена по механизму, аналогичному образованию дихлоркарбена. Далее происходит реакция (2+1)-циклоприсоединения с дифенилацетиленом и замещение хлора *трет*-бутилат-анионом:



Соединение **C** образуется путем замещения *трет*-бутоксильного фрагмента на бром. Далее происходит восстановление бромид, конечный продукт **D** в схеме – 1,2,3-трифенилциклопропен. Соединение **C**, в отличие от **B** и **D**, является солеобразным, так как по сравнению с *трет*-бутилатом и гидрид-анионом бромид-анион является хорошей уходящей группой и слабым нуклеофилом.

3) Ответы на дополнительные вопросы.

Соединение **A** можно получить хлорированием толуола на свету с использованием двух эквивалентов хлора:



Устойчивость катиона в С объясняется тем, что циклопропенильный катион – это одна из небензоидных ароматических систем (содержит два  $\pi$ -электрона, что удовлетворяет правилу Хюккеля), а ароматические системы отличаются повышенной устойчивостью. Наличие трех фенильных заместителей, способных участвовать в делокализации положительного заряда, дополнительно стабилизирует катион.

**Рекомендации к оцениванию:**

- |   |         |
|---|---------|
| 1. Механизм образования дихлоркарбена               | 1 балл  |
| 2. Верный продукт реакции дихлоркарбена со стиролом | 1 балла |
| 3. Верные структуры А и D – по 1 баллу              | 2 балла |
| 4. Верные структуры В и С – по 2 балла              | 4 балла |
| 5. Получение А из толуола                           | 1 балл  |
| 6. Объяснение устойчивости катиона в С              | 1 балла |

**ИТОГО: 10 баллов**

**№ 7**

1. Реакция гидрирования этилена:  $C_2H_4 + H_2 \xrightarrow{Pt} C_2H_6$

Так как скорость реакции пропорциональна количеству каталитических центров, занятых молекулами газа, то:  $r = k\theta_{\text{этилена}}\theta_{\text{водорода}}$

Так как доля каталитических центров, занятых определённым типом газа, остаётся постоянной и задаётся равновесием адсорбции, то можно записать следующее:

$$\theta_{\text{этилена}} = \frac{K_{\text{этилена}}p_{\text{этилена}}}{1 + K_{\text{этилена}}p_{\text{этилена}} + K_{\text{водорода}}p_{\text{водорода}}}$$

$$\theta_{\text{водорода}} = \frac{K_{\text{водорода}}p_{\text{водорода}}}{1 + K_{\text{этилена}}p_{\text{этилена}} + K_{\text{водорода}}p_{\text{водорода}}}$$

$$r = \frac{kK_{\text{этилена}}K_{\text{водорода}}p_{\text{этилена}}p_{\text{водорода}}}{(1 + K_{\text{этилена}}p_{\text{этилена}} + K_{\text{водорода}}p_{\text{водорода}})^2}$$

2. Отвечая на вопрос о максимальной скорости, можно рассуждать двояко: искать максимальную скорость реакции вообще или при фиксированном постоянном давлении одного из газов (водорода или этилена).

I. Рассмотрим первый вариант рассуждений. Обратимся к выражению для скорости реакции, записанному через доли каталитических центров:

$$r = k\theta_{\text{этилена}}\theta_{\text{водорода}}$$

Скорость максимальна, когда максимально произведение  $\theta_{\text{этилена}}\theta_{\text{водорода}}$ .

В то же время:  $\theta_{\text{этилена}} + \theta_{\text{водорода}} = 1$ . Если бы  $\theta_{\text{этилена}} + \theta_{\text{водорода}} < 1$ , то это означало бы, что есть свободные каталитические центры. В таком случае можно повысить давление какого-либо из газов и адсорбировать дополнительное количество молекул на эти незанятые центры.

$$r = k\theta_{\text{этилена}}(1 - \theta_{\text{этилена}}) = -k\theta_{\text{этилена}}^2 + k\theta_{\text{этилена}}$$

В координатах  $r - \theta_{\text{этилена}}$  функция представляет собой параболу с максимумом при:

$$\theta_{\text{этилена}} = \frac{1}{2}; \theta_{\text{водорода}} = 1 - \theta_{\text{этилена}} = \frac{1}{2}$$

Максимальная скорость реакции равна:

$$r_{\text{max}} = k \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{2} = \frac{k}{4}$$

Найдём давления газов, при которых достигается максимальная скорость:

$$\begin{cases} \frac{K_{\text{этилена}} p_{\text{этилена}}}{1 + K_{\text{этилена}} p_{\text{этилена}} + K_{\text{водорода}} p_{\text{водорода}}} = \frac{1}{2} \\ \frac{K_{\text{водорода}} p_{\text{водорода}}}{1 + K_{\text{этилена}} p_{\text{этилена}} + K_{\text{водорода}} p_{\text{водорода}}} = \frac{1}{2} \end{cases}$$

Введём обозначения:  $x = K_{\text{водорода}} p_{\text{водорода}}$ ;  $y = K_{\text{этилена}} p_{\text{этилена}}$ :

$$\begin{cases} \frac{x}{1 + x + y} = \frac{1}{2} \\ \frac{y}{1 + x + y} = \frac{1}{2} \end{cases} \Rightarrow y = x \Rightarrow \frac{x}{1 + 2x} = \frac{1}{2}$$

Такое равенство выполняется лишь при  $x \rightarrow +\infty$ .

$$y = x \Rightarrow K_{\text{водорода}} p_{\text{водорода}} = K_{\text{этилена}} p_{\text{этилена}} \\ \frac{p_{\text{водорода}}}{p_{\text{этилена}}} = \frac{K_{\text{этилена}}}{K_{\text{водорода}}}$$

То есть максимальная скорость достигается при бесконечно больших давлениях газов, причём, отношение давлений должно быть равно обратному отношению констант адсорбции.

**II.** Рассмотрим второй вариант рассуждений, когда давление одного из компонентов (например, этилена) фиксировано.

Для нахождения точки максимума возьмём первую производную  $r$  по  $p_{\text{водорода}}$ . Для удобства записи введём следующие обозначения:

$$a = k K_{\text{этилена}} K_{\text{водорода}} p_{\text{этилена}}; \quad b = 1 + K_{\text{этилена}} p_{\text{этилена}}; \quad c = K_{\text{водорода}}; \quad p = p_{\text{водорода}}.$$

Тогда получим:

$$\frac{dr}{dp} = \frac{d}{dp} \left( \frac{ap}{(b + cp)^2} \right) = \frac{a((b + cp)^2 - 2(b + cp)cp)}{(b + cp)^4} = \frac{a(b + cp - 2cp)}{(b + cp)^3} = \frac{a(b - cp)}{(b + cp)^3}$$

В точке максимума производная равна нулю:

$$\frac{dr}{dp} = 0 \Rightarrow b - cp = 0$$

Вернёмся к замене:

$$p = p_{\text{водорода}} = \frac{b}{c} = \frac{1 + K_{\text{этилена}} p_{\text{этилена}}}{K_{\text{водорода}}}$$

А скорость при этом равна:

$$r_{\text{max}} = \frac{k K_{\text{этилена}} p_{\text{этилена}}}{4(1 + K_{\text{этилена}} p_{\text{этилена}})}$$

При давлении водорода, соответствующему максимальной скорости реакции, ровно половина каталитических центров занята молекулами водорода:

$$\theta_{\text{водорода}} = \frac{K_{\text{водорода}} \left( \frac{1 + K_{\text{этилена}} p_{\text{этилена}}}{K_{\text{водорода}}} \right)}{1 + K_{\text{этилена}} p_{\text{этилена}} + 1 + K_{\text{этилена}} p_{\text{этилена}}} = \frac{1}{2}$$

$$\theta_{\text{этилена}} = \frac{K_{\text{этилена}} p_{\text{этилена}}}{1 + K_{\text{этилена}} p_{\text{этилена}} + 1 + K_{\text{этилена}} p_{\text{этилена}}} = \frac{K_{\text{этилена}} p_{\text{этилена}}}{2(1 + K_{\text{этилена}} p_{\text{этилена}})}$$

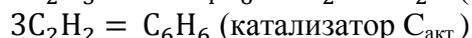
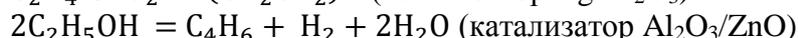
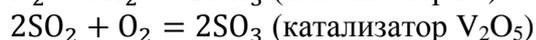
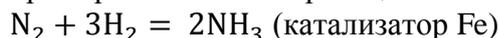
**3.** Объясним качественно наличие максимума скорости.

**I.** В первом варианте решения скорость максимальна, когда соотношение адсорбированных молекул ( $\theta_{\text{водорода}} : \theta_{\text{этилена}}$ ) равно стехиометрическому (1:1). В случае, если давление водорода меньше оптимального, тогда большая часть каталитических центров занята молекулами этилена, не для каждой из которых находится пара в виде молекулы

водорода. В обратном случае, когда давление водорода больше оптимального, большая часть центров занята молекулами водорода, для которых не находится молекул этилена, необходимых для реакции.

**II.** Во втором варианте решения (если считать давление одного из компонентов фиксированным) в точке максимума не выполняется стехиометрическое соотношение между этиленом и водородом, адсорбированными на катализаторе, часть каталитических центров остаётся свободными. Если увеличивать давление водорода, то свободные центры будут адсорбировать водород, но будет десорбироваться этилен, что приведёт к понижению скорости реакции. Если же давление водорода уменьшить, то часть водорода десорбируется, дополнительное количество этилена адсорбируется, соотношение молекул на поверхности катализатора станет ближе к стехиометрическому, но их суммарное количество упадёт. Меньшее число пар молекул сможет вступать в реакцию в единицу времени, скорость реакции уменьшится.

**4.** Примеры возможных реакций:



**Рекомендации к оцениванию:**

В пунктах 2-5 засчитываются оба варианта решения

- |  |         |
|--|---------|
| 1. Записано выражение для скорости реакции   | 2 балла |
| 2. Выражена максимальная скорость  | 2 балла |
| 3. Определено давление водорода при максимальной скорости  | 2 балла |
| 4. Определены доли центров, занятых водородом и этиленом — по 0.5 балла<br>без расчётов — 0 баллов     | 1 балл  |
| 5. Приведено качественное объяснение наличия максимума скорости  | 1 балл  |
| 6. Приведены 5 реакций с указанием катализатора — по 0.4 балла<br>без указания катализатора — 0.1 балл | 2 балла |

**ИТОГО: 10 баллов**